

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

Frederico Orlandini Keller

**OBTENÇÃO DE ÍMÃS DE Nd-Fe-B SINTERIZADOS A
PARTIR DE PÓS PROCESSADOS VIA HDDR**

Florianópolis

2017

Frederico Orlandini Keller

**OBTENÇÃO DE ÍMÃS DE Nd-Fe-B SINTERIZADOS A
PARTIR DE PÓS PROCESSADOS VIA HDDR**

Dissertação submetida ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência e En-
genharia de Materiais para a obtenção
do Grau de Mestre.

Orientador

Universidade Federal de Santa Cata-
rina: Prof. Dr. Paulo A. P. Wendhau-
sen

Coorientador

Universidade Federal de Santa Cata-
rina: Prof. Dr. Leonardo Ulian Lopes

Florianópolis

2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Keller, Frederico Orlandini

Obtenção de ímãs de Nd-Fe-B sinterizados a partir
de pós processados via HDDR / Frederico Orlandini
Keller ; orientador, Paulo Antônio Pereira
Wendhausen, coorientador, Leonardo Ulian Lopes,
2017.

109 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais,
Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Nd-Fe
B. 3. Microestrutura. 4. Coercividade. I.
Wendhausen, Paulo Antônio Pereira. II. Lopes,
Leonardo Ulian. III. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais. IV. Título.

Frederico Orlandini Keller

Obtenção de ímãs de Nd-Fe-B sinterizados a partir de pós processados via HDDR

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de "Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais", e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMat).

Florianópolis, 11 de setembro de 2017.

Prof. Dr. Guilherme Barra
Coordenador, PGMat - UFSC

Prof. Dr. Paulo A. P. Wendhausen
Orientador/Presidente, Depto. Eng. Mecânica - UFSC

Prof. Dr. Leonardo Ulian Lopes
Coorientador, Depto. Engenharias - UFSC/Campus
Blumenau

Banca examinadora:

Dr. Daniel Rodrigues
Membro Externo - BRATS

Prof. Dr. Carlos Henrique Ahrens
Membro - Depto. Eng. Mecânica - UFSC

Prof. Dr. Orestes Estevam Alarcon
Membro - Depto. Eng. Mecânica - UFSC

À minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu orientador Prof. Dr. Paulo A. P. Wendhausen, por todas as oportunidades e experiências que me proporcionou durante o mestrado, bem como pelos encaminhamentos futuros.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Leonardo U. Lopes, por toda dedicação, ricas discussões e auxílio na interpretação de dados e realização deste trabalho.

À toda equipe do MAGMA: graduandos, mestrandos, doutorandos, pós-doutorandos que estavam presentes no dia a dia contribuindo para a realização deste trabalho, seja de forma técnica, seja de forma descontraída (primordial para o bem estar).

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) desta universidade pelo suporte na caracterização microestrutural das amostras, em especial ao Américo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de mestrado.

À minha esposa Cíntia, por me aturar, apoiar e incentivar em todos os momentos.

À minha filha Sophie, me trazendo constante felicidade e serenidade.

Aos meus pais, Ana Virginia Orlandini Keller e Nilton Frederico Keller, meus irmãos Bruno Orlandini Keller e Eduardo Orlandini Keller. Em todo o caminho que percorri para chegar até aqui existe um pouco de vocês!

Muito Obrigado!

That's one small step for a man, one giant
leap for mankind.

(Neil Armstrong, 1969)

RESUMO

A fabricação de ímãs sinterizados à base de Nd-Fe-B com elevada coercividade é associada à adição de terras raras escassas, como o disprósio (Dy). O estímulo para a redução do Dy, que impacta de maneira significativa no custo de fabricação destes ímãs, fomentou a busca de alternativas para aumento da coercividade, como a redução no tamanho de grão da fase principal, Nd₂Fe₁₄B. Entretanto, apenas técnicas especiais, como moagem por jatos opostos em atmosfera de hélio (He) ou compactação e deformação a quente, são capazes de produzir ímãs densos altamente coercivos com microestrutura refinada. Este trabalho explora a viabilidade da rota convencional de preparação de ímãs de Nd-Fe-B, utilizando pós nanocristalinos para a obtenção de ímãs densos com microestrutura refinada. Partindo dessa premissa, pós micrométricos à base de Nd-Fe-B, com grãos refinados pela rota HDDR (Hidrogenação - Desproporção - Dessorção - Recombinação), foram obtidos por sinterização em baixa temperatura assistida por fase líquida. A rota de refino de grão HDDR foi realizada em uma liga livre de Dy, mas com elevado teor de Nd, a fim de se obter excesso de fase rica em Nd, responsável pela geração da fase líquida em temperaturas superiores a 610 °C. O pó HDDR apresentou $J_r = 0,51$ T, $H_{cj} = 853$ kA/m e $(BH)_{max} = 32$ kJ/m³. A partir deste pó, foi aplicado o processo convencional de preparação de ímãs de Nd-Fe-B: moagem, compactação e sinterização. Este último foi realizado em temperaturas logo acima da temperatura de fusão da fase rica em Nd: 660, 710 e 810 °C; por períodos de tempo variando de 30 a 360 minutos. Obteve-se ímãs isotrópicos completamente densificados quando processados a 810 °C por um período de 360 min, exibindo $J_r = 0,50$ T, $H_{cj} = 835$ kA/m, $(BH)_{max} = 43$ kJ/m³ e tamanho de grão de 1 a 3 μm. Amostras processadas a 710 °C por 120 minutos apresentaram valores de coercividade de 1081 kA/m, representando um aumento de 27% em relação ao pó inicial. Contudo, atingiu-se um grau de densificação de apenas 84%. Este efeito de aumento da coercividade é atribuído à distribuição da fase rica em Nd na microestrutura, fenômeno evidenciado através de análise microestrutural. Adicionalmente, verificou-se o potencial de se obter ímãs anisotrópicos utilizando os parâmetros de sinterização (810 °C por 360 min) que resultaram na máxima densificação. Para tal, aplicou-se um campo magnético no pó previamente à etapa de compactação, obtendo-se após a sinterização ímãs completamente densificados, exibindo $J_r =$

0,68 T, o que indica que a amostra possui 67% de grau de alinhamento, $H_{cj} = 723$ kA/m e $(BH)_{max} = 85$ kJ/m³.

Palavras-chave: Coercividade. Nd-Fe-B. Microestrutura.

ABSTRACT

The production of high-coercivity sintered Nd-Fe-B magnets was always related to scarce rare-earth elements, such as dysprosium (Dy). The motivation to reduce the use of these scarce elements, which significantly impacts on the magnet cost, promoted the research for alternative methods to increase coercivity, *e.g.* the grain size reduction of the Nd₂Fe₁₄B phase. However, only specialized techniques, such as He jet-milling or hot compaction and deformation, are capable to produce high-coercivity fully-dense fine-grained magnets. This work explores the technical feasibility of the conventional Nd-Fe-B preparation route, using nanocrystalline powders to obtain fully-dense fine-grained magnets. To meet this objective, micrometric Nd-Fe-B powders with nanocrystalline microstructure obtained via HDDR (Hydrogenation - Disproportionation - Desorption - Recombination) were consolidated by low temperature sintering aided by liquid-phase. HDDR route was carried out in a Dy-free alloy with increased amount of Nd for an excess Nd-rich phase, responsible for the formation of the liquid phase during sintering. The HDDR powder exhibited $J_r = 0,51$ T, $H_{cj} = 853$ kA/m and $(BH)_{max} = 43$ kJ/m³. Thereafter, the application of conventional Nd-Fe-B preparation route (milling, pressing and sintering) was performed on the HDDR powder. Sintering was carried out at temperatures slightly above the melting point of Nd-rich phase: 660, 710 and 810 °C; for distinct periods ranging from 30 to 360 min. Fully dense isotropic samples were obtained when sintering at 810 °C for 360 min, exhibiting $J_r = 0,50$ T, $H_{cj} = 835$ kA/m, $(BH)_{max} = 43$ kJ/m³ and grain size of 1 to 3 μ m. Samples processed at 710 °C for 120 min reached a coercivity of 1081 kA/m, which represents an increase of 27% in coercivity when compared to the initial powder. However, the densification degree reached only 84%. The increase in coercivity was attributed to the Nd-rich phase distribution, phenomenon investigated by microstructural evaluation. In addition, it was verified the possibility to produce anisotropic magnets using the processing parameters (810 °C for 360 min) which resulted in maximum densification. For this purpose, a magnetic field was applied prior to the compaction step, resulting after sintering in fully-dense magnets showing $J_r = 0,68$ T, which represents an alignment degree of 67%, $H_{cj} = 723$ kA/m and $(BH)_{max} = 85$ kJ/m³.

Keywords: Coercivity. Nd-Fe-B. Microstructure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação dos momentos magnéticos atômicos em um material apresentando comportamento ferromagnético.	31
Figura 2	Magnetização do material em função do campo externo H	33
Figura 3	Magnetização em monocristais de Fe, Ni e Co. O campo necessário para saturar o material varia de acordo com a direção cristalográfica do cristal.	34
Figura 4	Representação esquemática da subdivisão dos domínios magnéticos para redução da energia magnetostática.	35
Figura 5	Representação esquemática da transição gradual da magnetização ao longo de uma parede de domínio.	35
Figura 6	Imagem de microscopia óptica mostrando grãos contendo múltiplos domínios magnéticos (a). Imagem de microscopia de força magnética mostrando múltiplos grãos compondo um domínio magnético (b).	36
Figura 7	Curvas JxH e BxH de histerese magnética.	37
Figura 8	Segundo quadrante da curva de histerese magnética.	38
Figura 9	Histórico do desenvolvimento de diferentes tipos de ímãs em função dos valores de BH_{max}	43
Figura 10	Estrutura cristalina da fase $Nd_2Fe_{14}B$ e as posições dos respectivos átomos na rede.	44
Figura 11	Imagem da microestrutura de um ímã de Nd-Fe-B obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no modo de elétrons retroespalhados. As regiões cinza escuras são referentes à fase $Nd_2Fe_{14}B$. As regiões mais claras são correspondentes à fase rica em Nd.	45
Figura 12	Coercividade, produto de energia máximo, aplicação e temperatura de operação, teor de Dy nos ímãs de Nd-Fe-B.	46
Figura 13	Coercividade x tamanho de grão de ímãs sinterizados, HDDR, solidificação rápida e filmes finos.	47
Figura 14	Coercividade x tamanho de grão de ímãs sinterizados, HDDR, solidificação rápida e filmes finos.	48
Figura 15	Diagrama relacionando microestrutura e rotas de fabricação de ímãs de Nd-Fe-B.	50
Figura 16	Fluxo da produção de ímãs de Nd-Fe-B sinterizados	51

Figura 17 Representação esquemática do processo de decrepitação por Hidrogênio.	52
Figura 18 Cavidade do molde preenchida pelo pó monocristalino sem campo externo aplicado (a) e com campo externo aplicado (b).	52
Figura 19 Representação esquemática das mudanças microestruturais durante várias fases do processo HDDR. Estado inicial (a), parcialmente desproporcionado (b), completamente desproporcionado (c), parcialmente recombinado (d) e completamente recombinado (e).	55
Figura 20 Imagem obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados de um ímã sinterizado (a), pó HDDR (b), e fita obtida por solidificação rápida (c). Imagens de TEM de alta resolução dos contornos de grãos (d – f) e os perfis de concentração de elementos químicos nos contornos de grão obtidos pela técnica de sonda atômica tridimensional (3DAP) dos respectivos ímãs (g – i).....	56
Figura 21 Representação esquemática dos estágios de sinterização: primeiro estágio (a), estágio intermediário (b) e estágio final (c)...	59
Figura 22 Representação esquemática da dependência da temperatura de sinterização na densificação de um compactado de pó fino (1-10 μm) e pó grosseiro (50 a 200 μm).....	60
Figura 23 Representação esquemática da densificação em função do tempo para diferentes temperaturas de sinterização.	61
Figura 24 Representação esquemática dos estágios da sinterização por fase líquida no modelo clássico.....	63
Figura 25 Representação esquemática do preenchimento de poros durante o crescimento de grão: (a) antes do crescimento, (b) no momento crítico para o preenchimento e (c) fluxo de líquido para dentro do poro após o momento crítico. P é o raio do poro enquanto que ρ é o raio da superfície curva formada pelo líquido ($\rho_1 > \rho_2 > \rho_2'$).....	64
Figura 26 Fragmento de lingote à base de Nd-Fe-B.	66
Figura 27 Forno tubular utilizado para processamento de decrepitação por hidrogênio e HDDR.	67
Figura 28 Representação esquemática do processo HDDR realizado.....	68
Figura 29 Representação da vista superior de uma amostra cilíndrica, mostrando a disposição das três medidas realizadas para obtenção da altura e diâmetro médio.....	71

Figura 30 Curva obtida através da análise de DSC para os ciclos de aquecimento e resfriamento da liga $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{60}\text{Co}_8\text{B}_{12}$ % at.	73
Figura 31 Segundo quadrante da curva de histerese do pó HDDR.	75
Figura 32 Imagem obtida por MEV de uma partícula de pó HDDR.	76
Figura 33 Valores médios de densidade em função do tempo para cada ciclo de sinterização.	78
Figura 34 Imagem de MEV da superfície de fratura de amostras sinterizadas em 660 °C, 710 °C e 810 °C por 30 e 360 minutos. ...	80
Figura 35 Imagem de MEV da superfície de fratura de amostras sinterizadas em 660 e 810 °C por 30 minutos.	81
Figura 36 Imagem de MEV no modo de elétrons retroespalhados da superfície polida de amostra sinterizada a 810 °C por 30 minutos.	82
Figura 37 Imagem de MEV no modo de elétrons retroespalhados da superfície polida de amostra sinterizada a 810 °C por 120 minutos.	83
Figura 38 Imagem de MEV no modo de elétrons retroespalhados da superfície polida de amostra sinterizada a 810 °C por 240 minutos.	84
Figura 39 Imagem de MEV no modo de elétrons retroespalhados da superfície polida de amostra sinterizada a 810 °C por 360 minutos.	85
Figura 40 Imagem de MEV da superfície de fratura e da amostra polida (no modo de elétrons retroespalhados) das amostras sinterizadas a 810 °C por 30 e 360 minutos evidenciando crescimento de grão.	86
Figura 41 Valores de remanência plotados em função da densidade relativa.	88
Figura 42 Valores de coercividade plotados em função da densidade relativa.	89
Figura 43 Segundo quadrante das curvas de histerese das amostras sinterizadas a 660 °C por 30, 120, 240 e 360 minutos.	91
Figura 44 Segundo quadrante das curvas de histerese das amostras sinterizadas a 710 °C por 30, 120, 240 e 360 minutos.	92
Figura 45 Segundo quadrante das curvas de histerese das amostras sinterizadas a 810 °C por 30, 120, 240 e 360 minutos.	93
Figura 46 Segundo quadrante das curvas de histerese sobrepostas do pó HDDR e da amostra sinterizada a 810 °C por 360 minutos .	94
Figura 47 Valores de $(\text{BH})_{\text{max}}$ plotados em função da densidade relativa.	95
Figura 48 Segundo quadrante da curva de histerese da amostra	

isotrópica e anisotrópica sinterizadas a 810 °C por 360 minutos. . . 98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Propriedades magnéticas do pó HDDR.....	75
Tabela 2	Valores de densidade obtidos para cada ciclo de sinterização.	77
Tabela 3	Valores de densidade e propriedades magnéticas obtidos para cada ciclo de sinterização.....	87
Tabela 4	Valores de densidade e propriedades magnéticas obtidos para amostra isotrópica e anisotrópica sinterizadas a 810 °C por 360 minutos.....	96

LISTA DE SÍMBOLOS

χ	Susceptibilidade magnética
M_s	Magnetização de saturação
H	Campo externo aplicado
H_A	Campo de anisotropia
J	Polarização magnética
μ_0	Permeabilidade magnética do vácuo
M	Magnetização
B	Indução magnética
B_r	Indução remanente
J_r	Polarização remanente
H_{cj}	Coercividade
H_{cb}	Coercividade indutiva
$(BH)_{max}$	Produto-energia máximo
ΔH	Entalpia da reação
ρ	Raio da superfície curva formada pelo líquido

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
1.1	OBJETIVO	29
1.1.1	Objetivos Específicos	29
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.1	FERROMAGNETISMO	31
2.2	PROPRIEDADES INTRÍNSECAS	32
2.2.1	Magnetização de saturação	32
2.2.2	Anisotropia magnetocristalina	33
2.3	DOMÍNIOS MAGNÉTICOS	34
2.4	HISTERESE MAGNÉTICA	36
2.4.1	Remanência	38
2.4.2	Coercividade	39
2.4.3	Produto-energia máximo	39
2.5	MECANISMOS DE COERCIVIDADE	40
2.5.1	Nucleação de domínios reversos	40
2.5.2	Ancoramento de paredes de domínio	41
2.5.3	Rotação coerente	41
2.6	ÍMÃS DE Nd-Fe-B	42
2.6.1	Histórico	42
2.6.2	Estrutura e microestrutura	43
2.6.3	Coercividade em ímãs de Nd-Fe-B	44
2.6.4	Rotas de processamento de ímãs de Nd-Fe-B	49
2.6.4.1	Rota convencional de sinterização	49
2.6.4.2	Rota de Hidrogenação - Desproporção - Dessorção - Re-combinação	53
2.6.5	Potencial dos ímãs nanocristalinos	55
2.7	PRINCIPAIS ASPECTOS DA SINTERIZAÇÃO	58
2.7.1	Estágios da sinterização	58
2.7.2	Sinterização assistida por fase líquida	61
2.7.2.1	Modelo clássico	61
2.7.2.2	Modelo do preenchimento de poros	62
3	MATERIAIS E MÉTODOS	65
3.1	SELEÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	65
3.2	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL POR VARREDURA	65
3.3	PROCESSAMENTO HDDR	65
3.3.1	Preparação inicial	65

3.3.2	Decrepição por Hidrogênio	66
3.3.3	Processo HDDR	67
3.4	PROCESSAMENTO DE SINTERIZAÇÃO	69
3.4.1	Moagem fina	69
3.4.2	Alinhamento e Compactação	69
3.4.3	Sinterização	70
3.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	70
3.5.1	Densidade	70
3.5.2	Caracterização magnética	71
3.5.3	Caracterização microestrutural	71
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
4.1	ANÁLISE DSC	73
4.2	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E MICROESTRUTURA DO PÓ HDDR	74
4.3	ÍMÃS SINTERIZADOS	77
4.3.1	Densificação e microestrutura	77
4.3.2	Propriedades magnéticas	87
4.3.2.1	Valores de remanência	87
4.3.2.2	Valores de coercividade	89
4.3.2.3	Curvas de desmagnetização e $(BH)_{max}$	91
4.3.3	Obtenção de ímãs anisotrópicos	96
5	CONCLUSÕES	99
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	100
	REFERÊNCIAS	103

1 INTRODUÇÃO

O constante crescimento das demandas econômicas da nossa sociedade, o qual é intimamente acompanhado por uma rápida ascensão das atividades industriais, está resultando na exaustão de recursos energéticos naturais e em mudanças climáticas com consequências imprevisíveis.

Melhorar a eficiência da infraestrutura existente não será suficiente para suprir a demanda energética do futuro. Tal problemática está levando a um crescimento importante na pesquisa e desenvolvimento de fontes limpas, renováveis e sustentáveis de energia, que se referem à conversão de energias solar, eólica, oceânica, hídrica, de biomassa e geotérmica em energia elétrica. Além disso, está sendo dada uma ênfase cada vez maior em melhorar formas de transmissão e utilização de energia elétrica, tendo em vista a substituição progressiva de sistemas baseados em combustíveis derivados de petróleo por motores elétricos (GUTFLEISCH et al., 2011).

As propriedades únicas dos metais de terras raras permitiram o desenvolvimento de materiais para uma vasta gama de aplicações, o que os tornam necessários para suprir as necessidades funcionais em diversos componentes de alta tecnologia e tecnologias verdes, como por exemplo veículos híbridos e elétricos, aerogeradores, baterias, supercondutores de alta temperatura, refrigeração magnetocalórica, etc (JHA et al., 2016).

Ímãs permanentes à base de TR-Fe-B (TR = terras raras: Nd, Pr, Dy, Tb, Ce) são componentes importantes para fabricação de aerogeradores e motores de veículos híbridos ou elétricos (SEELAM et al., 2016). A fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, descoberta paralelamente por Sagawa (SAGAWA et al., 1984) e Croat (CROAT et al., 1984), está atualmente entre os materiais magnéticos que apresentam elevada coercividade e o maior produto-energia máximo (RAHIMI; GHASEMI; MOZAFFARINIA, 2016). A rota mais bem empregada para a produção destes ímãs é a metalurgia do pó, tendo como a principal técnica a sinterização convencional (GUTFLEISCH et al., 2011).

Um pré-requisito para aplicar os ímãs permanentes em motores elétricos é apresentar uma elevada resistência à desmagnetização quando em temperatura ambiente, pois a temperatura de operação do motor é próxima a 200 °C e, nesta condição, o valor de coercividade decresce substancialmente em relação ao seu valor na temperatura ambiente (AKIYA et al., 2014; HONO; SEPEHRI-AMIN, 2012).

A estratégia atual para se atingir elevados valores de coercividade é a substituição parcial do Nd por terras raras pesadas (TRP) como Dy ou Tb. Entretanto, devido à escassez de TRP e, conseqüentemente, seu elevado preço no mercado, é desejado o desenvolvimento de ímãs de Nd-Fe-B altamente coercivos livres de TRP (HONO; SEPEHRI-AMIN, 2012). Uma abordagem diferente e que está se mostrando bastante efetiva para a fabricação de ímãs de Nd-Fe-B altamente coercivos livres de TRP é o controle microestrutural (HONO; SEPEHRI-AMIN, 2012; HRKAC et al., 2014; LI et al., 2008). Está reportado na literatura que ímãs com grãos do tamanho do um monodomínio magnético (~ 300 nm), com uma fase secundária no contorno de grão (fase rica em Nd) capaz de isolar magneticamente os grãos da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, apresentam a mais desejada microestrutura, resultando em elevada coercividade sem adição de TRP (SAWATZKI et al., 2016; SEPEHRI-AMIN et al., 2010; WOODCOCK et al., 2014b; ZHANG et al., 2016).

Os métodos mais aplicados para se obter uma microestrutura refinada em pós de Nd-Fe-B são os processos de hidrogenação - desproporção - dessorção - recombinação (HDDR) e solidificação rápida (BROWN, 2016; GUTFLEISCH; HARRIS, 1996; RYBALKA et al., 2003). Entretanto, a densificação destes pós nanocristalinos de Nd-Fe-B por rotas convencionais de metalurgia do pó ainda não mostrou-se como rota efetiva, pois o crescimento de grão em microestruturas muito refinadas é acentuado em temperaturas usuais de sinterização (MALOW; KOCH, 1997). Assim, a produção de ímãs nanocristalinos é usualmente realizada pela mistura do pó de microestrutura refinada com uma resina polimérica (BROWN, 2016).

Uma grande desvantagem deste método é a diluição das propriedades magnéticas devido à presença do polímero. Diferentes técnicas de consolidação como deformação à quente, sinterização assistida por pressão, sinterização por plasma pulsado, têm se mostrado eficazes na consolidação de ímãs nanocristalinos, permitindo atingir propriedades magnéticas equiparáveis aos ímãs obtidos por rotas tradicionais sem adição de TRP (CASTLE et al., 2016; GOPALAN et al., 2009; HUANG et al., 2016). Entretanto, tais técnicas não são amplamente aplicadas comercialmente para produzir ímãs de Nd-Fe-B em virtude dos equipamentos altamente especializados e, por conseqüência, de elevado custo, além de problemas de produtividade.

Idealmente, deseja-se produzir ímãs de Nd-Fe-B sinterizados com microestrutura nanocristalina utilizando a atual estrutura industrial, sem alterações significativas de maquinário e mantendo a capacidade produtiva. Kubo (KUBO et al., 2016) produziu ímãs de Nd-Fe-B sinte-

rizados a partir de pó HDDR, utilizando a moagem por jatos opostos de He (*He-jet milling*) para cominuir o pó, e sinterizando a 880 °C com a técnica de sinterização sem pressão (*Press-less Process, PLP*). Entretanto, o crescimento de grão e a ausência de fase rica em Nd desacoplando os grãos afetou a coercividade dos ímãs produzidos.

Este resultado mostra um potencial para realizar a sinterização em temperaturas mais baixas do que é utilizado no processo convencional (1000 - 1100 °C), permitindo um melhor controle do crescimento de grão e, com quantidade suficiente de fase líquida durante a sinterização, promover a densificação e estabelecer a coercividade através do isolamento magnético dos grãos da fase Nd₂Fe₁₄B, resultando na mais desejada microestrutura (SAWATZKI et al., 2016; SEPEHRI-AMIN et al., 2010; WOODCOCK et al., 2014b; ZHANG et al., 2016).

1.1 OBJETIVO

Analisar a possibilidade de consolidar pós nanocristalinos via sinterização em baixa temperatura visando obter ímãs de Nd-Fe-B densos com microestrutura refinada.

1.1.1 Objetivos Específicos

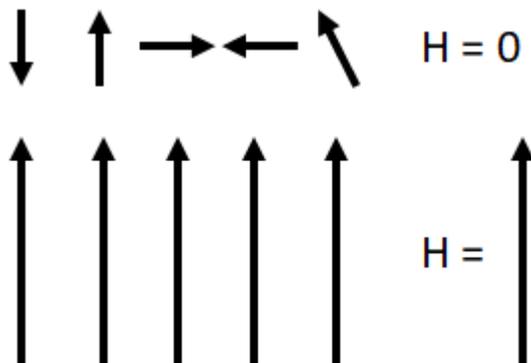
- Estudar o processo de densificação via sinterização assistida por fase líquida, realizando-o em baixas temperaturas tendo em vista controle microestrutural;
- Avaliar a evolução microestrutural em função dos parâmetros de sinterização utilizados, correlacionando densidade com microestrutura e propriedades magnéticas;
- Verificar o potencial de obtenção de ímãs anisotrópicos com base nos parâmetros estudados;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FERROMAGNETISMO

O comportamento ferromagnético está presente em alguns materiais que apresentam átomos contendo elétrons desemparelhados na última camada eletrônica. Diferentemente do paramagnetismo, em que também se manifesta em materiais com elétrons desemparelhados, no ferromagnetismo há uma forte interação entre os átomos vizinhos, a interação de troca. Esta interação faz com que os *spins* de cada átomo se alinhem paralelamente de forma espontânea em pequenas regiões do volume do material, sem que haja necessidade de um campo externo aplicado (H). Estas regiões são chamadas de domínios magnéticos e serão abordadas na seção 2.3. Apesar de localmente existir um alinhamento dos *spins*, os domínios magnéticos estão configurados de tal forma que o campo resultante gerado pelo material é nulo (CULLITY; GRAHAM, 2009).

Figura 1 – Representação dos momentos magnéticos atômicos em um material apresentando comportamento ferromagnético.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao aplicar um campo externo elevado o suficiente sob um material ferromagnético, todos os *spins* irão se orientar paralelos a este campo, conforme representado na Figura 1. Em algumas condições estes materiais são capazes de reter a magnetização após a remoção do campo externo. Estes materiais capazes de reter a magnetização são

referenciados como materiais magnéticos duros, enquanto que os que não retêm a magnetização são referenciados como materiais magnéticos moles (JILES, 1991).

Tanto a magnetização quanto a susceptibilidade magnética ($\chi \approx 10^5$) apresentada pelos materiais no estado ferromagnético apresentam valores consideravelmente maiores que os outros comportamentos magnéticos (diamagnetismo, paramagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo).

O alinhamento dos *spins* em materiais no estado ferromagnético pode ser desfeito se aquecidos a uma temperatura específica, conhecida como temperatura de Curie (T_c). Nesta temperatura, a energia térmica é elevada o suficiente para desfazer o alinhamento dos momentos magnéticos atômicos, levando a magnetização a zero. Acima da T_c o material torna-se paramagnético, e abaixo, ferromagnético (CULLITY; GRAHAM, 2009).

2.2 PROPRIEDADES INTRÍNSECAS

Nesta seção serão apresentadas as propriedades magnéticas intrínsecas, ou seja, que dependem apenas do material.

2.2.1 Magnetização de saturação

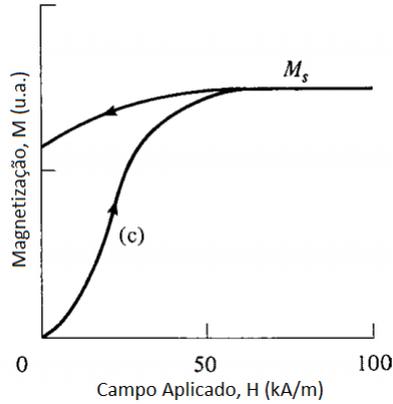
O limite superior da magnetização de um material no estado ferromagnético é chamado de magnetização de saturação (M_s).

Ao submeter um material no estado ferromagnético a um campo externo (H) e, progressivamente, aumentar sua intensidade, a magnetização eventualmente atingirá a saturação, conforme representado na Figura 2.

No processo de magnetização, os domínios magnéticos (ver 2.3) favoravelmente alinhados ao campo externo aplicado crescem em detrimento daqueles que não estão alinhados. Este crescimento se dá pela movimentação das paredes de domínios, até o ponto em que todos os *spins* estão paralelos ao campo externo.

Assim, a magnetização de saturação é apenas dependente da contribuição do momento magnético de cada átomo e do número de átomos por unidade de volume (CULLITY; GRAHAM, 2009).

Figura 2 – Magnetização do material em função do campo externo H .



Fonte: Adaptado de (CULLITY; GRAHAM, 2009).

2.2.2 Anisotropia magnetocristalina

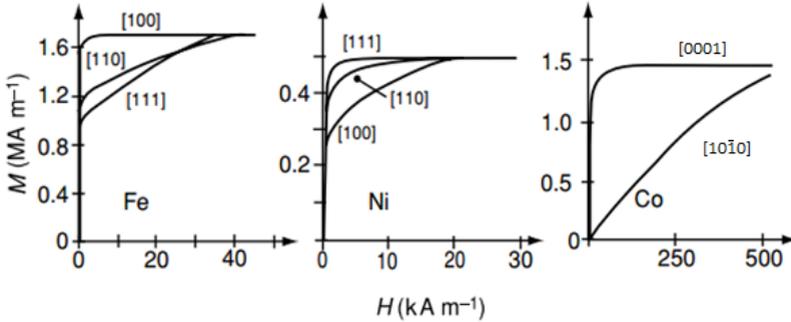
As propriedades magnéticas de um material podem ser afetadas pela orientação cristalográfica, ou seja, existem direções cristalográficas em que se atinge a magnetização de saturação com um menor ou maior valor de campo externo aplicado (H), conforme mostra a Figura 3 para o Fe, Ni e Co. Estas direções são chamadas de direção de "fácil" e "difícil" magnetização, respectivamente (COEY, 2010).

A preferência na orientação dos momentos magnéticos está associada à energia magnetocristalina que, por sua vez, é mínima quando os *spins* dos elétrons desemparelhados estão orientados paralelos ao eixo de fácil magnetização, e máxima quando estão orientados paralelos ao eixo de difícil magnetização (FARIA; LIMA, 2005).

Esta diferença do valor de campo externo aplicado para saturar o material na direção de fácil e difícil magnetização é chamada de campo de anisotropia (H_A), que por sua vez dá origem aos elevados valores de coercividade dos materiais magnéticos duros (FARIA; LIMA, 2005).

Para reverter a magnetização de um material com elevada anisotropia magnetocristalina, é necessário um campo externo aplicado na direção contrária à de magnetização inicial, com intensidade elevada o suficiente para conseguir girar a direção dos *spins* dos elétrons da direção fácil, passando pela direção difícil (com elevado valor de H_a), então revertendo para a direção de fácil magnetização, paralela

Figura 3 – Magnetização em monocristais de Fe, Ni e Co. O campo necessário para saturar o material varia de acordo com a direção cristalográfica do cristal.



Fonte: Adaptado de (COEY, 2010).

ao campo aplicado.

Desta forma, o limite teórico da coercividade de um determinado material ferromagnético é o valor do campo de anisotropia (H_A). Entretanto, por razões de heterogeneidades e defeitos presentes na microestrutura, o valor de coercividade de um material ferromagnético real não é equivalente ao H_A (COEY, 2010).

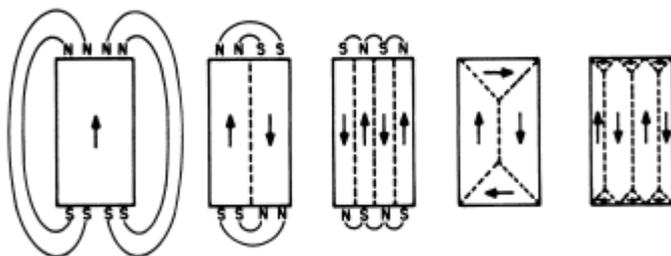
2.3 DOMÍNIOS MAGNÉTICOS

Conforme mencionado na seção 2.1, domínios magnéticos são pequenas regiões do volume em que os *spins* desemparelhados de cada átomo se alinham paralelamente de forma espontânea (COEY, 2010). A configuração dos domínios magnéticos reduz a energia interna do material pela redução da energia magnetostática. Esta energia está associada ao campo desmagnetizante produzido pelo próprio material (FARIA; LIMA, 2005).

Para reduzir a energia magnetostática, o material se subdivide internamente em domínios magnéticos orientados de forma que as linhas de campo que saem do material sejam reduzidas a um estado energético favorável (FARIA; LIMA, 2005), conforme a Figura 4 .

O alinhamento destes domínios magnéticos não é aleatório, pelo contrário, eles respeitam certas direções cristalográficas, que são os eixos de fácil magnetização do cristal, explicados na seção 2.2.2 (JILES,

Figura 4 – Representação esquemática da subdivisão dos domínios magnéticos para redução da energia magnetostática.

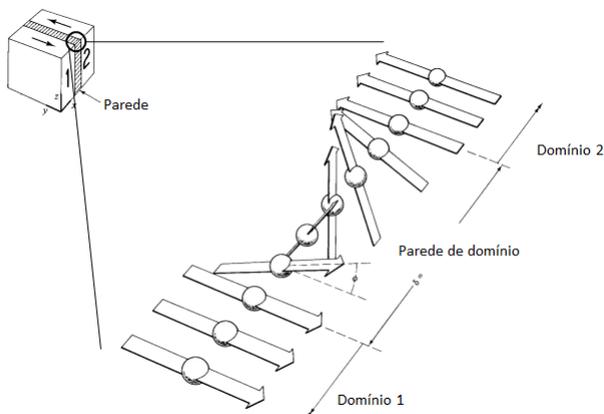


Fonte: Adaptado de (JILES, 1991).

1991).

A transição da magnetização entre dois domínios magnéticos não é feita de forma abrupta, pois o custo energético é muito elevado. Por esse motivo, existem paredes de domínio, que são regiões em que os *spins* dos elétrons trocam de direção gradual e de forma uniforme entre um domínio magnético e outro (CULLITY; GRAHAM, 2009). Esta interação está esquematizada na Figura 5.

Figura 5 – Representação esquemática da transição gradual da magnetização ao longo de uma parede de domínio.

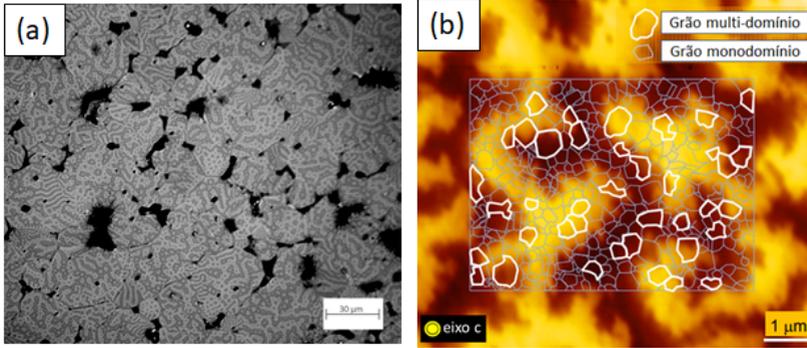


Fonte: Adaptado de (CULLITY; GRAHAM, 2009).

Múltiplos domínios magnéticos podem estar presentes em um

único grão (Figura 6 (a)), bem como diversos grãos podem estar compondo apenas um domínio magnético (Figura 6 (b)).

Figura 6 – Imagem de microscopia óptica mostrando grãos contendo múltiplos domínios magnéticos (a). Imagem de microscopia de força magnética mostrando múltiplos grãos compondo um domínio magnético (b).



Fonte: Elaborado pelo autor¹.

Existe um balanço entre a redução da energia interna do sistema pela sua subdivisão em domínios magnéticos, e a introdução de paredes de domínio, que contribuem para um aumento da energia do sistema. Entretanto, se reduzir o tamanho de partícula do material ferromagnético abaixo de um tamanho crítico, a criação de paredes de domínio se torna energeticamente desfavorável, tornando então a partícula um monodomínio magnético. O tamanho crítico de partícula é dependente do material e está associado a anisotropia magnetocristalina (COEY, 2010).

2.4 HISTERESE MAGNÉTICA

A curva de histerese magnética é obtida através da aplicação de um campo magnético externo (H) sob um material. A resposta magnética do material frente a este campo aplicado é a polarização (J), medida em T:

$$J = \mu_0 M \quad (2.1)$$

¹Imagem (b) de microscopia de força magnética retirada de (YOSHIDA, 2016)

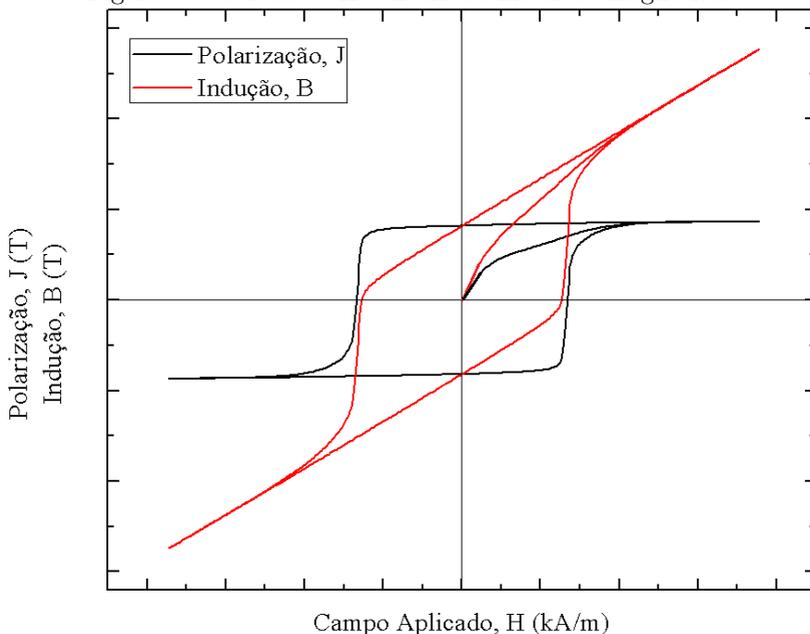
Onde μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo ($4\pi 10^{-7} T.m/A$) e M é a magnetização do material, medida em kA/m (JILES, 1991).

A soma da polarização do material (J) e do campo aplicado (H) resulta na indução magnética (B):

$$B = \mu_0 H + J \quad (2.2)$$

Ao plotar a polarização (J) e a indução (B) magnética em função do campo aplicado (H), obtém-se as curvas JxH e BxH , conforme a Figura 7.

Figura 7 – Curvas JxH e BxH de histerese magnética.



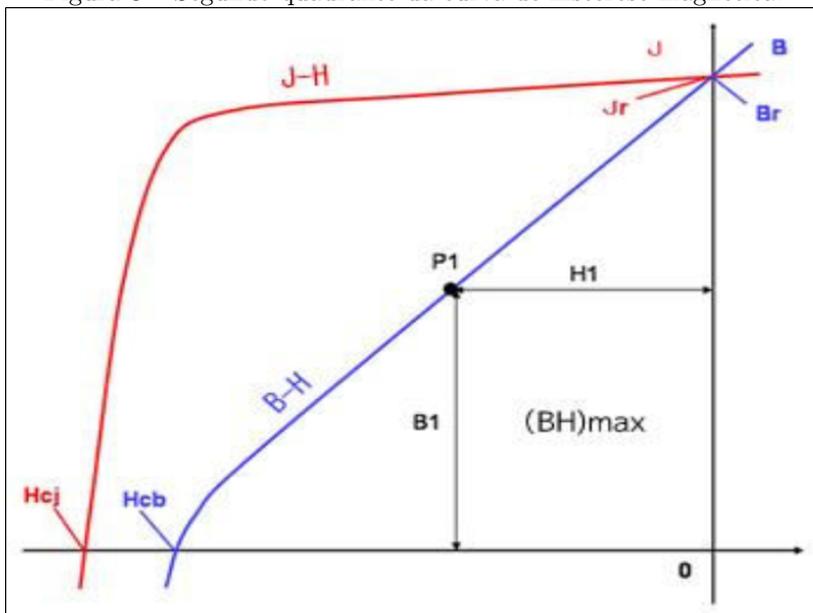
Fonte: Elaborado pelo autor.

Partindo de um material magnético duro no estado desmagnetizado, ao gradualmente incrementar a intensidade do campo externo aplicado (H), observa-se que a polarização (J) atinge um valor máximo, independente do aumento de H . Este valor máximo é a Polarização de Saturação (ou Magnetização de saturação), conforme descrito na seção 2.2.1. Como a Indução (B) contém H em uma de suas componentes, o seu valor aumenta enquanto H aumentar.

Ao reduzir gradualmente H para zero, observa-se que as curvas $J \times H$ e $B \times H$ não voltam pelo mesmo caminho de ida, abrindo um laço magnético. Ao continuar a aplicação de H , porém no sentido contrário a magnetização inicial, observa-se que J é mantido praticamente constante até um ponto em que a magnetização reverte, ficando no mesmo sentido de H . Ao se reverter novamente o campo H , observa-se um comportamento semelhante ao descrito inicialmente, fechando o laço de histerese (FARIA; LIMA, 2005).

A partir do segundo quadrante da curva de histerese, destacado na Figura 8, obtém-se as principais propriedades magnéticas de um material magnético duro. Estas propriedades estão descritas nos itens subsequentes.

Figura 8 – Segundo quadrante da curva de histerese magnética.



Fonte: (LOPES, 2008)

2.4.1 Remanência

Após atingir a saturação de um material magnético duro pela aplicação de um campo externo H , este é gradualmente removido até

se tornar nulo e as curvas JxH e BxH cruzam o eixo das ordenadas no mesmo ponto. Este ponto é chamado de magnetização remanente, destacado na Figura 8 como J_r na curva JxH e B_r na curva BxH .

Neste ponto, como H é zero, todo o campo magnético está sendo gerado pelo material. A unidade no S.I. para a remanência é T, que representa a densidade de fluxo magnético por metro quadrado.

2.4.2 Coercividade

Na curva JxH a coercividade é a resistência a desmagnetização de um material magnético duro pela aplicação de um campo reverso, ou seja, qual é a intensidade do campo reverso necessária para levar J a zero. Isto acontece quando a curva cruza o eixo das abcissas. Neste ponto, a densidade de fluxo magnético gerada pelo material é nula, isto é, o ímã foi desmagnetizado. Este ponto é referenciado como coercividade intrínseca, pois depende do material.

Na Figura 8 a coercividade está representado como H_{cj} , mas pode ser encontrado na literatura como jH_c . No S.I., a coercividade é medida em kA/m, mas pode ser convertida para T multiplicando-se o valor por μ_0 .

O ponto destacado como H_{cb} (ou ${}_bH_c$) na curva BxH , Figura 8, representa a coercividade indutiva. Neste ponto, o material magnético não necessariamente está desmagnetizado, mas a soma do campo aplicado (H) com a polarização (J) resulta em zero, ou seja, a indução magnética (B) é nula. Este ponto é importante para fins de aplicação, onde deseja-se saber qual o limite de campo que pode ser aplicado, por exemplo, em um motor elétrico sem que o dispositivo pare de funcionar.

No S.I., a coercividade indutiva é medida em kA/m, mas pode ser convertida para T multiplicando-se o valor por μ_0 .

2.4.3 Produto-energia máximo

O produto-energia máximo, $(BH)_{\max}$, é uma medida da máxima quantidade de energia que pode ser oferecida por um material magnético duro de tamanho finito a um circuito magnético externo, isto é, a quantidade de trabalho que pode ser realizada pelo ímã. Esta propriedade é medida pelo maior quadrilátero inscrito no segundo quadrante da curva de desmagnetização da curva BxH , conforme mostra a Figura 8 (JILES, 1991).

Uma forma de se calcular o $(BH)_{\max}$ ideal de um ímã é através da Equação 2.3.

$$(BH)_{\max} = \frac{B_r^2}{4\mu_0} \quad (2.3)$$

Onde B_r é o campo remanescente, e μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo.

No S.I., o $(BH)_{\max}$ é medido em kJ/m^3 .

Esta propriedade é útil para comparar diferentes tipos de ímãs, como também a performance de diferentes classes de ímãs de um mesmo tipo.

2.5 MECANISMOS DE COERCIVIDADE

A coercividade em um material magnético se estabelece não apenas pela anisotropia magnetocristalina, conforme descrito na seção 2.2.2, mas também é fortemente influenciada por fatores microestruturais (COEY, 2010; GIVORD; ROSSIGNOL; TAYLOR, 1992).

A microestrutura dá origem aos mecanismos de coercividade, que atuam por diferentes efeitos e cada um apresenta diferente potencial para o limite máximo da coercividade. Os três principais mecanismos são:

- Nucleação de domínios reversos;
- Ancoramento de parede de domínio;
- Rotação coerente;

Apesar de cada mecanismo ser proveniente de um efeito diferente, um ímã pode apresentar mais de um mecanismo atuando ao mesmo tempo, dependendo da microestrutura do mesmo (COEY, 2010). Estes mecanismos estão descritos nas seções a seguir.

2.5.1 Nucleação de domínios reversos

No mecanismo de nucleação de domínios reversos, a coercividade se estabelece pela capacidade do material magnético de prevenir a nucleação de domínios magnéticos com a orientação reversa a magnetização inicial quando um campo desmagnetizante é aplicado.

Os domínios reversos nucleiam preferencialmente em regiões com defeitos, como por exemplo, contornos de grão, onde a anisotropia magnetocristalina é menor. Uma vez que um domínio reverso é nucleado, rapidamente ele se propaga pelo grão, revertendo a magnetização (COEY, 2010; GIVORD; ROSSIGNOL; TAYLOR, 1992).

A polarização do ímã é reduzida a medida em que os domínios reversos nucleiam e propagam dentro dos grãos, eventualmente levando o ímã a desmagnetização.

2.5.2 Ancoramento de paredes de domínio

O mecanismo de ancoramento de paredes de domínios utiliza os defeitos presentes na microestrutura, como contornos de grão, para prevenir a movimentação das paredes de domínio (COEY, 2010; GIVORD; ROSSIGNOL; TAYLOR, 1992). Desta forma, barreiras físicas dificultam a propagação dos domínios reversos nucleados quando um campo desmagnetizante é aplicado.

Geralmente este efeito está presente em ímãs com tamanho de grão submicrométrico, apresentando assim uma elevada densidade de contornos de grão.

O ancoramento das paredes de domínio também pode ser realizado pela presença de uma segunda fase paramagnética, a qual atua como barreira na propagação dos domínios reversos entre os grãos.

2.5.3 Rotação coerente

O mecanismo de rotação coerente ocorre em ímãs com grãos de tamanho pequeno suficiente para que a criação de paredes de domínio seja energeticamente desfavorável, tornando estável dentro dos grãos apenas um domínio magnético, conforme explicado na seção 2.3.

Neste caso, para que seja possível reverter a magnetização do ímã, o campo desmagnetizante deve apresentar uma intensidade elevada o suficiente para rotacionar de uma só vez todos os *spins* dentro do grão (COEY, 2010).

Para se obter um ímã com rotação coerente como mecanismo de coercividade predominante, deve-se obter uma microestrutura com todos os grãos com tamanho menor que o tamanho crítico de monodomínio magnético, bem como todos os grãos devem estar magneticamente isolados entre si.

Dentre os três tipos de mecanismo de coercividade citados, o mecanismo de rotação coerente apresenta o maior potencial para se atingir os máximos valores de coercividade, pois depende diretamente da anisotropia magnetocristalina.

2.6 ÍMÃS DE Nd-Fe-B

2.6.1 Histórico

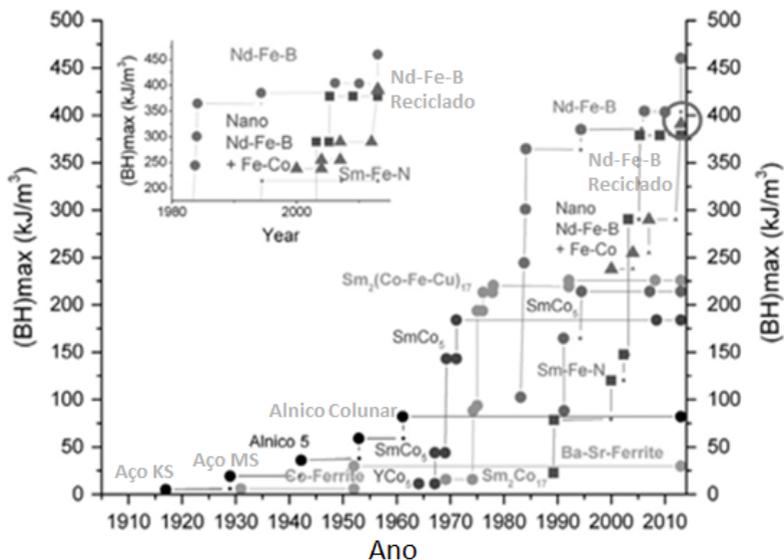
Em 1966, o Dr. Karl J. Strnat e seus colegas na base aérea Wright-Patterson (Dayton, Ohio) descobriram ligas de TR-MT (TR = terras raras, MT = metal de transição) com anisotropia magnetocristalina extremamente elevada, o que levou ao desenvolvimento dos ímãs SmCo_5 e $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ com alto produto-energia máximo (BH_{max}) (143,2 a 198,9 kJ/m^3) (STRNAT, 1991). Os ímãs de Sm-Co foram substituídos atrativos para eletroímãs em diversas aplicações, porém seu uso foi limitado por restrições econômicas (HERBST, 1991).

O Samário é o menos abundante e, portanto, era o mais caro dentre as terras raras leves (La, Ce, Pr e Nd somam 95% do conteúdo de terras raras em uma jazida típica). Além disso, o preço e a disponibilidade do Cobalto estavam sujeitos à imprevisíveis alterações devido à guerra civil de 1978 no Zaire, país no qual a maior parte do Co no mundo era extraído (HERBST, 1991). Estas condições contribuíram para a pesquisa e desenvolvimento de sistemas TR-MT alternativos, com elementos economicamente mais atrativos.

Desde 1979, sistemas TR-Fe apresentando características semelhantes às do Sm-Co foram extensivamente pesquisados e, na conferência de Magnetismo e Materiais Magnéticos em Pittsburgh em 1983, foi apresentado por duas linhas de pesquisa independentes a preparação de ímãs à base de TR-Fe. Dr Croat apresentou a preparação pelo método de solidificação rápida de ligas Nd-Fe-B, enquanto que Dr. Sagawa apresentou outra rota envolvendo a consolidação de pós de Nd-Fe-B por sinterização, técnica tradicional da metalurgia do pó, atingindo um BH_{max} de 286,5 kJ/m^3 (HERBST, 1991). Atualmente os ímãs de Nd-Fe-B atingem valores de BH_{max} na ordem de 450 kJ/m^3 , conforme está mostrado na Figura 9 (ZAKOTNIK; TUDOR, 2015).

Devido ao menor custo que os ímãs de Sm-Co e aos elevados valores de propriedades magnéticas, a partir da década de 90 a indústria dos ímãs de Nd-Fe-B tornou-se a maior indústria de ímãs de alta performance. Estes ímãs tem um grande impacto no nosso dia-a-dia e são

Figura 9 – Histórico do desenvolvimento de diferentes tipos de ímãs em função dos valores de BH_{max}



Fonte: Adaptado de (ZAKOTNIK; TUDOR, 2015).

componentes essenciais nas tecnologias modernas (GUTFLEISCH et al., 2011).

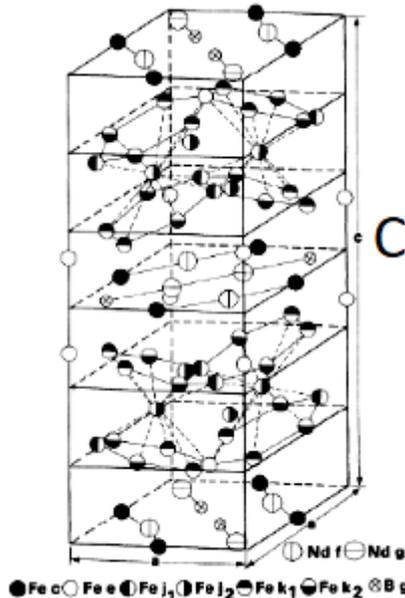
Nos últimos anos, aplicações envolvendo energias renováveis (aerogeradores) e substituição de motores movidos à combustíveis fósseis por motores híbridos ou elétricos têm aumentado, requerendo maior demanda de produção assim como maior pesquisa e desenvolvimento para aperfeiçoar estes ímãs para melhor desempenho em novas e antigas aplicações (GUTFLEISCH et al., 2011).

2.6.2 Estrutura e microestrutura

A fase $Nd_2Fe_{14}B$ apresenta uma estrutura cristalina com simetria tetragonal (grupo espacial $P4_2/mnm$) contendo 68 átomos por célula unitária (Figura 10). Existem seis sítios cristalograficamente distintos para o ferro, dois diferentes para terras raras e um sítio para os átomos de boro (HERBST, 1991).

Os ímãs de Nd-Fe-B são constituídos majoritariamente por grãos

Figura 10 – Estrutura cristalina da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e as posições dos respectivos átomos na rede.



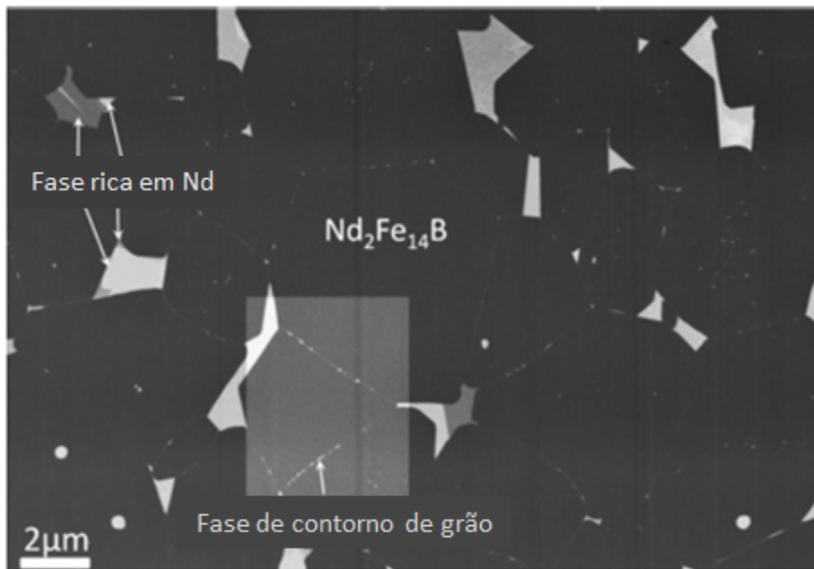
Fonte: Adaptado de (HERBST, 1991)

da fase ferromagnética dura $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ϕ) e uma segunda fase rica em Nd (η), distribuída finamente nos contornos de grãos e pontos triplos, conforme a Figura 11.

2.6.3 Coercividade em ímãs de Nd-Fe-B

A coercividade em ímãs de Nd-Fe-B é fortemente influenciada pela microestrutura, especialmente pelas interações magnéticas entre os grãos ferromagnéticos da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ através da fase rica em Nd nos contornos de grãos. Um fator importante relacionado à microestrutura é o mecanismo de desmagnetização. Em ímãs sinterizados, com grãos da ordem de 5 a 10 μm , o mecanismo predominante é a nucleação de domínios reversos (RAMESH; SRIKRISHNA, 1988). Assume-se neste mecanismo que a desmagnetização inicia em um defeito no cristal, mais frequentemente nos contornos de grão, onde a anisotropia magnetocristalina local é menor. Isto faz com que a magnetização reversa propague

Figura 11 – Imagem da microestrutura de um ímã de Nd-Fe-B obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no modo de elétrons retroespalhados. As regiões cinza escuras são referentes à fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. As regiões mais claras são correspondentes à fase rica em Nd.



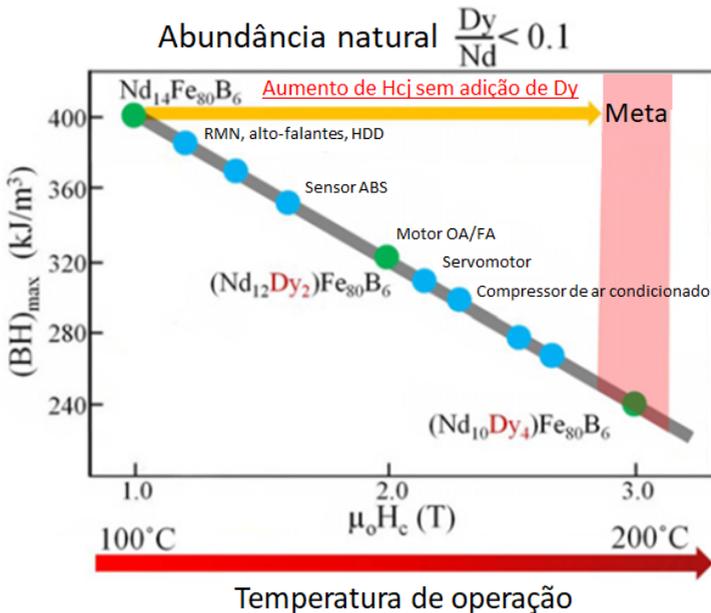
Fonte: Adaptado de (HONO; SEPEHRI-AMIN, 2012)

pelo grão com um campo externo aplicado menor (800 kA/m) que o campo de anisotropia H_A (5810 kA/m) da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (HERBST, 1991).

Por esta razão, em certas aplicações, é necessária a substituição parcial do Nd na liga de Nd-Fe-B por terras raras pesadas (TRP = Dy, Tb), pois a fase $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ por exemplo, apresenta um campo de anisotropia da ordem de 12000 kA/m (HERBST, 1991), promovendo um aumento substancial da coercividade dos ímãs de Nd-Fe-B, para valores da ordem de 2000 kA/m (HONO; SEPEHRI-AMIN, 2012). Entretanto, o produto-energia máximo é reduzido, pois o Dy na fase $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ possui um acoplamento antiparalelo com os átomos de ferro, reduzindo a magnetização de saturação (GUTFLEISCH et al., 2011). A Figura 12 reúne a coercividade, produto de energia máximo, aplicação e temperatura de operação, teor de Dy nos ímãs de Nd-Fe-B.

Um método já conhecido de se obter altos valores de coercividade em ímãs sinterizados de Nd-Fe-B sem adição de TRP é o refino de grão

Figura 12 – Coercividade, produto de energia máximo, aplicação e temperatura de operação, teor de Dy nos ímãs de Nd-Fe-B.



Fonte: Adaptado de (HONO; SEPEHRI-AMIN, 2012).

da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (HONO; SEPEHRI-AMIN, 2012). A partir de resultados experimentais, Ramesh (RAMESH; SRIKRISHNA, 1988) correlacionou coercividade e tamanho de grão segundo a equação 2.4, conforme a linha tracejada na Figura 13.

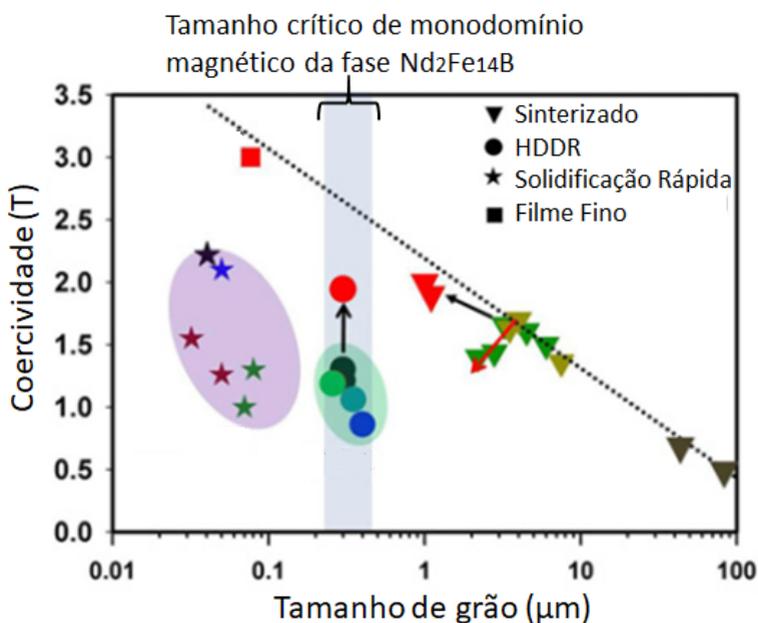
$$H_{cj} \propto \frac{1}{\ln D^n} \quad (2.4)$$

Entretanto, esta correlação deixa de ser válida quando o tamanho de grão é menor que um tamanho crítico ($\sim 3 \mu\text{m}$), sendo uma ordem de grandeza maior que de um monodomínio magnético da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

O tamanho crítico depende da quantidade de oxigênio no ímã, e a queda dos valores de coercividade para ímãs com tamanho de grão menor que o crítico foi relacionado com a oxidação dos pós de Nd-Fe-B finamente pulverizados (LI et al., 2009; NOTHNAGEL et al., 1991). O que acontece é que nestes ímãs com tamanho de grão menor que o tamanho crítico, eles apresentam a fase rica em Nd nos contornos de grão

majoritariamente oxidada, enquanto que em ímãs sinterizados convencionais a fase rica em Nd é predominantemente metálica. Esta fase é necessária para formar uma fina e uniforme camada nos contornos de grãos, que possui um papel importante no estabelecimento da coercividade nos ímãs de Nd-Fe-B. Assim, a supressão da oxidação da fase rica em Nd no processamento de ímãs sinterizados com microestrutura refinada é crítico para a obtenção de ímãs de Nd-Fe-B com alta coercividade (HONO; SEPEHRI-AMIN, 2012).

Figura 13 – Coercividade x tamanho de grão de ímãs sinterizados, HDDR, solidificação rápida e filmes finos.



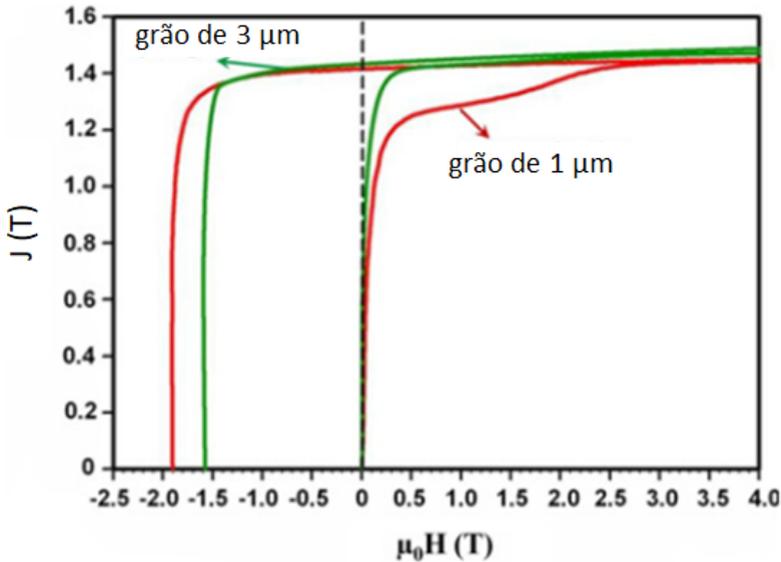
Fonte: Adaptado de (HONO; SEPEHRI-AMIN, 2012).

Controlando rigorosamente a concentração de oxigênio durante o processamento dos pós de Nd-Fe-B, Sagawa e Une conseguiram atingir valores de coercividade na ordem de 1600 kA/m (2 T) em ímãs sinterizados com tamanho de grão de 1 μm (HONO; SEPEHRI-AMIN, 2012). A caracterização microestrutural destes ímãs indicou uma uniforme dispersão da fase rica em Nd nos contornos de grão, apresentando uma fração metálica suficientemente alta.

Uma observação importante neste ímã sinterizado com grãos da

fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ na ordem de $1 \mu\text{m}$ foi a curva de magnetização, como mostra a Figura 14. Enquanto que a magnetização de saturação ocorre em campos relativamente baixos e em uma etapa para os ímãs com tamanho de grão acima do tamanho crítico ($> 3 \mu\text{m}$), a magnetização de saturação do ímã com tamanho de grão de $1 \mu\text{m}$ ocorre em duas etapas e em campos mais altos (HONO; SEPEHRI-AMIN, 2012).

Figura 14 – Coercividade x tamanho de grão de ímãs sinterizados, HDDR, solidificação rápida e filmes finos.



Fonte: Adaptado de (HONO; SEPEHRI-AMIN, 2012).

A elevada susceptibilidade inicial é explicada pelo deslocamento das paredes de domínio magnético através dos grãos. Como os grãos tem um tamanho próximo de um monodomínio magnético, alguns grãos se comportam como monodomínios. Então, o domínio magnético é ancorado pelos contornos de grãos, requerendo assim um campo magnético mais elevado para reverter a direção de magnetização nestes grãos (GIRT et al., 2001; HONO; SEPEHRI-AMIN, 2012).

Nota-se na Figura 14 que a o valor do campo necessário para atingir a magnetização de saturação destes ímãs é semelhante ao campo necessário para desmagnetizar o ímã (coercividade). Este mesmo fenômeno é observado em ímãs de Nd-Fe-B densificados pelo processo de de-

formação a quente de pós obtidos por solidificação rápida, nos quais o tamanho de grão é comparável ao de um monodomínio magnético (HONO; SEPEHRI-AMIN, 2012; LIU et al., 2015). Estas investigações sugerem que o ancoramento das paredes de domínio se torna um mecanismo importante quando o tamanho de grão se torna comparável à monodomínios magnéticos.

Ainda não foi possível obter ímãs sinterizados de Nd-Fe-B com tamanho de grão na ordem de monodomínios magnéticos por rotas tradicionais de metalurgia do pó, pois os metais de terras raras como o Nd são reativos e susceptíveis à oxidação (HONO; SEPEHRI-AMIN, 2012). Para que seja possível obter ímãs com valores de coercividade que respeitem a correlação de Ramesh (Equação 2.4), é necessário considerar outras rotas de processamento nas quais o tamanho de grão possa ser reduzido para o tamanho de um monodomínio magnético ou até menor e, ao mesmo tempo, evitar a oxidação da fase intergranular rica em Nd.

2.6.4 Rotas de processamento de ímãs de Nd-Fe-B

As características microestruturais dos ímãs de Nd-Fe-B podem ser relacionadas com as rotas de fabricação, conforme o diagrama da Figura 15. Isto é, ímãs produzidos pelo processo tradicional de sinterização apresentam uma microestrutura com grãos equiaxiais da ordem de 5 a 10 μm (LI et al., 2009), enquanto que os ímãs compósitos apresentam partículas de pó com grãos da ordem de 50 nm (solidificação rápida) (HÜTTEN; THOMAS, 1992) e 300 nm (HDDR) (GUTFLEISCH; HARRIS, 1996) dispersas em uma matriz polimérica (BROWN, 2016).

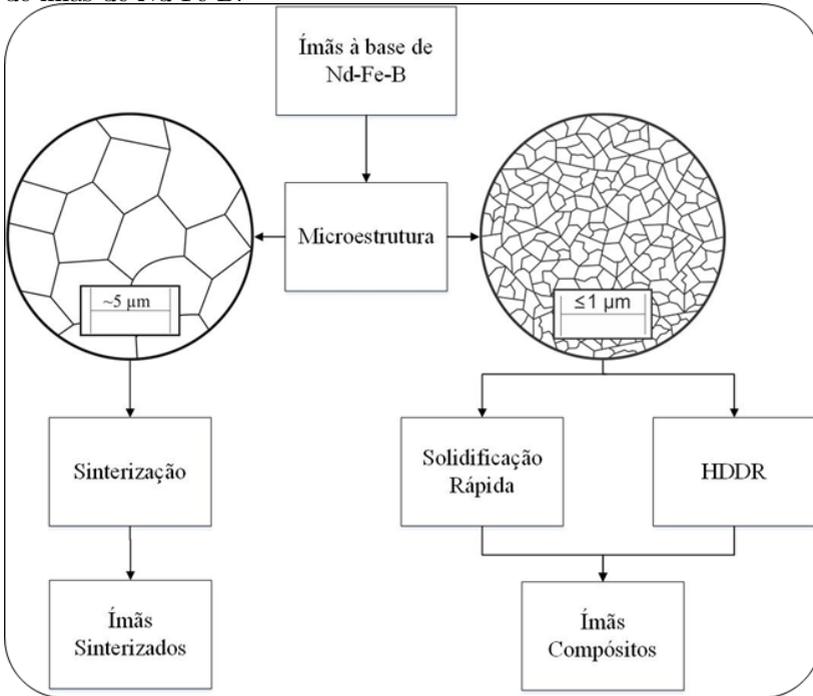
Neste trabalho será descrita a rota convencional de sinterização e a rota HDDR.

2.6.4.1 Rota convencional de sinterização

O fluxo de produção de ímãs de Nd-Fe-B sinterizados está representado na Figura 16.

A preparação da liga para o processamento dos ímãs é comumente realizada por fusão à vácuo, pois reduz ao máximo a contaminação por oxigênio e promove uma degasagem do fundido. Após a fusão, o metal pode ser vazado em lingotes ou ejetado sobre uma roda de cobre refrigerada, a qual promove uma taxa de resfriamento da ordem de 1000 K/min. Esta taxa de resfriamento é suficiente para

Figura 15 – Diagrama relacionando microestrutura e rotas de fabricação de ímãs de Nd-Fe-B.

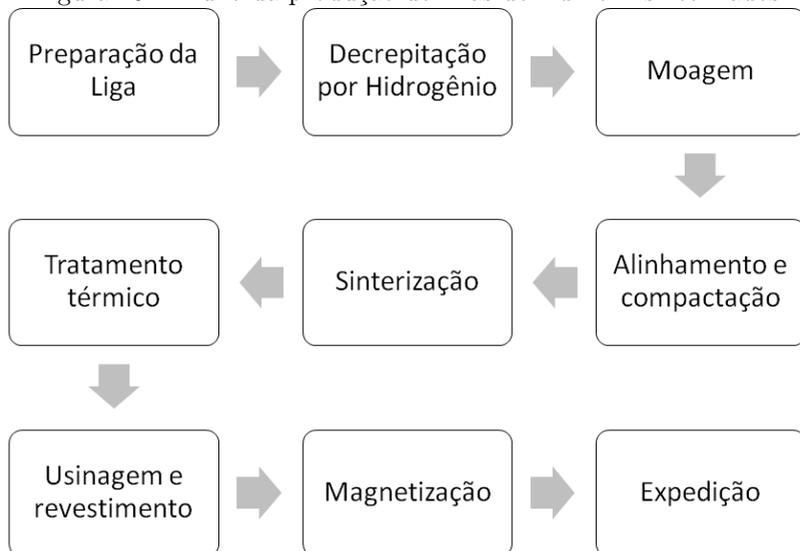


Fonte: (ENGERROFF, 2015).

suprimir uma reação peritética da liga a altas temperaturas, evitando a formação de $\text{Fe-}\alpha$ durante a solidificação (PEI et al., 2002). Caso a liga seja resfriada mais lentamente, como é o caso do lingotamento, um tratamento térmico de homogeneização faz-se necessário para a eliminação do $\text{Fe-}\alpha$ residual e a total formação da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

A liga produzida é levada para a segunda etapa, chamada de Decrepitação por Hidrogênio. Nesta etapa, a liga é submetida a uma atmosfera de hidrogênio. Devido à susceptibilidade das terras raras com o hidrogênio, o gás reage tanto com a fase intergranular rica em Nd, quanto com a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Esta reação, diferentemente do processo HDDR, não desproporciona a fase principal, mas causa uma expansão do parâmetro de rede, provocando trincas intergranulares e, eventualmente, transgranulares, conforme está representado na Figura 17 (MC-GUINNESS et al., 1990).

Figura 16 – Fluxo da produção de ímãs de Nd-Fe-B sinterizados



Fonte: Elaborado pelo Autor.

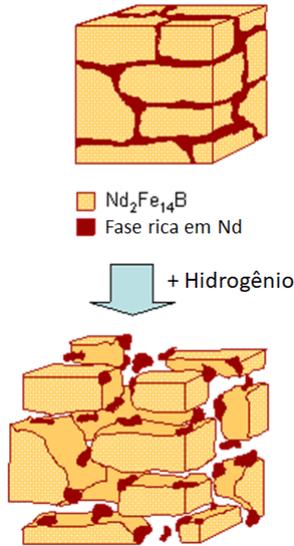
A fragilização proporcionada pelo processo de decrepitação por hidrogênio tem grande valor para a etapa subsequente, a moagem. Na moagem, deseja-se obter partículas monocristalinas da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, a fim de se obter ímãs anisotrópicos pelo alinhamento dessas partículas através da aplicação de um campo magnético prévio a compactação.

A cominuição das partículas é industrialmente realizada por moinho de jatos opostos (*jet mill*), onde o material é chocado contra ele mesmo com auxílio de jatos de gases, fazendo com que o impacto quebre as partículas. As partículas passam por um seletor de tamanho, onde geralmente é da ordem de 2 a 7 μm . Além disso, este processo de moagem apresenta um elevado rendimento.

Outra forma de cominuição é a moagem por esferas, que pode ser realizada em moinho rotativo ou planetário. Neste processo, o choque mecânico das esferas do moinho contra as partículas promove a moagem. Entretanto, além de o rendimento ser mais baixo que do *jet mill*, o controle do tamanho de partícula não é otimizando, apresentando uma dispersão mais larga de tamanhos.

Para a obtenção de ímãs anisotrópicos, previamente a etapa de compactação do pó, este é alinhado dentro da cavidade do molde pela aplicação de campo magnético externo (Figura 18). Pelo fato de as

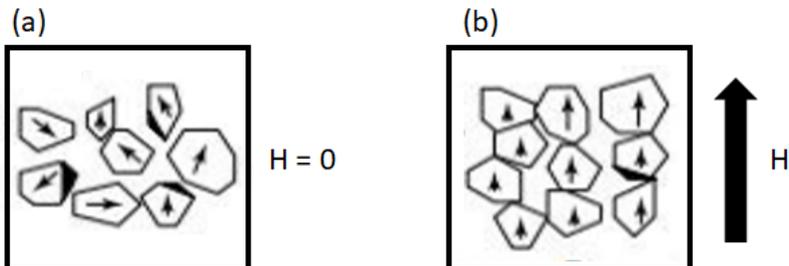
Figura 17 – Representação esquemática do processo de decrepitação por Hidrogênio.



Fonte: Adaptado de (SHERIDAN, 2013).

partículas serem monocristalinas, a aplicação de um campo magnético fará com que as partículas de pó girem, alinhando o eixo C (fácil magnetização) da estrutura cristalina (Figura 10) paralelo ao campo aplicado. Uma vez alinhado, o pó é compactado e obtém-se o corpo a verde.

Figura 18 – Cavidade do molde preenchida pelo pó monocristalino sem campo externo aplicado (a) e com campo externo aplicado (b).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A sinterização é realizada preferencialmente em alto vácuo. O gradiente de pressão faz com que durante o aquecimento ocorra a des-solubilização do hidrogênio absorvido na etapa de decrepitação, que deve ser eliminado do sistema através de evacuação. A temperatura de patamar de sinterização varia de 1000 °C a 1100 °C, dependendo da liga e do sistema utilizado.

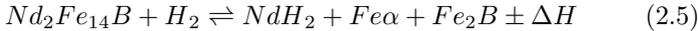
Após a sinterização, um tratamento térmico de recozimento é realizado usualmente entre 500 e 900 °C. Este tratamento tem como objetivo aliviar as tensões da sinterização, redistribuir a fase rica em Nd nos contornos de grãos, tendo por consequência a redução da densidade de defeitos nos contornos de grãos, o que leva a um aumento dos valores de coercividade em torno de 20% (WOODCOCK et al., 2014a; KIM et al., 2012).

Ao final, os ímãs são usinados no formato desejado, recobertos com camadas protetoras, que variam de acordo com o tipo de aplicação. Pode-se citar como exemplo de recobrimento: Cu, Ni, Al, Epoxi, Zn e passivação.

2.6.4.2 Rota de Hidrogenação - Desproporção - Dessorção - Recombinação

O processo de Hidrogenação - Desproporção - Dessorção - Recombinação (HDDR), desenvolvido por Takeshita e Nakayama em 1989, é fundamentado na transformação de fases induzida por hidrogênio a altas temperaturas, de forma direta e reversa (RYBALKA et al., 2003). Materiais magnéticos duros, como de ligas a base de Nd-Fe-B, perdem a estabilidade termodinâmica em temperaturas acima de 650 °C sob atmosfera de hidrogênio (GUTFLEISCH; HARRIS, 1996), passando por uma transformação de fase, isto é, a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ é decomposta em hidreto de neodímio (NdH_2), uma fase de Fe- α e em boreto de ferro (Fe_2B). Ao se alterar novamente o equilíbrio do sistema, como por exemplo evacuando o hidrogênio e, portanto, propiciando um gradiente químico, há uma transformação de fase reversa, resultando na formação da fase inicial $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Este tratamento resulta em um significativo refino de microestrutura, apresentando grãos da ordem de 0,3 μm , levando a elevados valores de coercividade (RYBALKA et al., 2003).

De um ponto de vista químico, a reação induzida por hidrogênio pode ser descrita como a Equação 2.5 :



Onde o teor de hidrogênio é dependente da temperatura de processo e da pressão de hidrogênio aplicada. ΔH , por sua vez, é a entalpia da reação (GUTFLEISCH; HARRIS, 1996).

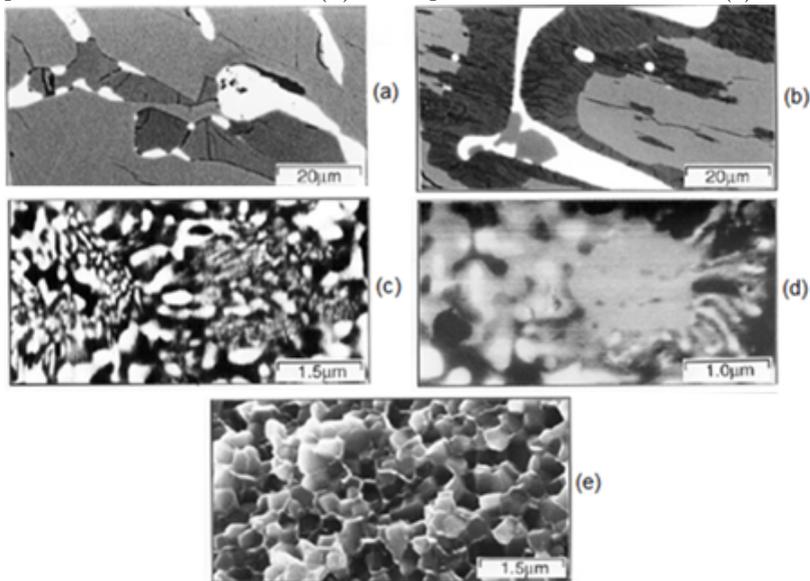
A reação na direção de desproporção, ou seja, na direção da formação das três fases distintas, é exotérmica. Já a reação de recombinação, que acontece no sentido reverso, é endotérmica e ocorrendo mediante à saída de hidrogênio, resultando na recuperação do composto inicial da equação 2.5 (RYBALKA et al., 2003).

A Figura 19 ilustra cada etapa do tratamento HDDR. Inicialmente parte-se da liga no seu estado bruto, com tamanhos de grão maiores que 20 μm , como ilustrado na Figura 19(a). A medida que a hidrogenação inicia, cria-se uma frente de desproporção que começa nos contornos de grão em direção ao seu centro (Figura 19(b)). Esta etapa de Hidrogenação - Desproporção (HD) acontece simultaneamente, até que toda a liga esteja desproporcionada (Figura 19c).

Para retornar ao composto inicial, o equilíbrio termodinâmico é alterado pela evacuação da atmosfera do sistema, provocando a desorção do hidrogênio e por consequência a recombinação das fases NdH_2 , $\text{Fe}\alpha$ e Fe_2B na fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Esta etapa de Dessorção - Recombinação (DR) ocorre simultaneamente até que toda a liga esteja recombinada. O estágio inicial está ilustrado na Figura 19(d). Ao completar a recombinação, a microestrutura resultante apresenta grãos de tamanho submicrométrico, na ordem de 0,3 μm , como mostra a Figura 19(e).

Deste modo, o processo HDDR converte uma microestrutura grosseira, na qual os grãos podem apresentar tamanhos com dezenas de micrometros, em uma de granulação ultrafina e até mesmo nanométrica, onde o tamanho do grão é da ordem do tamanho de um único domínio magnético (300 nm), o qual se admite ser a explicação para a alta coercividade deste material (TAKESHITA; MORIMOTO, 1996). Um problema deste processo é que a consolidação por processos de sinterização convencional não resulta em ímãs com propriedades magnéticas satisfatórias, sendo comumente necessário recorrer à preparação de ímãs compósitos, contudo, as propriedades magnéticas não são maximizadas devido à uma fração do volume ser uma fase paramagnética, geralmente um polímero.

Figura 19 – Representação esquemática das mudanças microestruturais durante várias fases do processo HDDR. Estado inicial (a), parcialmente desproporcionado (b), completamente desproporcionado (c), parcialmente recombinado (d) e completamente recombinado (e).



Fonte: Adaptado de (GUTFLEISCH; HARRIS, 1996)

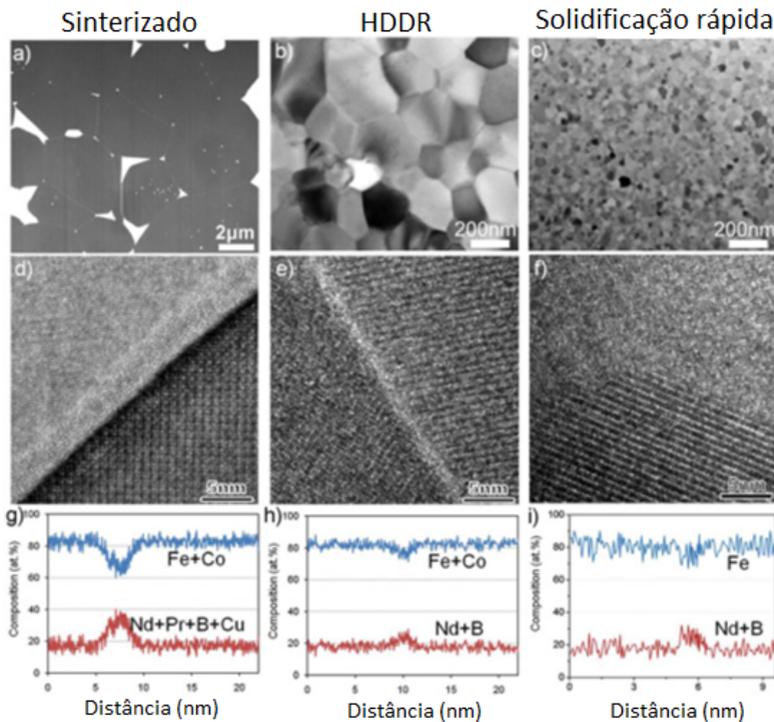
2.6.5 Potencial dos ímãs nanocristalinos

O processo HDDR é capaz de produzir uma microestrutura ultra-refinada com grãos da ordem de $0,3 \mu\text{m}$ em partículas de Nd-Fe-B entre $50 - 300 \mu\text{m}$ de diâmetro (GUTFLEISCH; HARRIS, 1996; NAKAYAMA et al., 1990; RYBALKA et al., 2003), conforme explicado na seção 2.6.4.2. Além disso, com os devidos parâmetros de processamento, é possível se obter pós HDDR com forte textura cristalográfica, ou seja, o eixo c dos grãos da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ podem estar na sua maioria orientados na mesma direção de orientação do eixo c da partícula monocristalina (ENGERROFF, 2015; SEPEHRI-AMIN et al., 2015). Estas características microestruturais sugerem que o processo HDDR tem potencial para ser usado no desenvolvimento de ímãs de Nd-Fe-B com alta coercividade e alta remanência. Entretanto, os valores típicos de coercividade reportados para pós HDDR estão entre 800 kA/m (1 T) e 1200 kA/m (1,5

T), o que é muito abaixo do valor de 2000 kA/m (2,5 T) esperado para este tamanho de grão (HONO; SEPEHRI-AMIN, 2012).

Foi reportado que a coercividade em ímãs nanocristalinos obtidos por solidificação rápida também é influenciada pela presença da fase rica em Nd nos contornos de grão (GIRT et al., 2001). Estes estudos microestruturais indicam que a química do contorno de grão é de grande importância na coercividade de ímãs nanocristalinos de Nd-Fe-B.

Figura 20 – Imagem obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados de um ímã sinterizado (a), pó HDDR (b), e fita obtida por solidificação rápida (c). Imagens de TEM de alta resolução dos contornos de grãos (d – f) e os perfis de concentração de elementos químicos nos contornos de grão obtidos pela técnica de sonda atômica tridimensional (3DAP) dos respectivos ímãs (g – i).



Fonte: Adaptado de (HONO; SEPEHRI-AMIN, 2012).

Na Figura 20 pode-se observar a microestrutura típica de um

ímã sinterizado (a), pó HDDR (b) e fita obtida por solidificação rápida (c), todos com valores de coercividade semelhantes. O tamanho de grão do pó HDDR e da fita obtida por solidificação rápida são ordens de grandeza menor que o tamanho de grão do ímã sinterizado.

As imagens (d), (e) e (f) da Figura 20 mostram em detalhes o contorno de grão de um ímã sinterizado, pó HDDR e fita obtida por solidificação rápida respectivamente. Detectou-se que a espessura da fase de contorno de grão diminui com a diminuição do tamanho de grão, chegando ao ponto que na fita obtida por solidificação rápida os grãos da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ estão quase em contato direto uns com os outros (HONO; SEPEHRI-AMIN, 2012).

Perfis de concentração de elementos químicos através das fases $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e contorno de grão são medidos pela técnica de sonda atômica tridimensional (*3-D atom probe*), e os resultados podem ser observados na Figura 20 (g), (h) e (i). Apesar da imprecisão da técnica para medir a concentração de elementos químicos em regiões tão pequenas, nota-se que a concentração de terras raras decresce com a diminuição da espessura da fase de contorno de grão. Ainda assim, nota-se que a concentração de elementos ferromagnéticos (Fe e Co) nos três casos é superior a 60%, o que sugere que a fase de contorno de grão apresente um comportamento ferromagnético (HONO; SEPEHRI-AMIN, 2012).

Observações destes contornos de grão por microscopia Lorentz, técnica utilizada para observação de domínios magnéticos, reforçam a hipótese de que a fase intergranular apresenta um comportamento ferromagnético (SEPEHRI-AMIN et al., 2012). Isso significa que nos três tipos de ímãs os grãos da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ estão acoplados magneticamente. Li (LI et al., 2009) utilizou microscopia eletrônica de transmissão Lorentz para observar a movimentação das paredes de domínio magnético em ímãs HDDR. Foi concluído que a coercividade nestes ímãs é controlada pela força de ancoramento dos domínios magnéticos nos contornos de grãos, e que a formação de uma camada intergranular rica em Nd causa um aumento na força de ancoramento. Esta força surge devido a grande diferença de anisotropia magnetocristalina entre a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (dura) e a fase de contorno de grão (mole). Se o teor de terras raras nos contornos de grãos for aumentado suficientemente para desacoplar magneticamente os grãos da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, a coercividade dos ímãs de Nd-Fe-B obtidos por HDDR pode aumentar substancialmente (HONO; SEPEHRI-AMIN, 2012), seguindo a relação de Ramesh (Equação 2.4), conforme a Figura 13.

Se tal microestrutura ideal puder ser conseguida em ímãs densos, será possível a produção de ímãs de Nd-Fe-B altamente coerci-

vos livres de TRP para aplicações em motores elétricos e outros equipamentos com aplicações em alta temperatura. Diferentes técnicas de consolidação como deformação à quente, sinterização assistida por pressão, sinterização por plasma pulsado, têm se mostrado eficazes na consolidação de ímãs nanocristalinos, permitindo atingir propriedades magnéticas equiparáveis aos ímãs obtidos por rotas tradicionais, porém sem adição de TRP (CASTLE et al., 2016; GOPALAN et al., 2009; HUANG et al., 2016). Entretanto, além do problema da baixa produtividade industrial, estas técnicas são muito especializadas e, portanto, bastante caras para implementação em larga escala.

2.7 PRINCIPAIS ASPECTOS DA SINTERIZAÇÃO

Não existe uma definição de sinterização que abranja todos os aspectos teóricos e práticos, bem como os diversos estágios desde o pó solto e modelos de sinterização, até os últimos estágios de elevada densificação (THUMMLER; OBERACKER, 1995).

Sinterização pode ser entendido como "transporte de material termicamente ativado em uma massa de pó ou compactado poroso, diminuindo a superfície específica pelo crescimento de contatos entre partículas, redução do volume dos poros e alteração de sua geometria. Uma fase líquida pode estar presente durante o processo" (THUMMLER; OBERACKER, 1995).

De um ponto de vista prático, sinterização é o tratamento térmico de uma massa de pó ou um compactado poroso a fim de alterar suas propriedades no sentido de um corpo livre de poros" (THUMMLER; OBERACKER, 1995).

O início da sinterização pode ser definido como "a transformação de ligações químicas secundárias em ligações químicas primárias em estado sólido", isto é, quando átomos da superfície pertence igualmente a no mínimo duas partículas (THUMMLER; OBERACKER, 1995).

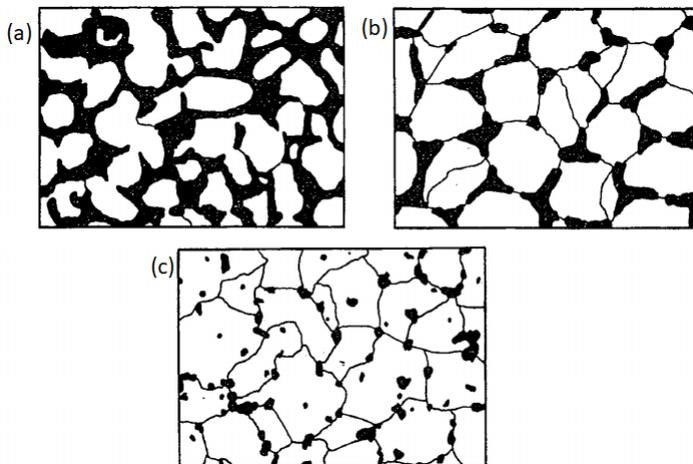
2.7.1 Estágios da sinterização

A força motriz de qualquer mecanismo de sinterização em estado sólido está em reduzir a energia livre do sistema, que pode ser feita através da redução da superfície específica devido ao crescimento de contato entre as partículas, a um decréscimo no volume de poros e/ou na esferoidização dos mesmos, na eliminação de defeitos da rede (KANG,

2005; THUMMLER; OBERACKER, 1995).

A sinterização em estado sólido pode ser dividida em três estágios, conforme mostra a Figura 21.

Figura 21 – Representação esquemática dos estágios de sinterização: primeiro estágio (a), estágio intermediário (b) e estágio final (c).



Fonte: Adaptado de (THUMMLER; OBERACKER, 1995).

O primeiro estágio é caracterizado pela transformação de ligações secundárias, situadas nas regiões de contato entre as partículas, em ligações primárias. Isto é, a matéria torna-se contínua na região dos contatos. Neste estágio não ocorre grande movimentação de partículas nem retração do corpo a verde (THUMMLER; OBERACKER, 1995).

No segundo estágio, as partículas perdem gradativamente sua identidade pelo crescimento da região entre os contatos. Uma rede de poros é formada, onde sua maior parte é conectada com a superfície. Nesta etapa ocorre a maior parte da densificação e o crescimento de grão.

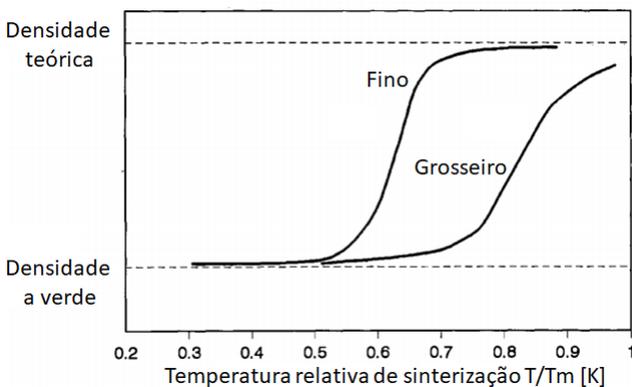
É denominado de terceiro estágio de sinterização, ou estágio final, quando atinge-se entre 90 e 95% da densidade relativa. Neste estágio os poros estão em sua maioria isolados e esferoidizados. Em alguns casos, quando gases não difundem pelo material, estes ficam presos na porosidade e a densificação total torna-se impraticável assim que a pressão de gas interna ao poro entra em equilíbrio com a pressão exercida pela superfície do poro. Quando os poros estão essencialmente vazios, no caso da sinterização em vácuo, ou quando os gases presos nos

poros difundem facilmente pela matriz sólida, uma densificação lenta pode ocorrer, especialmente em microestruturas refinadas (KANG, 2005; THUMMLER; OBERACKER, 1995).

Diversos produtos sinterizados são considerados como altamente densificados, como aços, ímãs e carbetos, onde foi atingido o estágio final de sinterização ou o final do segundo estágio.

Utilizando-se pós com tamanho de partícula grosseiro (50 a 200 μm), atinge-se principalmente o primeiro e o início do segundo estágio de sinterização. Por outro lado, quando utiliza-se pós finos (1 a 10 μm), dificilmente se identifica o primeiro estágio, já que retração e crescimento de grão começam em baixas temperaturas, e boa parte do processo de sinterização ocorre durante o aquecimento (THUMMLER; OBERACKER, 1995). A densificação de pós finos e grosseiros em função da temperatura está representada de forma esquemática na Figura 22.

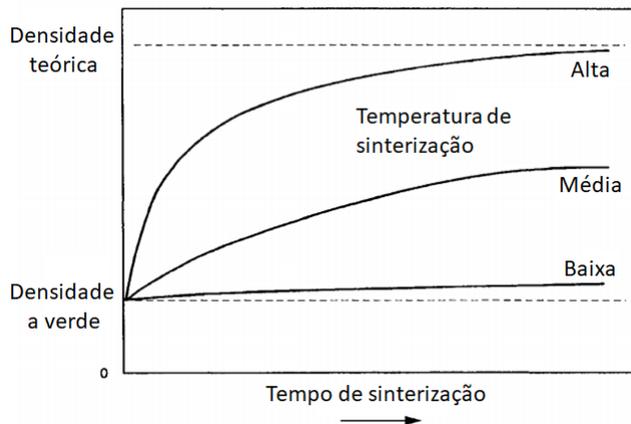
Figura 22 – Representação esquemática da dependência da temperatura de sinterização na densificação de um compactado de pó fino (1-10 μm) e pó grosseiro (50 a 200 μm).



Fonte: Adaptado de (THUMMLER; OBERACKER, 1995)

A Figura 23 mostra de forma esquemática a influência da temperatura e do tempo de sinterização partindo de compactados a verde com propriedades semelhantes. Nota-se que é necessário atingir uma temperatura suficientemente alta para a total densificação.

Figura 23 – Representação esquemática da densificação em função do tempo para diferentes temperaturas de sinterização.



Fonte: Adaptado de (THUMMLER; OBERACKER, 1995).

2.7.2 Sinterização assistida por fase líquida

A principal vantagem de utilizar o processo de sinterização assistida por fase líquida é o grande aumento da taxa de sinterização, tornando possível atingir valor de densidade próximos a densidade máxima em curtos ciclos de sinterização, caso haja um bom molhamento da fase líquida. A taxa de densificação depende da quantidade de fase líquida, a qual pode representar até 30% do volume, ou até mesmo mais dependendo do sistema (KANG, 2005; THUMMLER; OBERACKER, 1995).

A sinterização pode ocorrer com fase líquida transiente (temporária) ou permanente (KANG, 2005; THUMMLER; OBERACKER, 1995). Neste trabalho será abordada a sinterização por fase líquida permanente.

Dentre os diversos modelos e teorias para a sinterização por fase líquida, podemos destacar o modelo clássico e o modelo do preenchimento de poros.

2.7.2.1 Modelo clássico

O modelo clássico da sinterização por fase líquida divide a densificação em três estágios:

- (i) Rearranjo de partículas pelo líquido;
- (ii) Solução e reprecipitação;
- (iii) Sinterização por estado sólido;

No primeiro estágio ocorre o rearranjo de partículas pela penetração do líquido no sólido através dos contornos de grão devido a forças capilares. Dependendo da quantidade de fase líquida, o escorregamento de partículas promove uma rápida densificação. A taxa com que este processo ocorre é controlada pelo movimento mecânico das partículas neste complexo sistema de capilaridade. É possível atingir a densificação máxima dependendo da densidade inicial das partículas sólidas e do percentual de fase líquida ($> 35\%$) (THUMMLER; OBERACKER, 1995).

O estágio intermediário, chamado de solução e reprecipitação, é controlado por processos de difusão na fase líquida. Há um arranjo secundário de partículas provocado pela dissolução de átomos em pontos das partículas com raio de curvatura convexa, seguido de sua reprecipitação em pontos de raio de curvatura côncavos, resultando no arredondamento das partículas sólidas e crescimento de grão (KANG, 2005).

O terceiro e último estágio é dominado pela sinterização em estado sólido, levando a coalescência dos poros e das partículas. A taxa de densificação passa a ser lenta e ocorre crescimento de grão (KANG, 2005; THUMMLER; OBERACKER, 1995).

Estes estágios de densificação previstos no modelo clássico estão representados de forma esquemática na Figura 24.

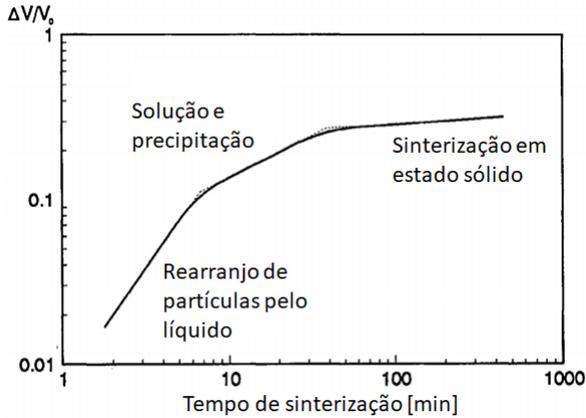
2.7.2.2 Modelo do preenchimento de poros

O modelo de preenchimento de poros na sinterização por fase líquida foi desenvolvido através de uma série de observações experimentais. Este modelo descreve o comportamento do líquido durante a sinterização, ao contrário do modelo clássico (KANG, 2005).

Assim, a sinterização por fase líquida pelo modelo de preenchimento dos poros é descrita em três etapas:

- (i) Coagulação do líquido;
- (ii) Redistribuição do líquido;
- (iii) Preenchimento dos poros pelo líquido;

Figura 24 – Representação esquemática dos estágios da sinterização por fase líquida no modelo clássico.



Fonte: Adaptado de (THUMMLER; OBERACKER, 1995).

A coagulação do líquido é a primeira etapa, onde o líquido flui para minimizar a energia interfacial total líquido/vapor na estrutura de grãos do compactado.

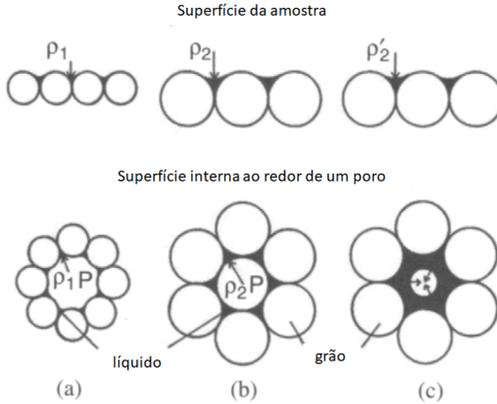
O segundo estágio, a redistribuição do líquido, é um processo através do qual uma microestrutura homogênea é obtida com uma distribuição de poros uniforme.

Estes dois estágios ocorrem em tempos de sinterização relativamente curtos, geralmente acontecendo enquanto o compactado é aquecido até a temperatura de patamar. Por isso, a cinética de sinterização é governada pelo terceiro estágio, o preenchimento de poros pelo líquido (KANG, 2005).

A força motriz para o preenchimento de poros é a diferença na pressão do líquido na superfície da amostra e na superfície do poro, conforme representado de forma esquemática na Figura 25.

Se a pressão de gas dentro do poro é a mesma da superfície da amostra, o raio da superfície curva formada pelo líquido na superfície da amostra (ρ_1) é o mesmo da superfície do poro (ρ_1) devido a pressão hidrostática do líquido (Figura 25(a)). Enquanto o poro é estável, o raio da superfície curva formada pelo líquido cresce linearmente com o crescimento de grão (Figura 25(b)). Quando este raio torna-se igual ao raio do poro devido ao crescimento de grão, a superfície do poro é completamente molhada pelo líquido, sendo este om momento crítico

Figura 25 – Representação esquemática do preenchimento de poros durante o crescimento de grão: (a) antes do crescimento, (b) no momento crítico para o preenchimento e (c) fluxo de líquido para dentro do poro após o momento crítico. P é o raio do poro enquanto que ρ é o raio da superfície curva formada pelo líquido ($\rho_1 > \rho_2 > \rho_2'$).



Fonte: Adaptado de (KANG, 2005).

para o preenchimento dos poros. Com a continuação do crescimento de grão, há um desbalanço das pressões do líquido na superfície da amostra e na superfície do poro, pois o raio da superfície curva formada pelo líquido na superfície do poro é limitado pelo tamanho do poro, enquanto que da superfície da amostra não é. Assim, é induzindo um fluxo de líquido para dentro do poro (Figura 25(c)) (KANG, 2005).

O preenchimento dos poros ocorre em seqüência: poros pequenos primeiro e poros maiores depois.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SELEÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Para atingir o objetivo proposto, a liga $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{60}\text{Co}_8\text{B}_{12}$ %at em forma de lingote foi selecionada. Esta liga apresenta um elevado teor em Nd que, além da formação da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, apresenta uma maior quantidade de fase rica em Nd do que em ligas convencionais. Esta fase apresenta um baixo ponto de fusão devido aos eutéticos Nd-Co (600 e 625 °C) (OKAMOTO, 1993) e Nd-Fe (680 °C) (LANDGRAF et al., 1990), responsável pela formação do líquido durante a sinterização.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL POR VARREDURA

A análise de Calorimetria diferencial por varredura (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC) foi realizada na matéria-prima para caracterização da temperatura de fusão da fase rica em Nd, importante para determinar as temperaturas de sinterização.

O ensaio foi realizado no equipamento NETZSCH STA 449F3 em atmosfera de Hélio, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e 5 °C/min no resfriamento. Foi usada uma amostra de 100 mg, colocada em um cadinho da platina. A temperatura máxima programada foi de 750 °C.

3.3 PROCESSAMENTO HDDR

3.3.1 Preparação inicial

O estado inicial da matéria-prima estava em forma de lingote, conforme a Figura 26. Por se tratar de um material frágil, o lingote foi cominuído em partículas grosseiras através de impactos, obtendo-se pedaços de até 5 gramas. A partir do lingote cominuído, foram separadas porções de 50 gramas de material para a etapa seguinte do processo, a Decrepitação por Hidrogênio (HD: *Hydrogen Decrepitation*).

Figura 26 – Fragmento de lingote à base de Nd-Fe-B.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.2 Decrepitação por Hidrogênio

A etapa de Decrepitação por Hidrogênio foi realizada em bate-ladas de 50 gramas, obtidos através da fragmentação do lingote como descrito no item anterior. O material foi colocado em um cadinho de aço com as extremidades fechadas de forma que evite a perda de material durante o processo, mas ao mesmo tempo permita a entrada de hidrogênio no cadinho. O cadinho foi então posicionado em um forno tubular com atmosfera controlada, conforme a Figura 27 .

Antes de iniciar o processo, limpou-se a atmosfera do forno com purgas de argônio 99.999% e, então, hidrogênio 99.999% foi introduzido no sistema na pressão de 100 kPa. O sistema foi aquecido a uma taxa de 10 °C/min até 120 °C, temperatura a qual a hidrogenação inicia. A medida que a liga foi hidrogenada, recolocou-se hidrogênio no sistema a fim de manter a pressão constante. O processo encerra quando a liga cessa de absorver hidrogênio.

A liga no estado hidrogenado foi levada para dentro de uma câmara anaeróbica, a qual opera em atmosfera de argônio com um teor de oxigênio na ordem de 1 ppm. Dentro da câmara o material foi moído com auxílio da almofariz e pistilo. O pó resultante é selecionado

Figura 27 – Forno tubular utilizado para processamento de decrepitação por hidrogênio e HDDR.



Fonte: Elaborado pelo autor.

com uma peneira de $150\ \mu\text{m}$, ou seja, apenas partículas deste tamanho ou menor foram utilizadas na próxima etapa do processamento. As partículas que não passaram na peneira foram moídas novamente até que atingiram o tamanho máximo desejado.

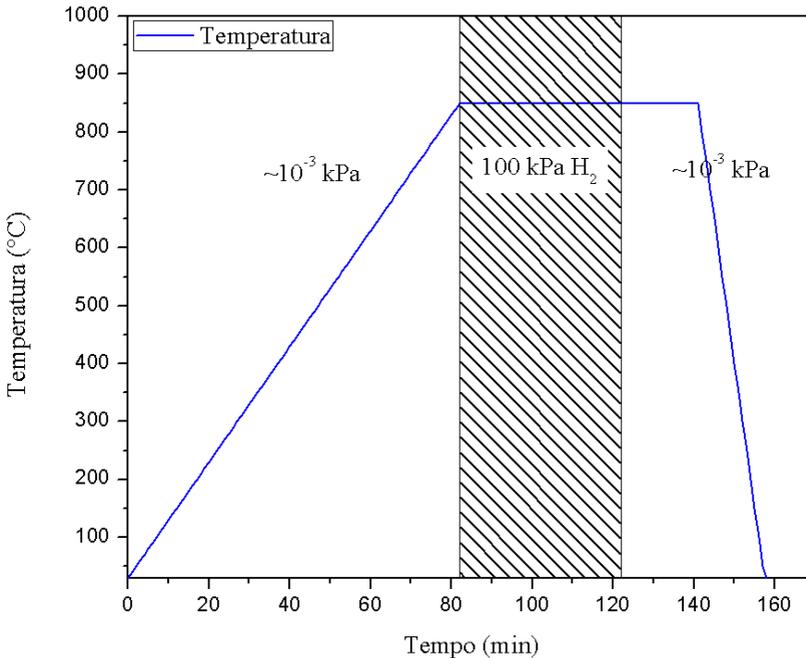
3.3.3 Processo HDDR

O processo HDDR foi realizado em bateladas de 25 gramas de pó obtidos após o processo descrito na seção 3.3.2. O pó foi colocado em um cadinho de aço com as extremidades fechadas de forma que evite a perda de material durante o processo, mas ao mesmo tempo permita a entrada de hidrogênio no cadinho. De forma semelhante à descrita no item anterior, o cadinho foi posicionado no forno e purgas de argônio 99,999% são realizadas para limpar a atmosfera do forno.

O sistema foi aquecido a $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ sob vácuo ativo, mantendo

uma pressão de em torno de 10^{-5} kPa, até $850\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ao atingir a temperatura de patamar, 100 kPa de hidrogênio $99,999\%$ foi introduzido no sistema para favorecer a reação de Hidrogenação - Desproporção. Esta pressão foi mantida constante por 60 minutos, ou seja, introduziu-se mais hidrogênio no sistema a medida que a liga reagia e absorvia o gás da atmosfera do forno. Ao final destes 60 minutos, inicia-se a etapa de Dessorção - Recombinação, onde a atmosfera de hidrogênio foi removida para reestabilizar a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Nesta etapa, manteve-se o sistema em vácuo ativo para que o hidrogênio desorvido seja constantemente removido, mantendo o equilíbrio da reação constante. Ao final, o sistema foi resfriado por convecção forçada. O ciclo do processo HDDR está ilustrado na Figura 28.

Figura 28 – Representação esquemática do processo HDDR realizado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O material resultante do processo de refino de grão HDDR foi levado para a câmara anaeróbica. Como este pó fica em um estado aglomerado após o tratamento térmico, ele foi novamente moído com auxílio da almofariz e pistilo, selecionado com uma peneira de $150\text{ }\mu\text{m}$.

Após a moagem, 2 gramas de pó foram separados para a confecção de uma amostra para caracterização das propriedades magnéticas.

3.4 PROCESSAMENTO DE SINTERIZAÇÃO

Com o intuito de utilizar o processo convencional, já estabelecido na indústria para obtenção de ímãs à base de Nd-Fe-B sinterizados, nesta sessão serão descritas as etapas para a sinterização do pó HDDR realizados neste trabalho.

3.4.1 Moagem fina

A redução do tamanho de partícula do pó HDDR ($150 \mu\text{m}$) para o tamanho de partícula comumente utilizado no processo convencional de sinterização (5 a $10 \mu\text{m}$) foi realizado por meio de um moinho de esferas planetário. As moagens foram realizadas em um moinho RETSCH PM100. Utilizou-se um vaso de moagem de 250 mL, onde foram processadas bateladas de 25 gramas de pó HDDR com 80 mL de hexano como agente dispersante, e 200 gramas de esferas de aço de 10 mm para cominuição. O restante do volume do vaso foi preenchido com argônio. As moagens foram efetuadas a 300 RPM por uma duração de 60 minutos. Ao final, o hexano foi extraído com auxílio de uma bomba mecânica de vácuo. O vaso de moagem, agora sob vácuo, foi levado para dentro da câmara anaeróbica para manipulação do pó fino.

3.4.2 Alinhamento e Compactação

Para a obtenção dos corpos a verde para sinterização, faz-se necessária a etapa de compactação de pós. Para tal, moldes cilíndricos de borracha foram preenchidos com 3,5 gramas de pó fino e selados à vácuo dentro da câmara anaeróbica. Os moldes selados foram levados à prensa isostática (SXKYYC U series KJYu150), onde uma pressão de 150 MPa foi aplicada por 10 segundos. Após o processo de compactação os moldes foram levados novamente à câmara anaeróbica, onde os compactados foram retirados dos moldes, aferidos em massa e dimensões e posicionados em uma barca de aço para a próxima etapa: sinterização.

Para verificar o potencial de produção de ímãs anisotrópicos, aplicou-se um campo magnético de 4 T previamente à etapa de compactação, de forma a tentar alinhar as partículas policristalinas de pó

HDDR.

3.4.3 Sinterização

Dentro da câmara anaeróbica, as amostras posicionadas na barca de aço foram colocadas em uma retorta de aço, selando a extremidade aberta com uma válvula para manter a atmosfera de argônio, evitando assim o contato das amostras com o ar atmosférico. Para cada ciclo de sinterização realizado, foram utilizadas seis amostras.

A retorta selada foi retirada da câmara anaeróbica e, em seguida, acoplada a um forno com sistema de alto vácuo (10^{-7} kPa).

O processo de sinterização foi realizado em três temperaturas: 660 °C, 710 °C e 810 °C. Estes valores foram determinados com base no ensaio de DSC.

O taxa de aquecimento até a temperatura de patamar foi fixada em 10 °C/min, e o tempo de patamar para cada uma das temperaturas foi variado de: 30, 120, 240 e 360 minutos.

Ao final da sinterização, a retorta de aço, ainda sob alto vácuo, foi refrigerada por convecção forçada até a temperatura ambiente.

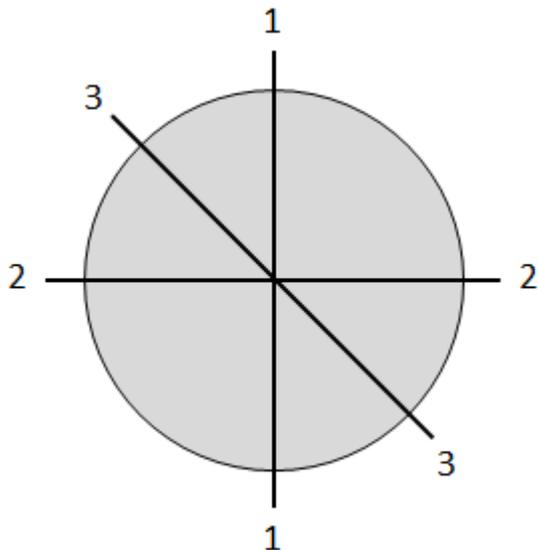
3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Nesta sessão estão descritos os parâmetros das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

3.5.1 Densidade

A caracterização da densidade das amostras sinterizadas foi realizada pelo método de Arquimedes, com auxílio de uma balança Mettler Toledo XS204. O fluido utilizado para imersão das amostras foi o álcool 99.5% de pureza. Para amostras que apresentaram porosidade aberta, o método de Arquimedes não apresenta resultados coerentes, sendo assim a densidade geométrica foi calculada com aferição da massa na balança Mettler Toledo e das dimensões (diâmetro e altura) com um paquímetro, utilizando três pontos distintos, conforme a Figura 28, e então a média foi considerada.

Figura 29 – Representação da vista superior de uma amostra cilíndrica, mostrando a disposição das três medidas realizadas para obtenção da altura e diâmetro médio.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.5.2 Caracterização magnética

Previamente à caracterização magnética, as amostras foram magnetizadas com auxílio de um magnetizador de pulso Globalmag CP-2000. Um campo pulsado de 4 T foi aplicado três vezes para assegurar a total saturação das amostras. Em seguida, as propriedades magnéticas foram caracterizadas em um Histeresigrafo Brockhaus E1800.

3.5.3 Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural foi realizada através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em equipamentos disponíveis no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) (JEOL JSM-6390LV) e no LabMat (VEGA3 TESCAN), ambos situados na UFSC.

As amostras para análise de superfície de fratura foram obtidas

de lascas das amostras sinterizadas. As lascas foram produzidas através de impacto, fraturando a amostra.

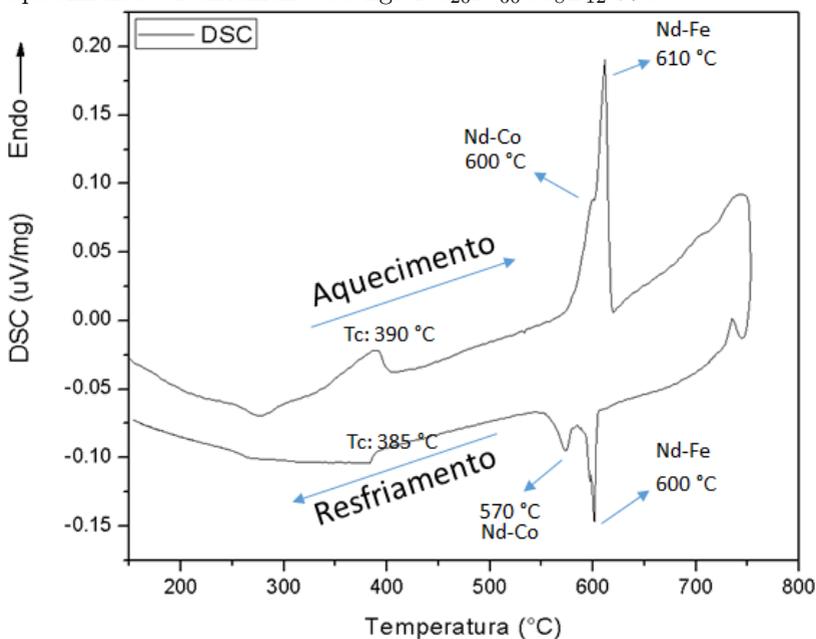
A análise da distribuição de fase rica em Nd foi realizada em amostras preparadas metalograficamente. Foi utilizada a lixa 500 mesh ($28\ \mu\text{m}$) para a adequação de superfície para o polimento. Este último foi realizado em dois passes: o primeiro com partículas de diamante $9\ \mu\text{m}$, seguido do passe final com partículas de diamante de $3\ \mu\text{m}$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE DSC

As temperaturas de sinterização foram determinadas a partir do resultado do ensaio de DSC. O ensaio completo, ou seja, aquecimento e resfriamento estão apresentados na Figura 30.

Figura 30 – Curva obtida através da análise de DSC para os ciclos de aquecimento e resfriamento da liga $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{60}\text{Co}_8\text{B}_{12}$ % at.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na parte da curva referente ao aquecimento, observa-se um primeiro pico a 390°C . Este pico está relacionado com a T_C da liga, que é superior a da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (aproximadamente 320°C) devido ao teor de Co presente. O Co apresenta a maior T_C dentre os elementos puros, e é adicionado a liga de Nd-Fe-B para elevar a estabilidade térmica da mesma (SHIBATA; ARAI, 1985).

Ainda no aquecimento, nota-se um segundo pico de elevada in-

tensidade, com uma descontinuidade em 600 °C, e o valor de máximo em 610 °C. Este pico está relacionado com a fusão da fase rica em Nd. Como há uma descontinuidade neste pico, pode-se supor que existe mais de uma fase fundindo. Esta hipótese fica bastante evidenciada na parte da curva referente ao resfriamento.

No resfriamento há uma separação dos picos, mostrando claramente a presença de duas fases cristalizando em temperaturas diferentes. Observa-se que a temperatura de solidificação encontrada no resfriamento difere da obtida no aquecimento. Esta diferença é relacionada a condição de super resfriamento constitucional (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009), onde existe um gradiente de concentração de soluto em função da distância da interface de solidificação. Outro fator que pode estar resultando nesta diferença é a taxa de resfriamento (5 °C/min) mais lenta que a taxa utilizada no aquecimento (10 °C/min).

Uma vez que a liga em questão apresenta além do Fe e Co, um elevado teor de Nd, pode-se relacionar estes picos à solidificação dos eutéticos Nd-Fe e Nd-Co. Neste caso de super resfriamento constitucional, o eutético Nd-Fe solidifica primeiro em 600 °C, enriquecendo o líquido restante com Co. Em 570 °C solidifica o eutético Nd-Co.

Como a fusão sempre ocorre na temperatura de equilíbrio, mesmo com elevadas taxas de aquecimento (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009), considerou-se a temperatura de 610 °C, relativa ao pico da fusão do eutético Nd-Fe, como referência para as temperaturas de sinterização.

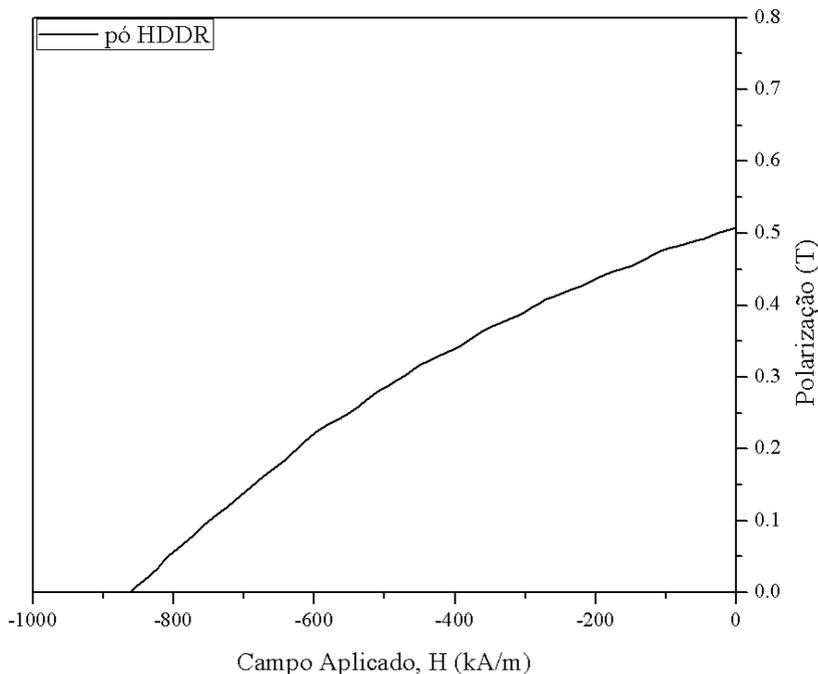
As temperaturas de sinterização foram determinadas 50, 100 e 200 °C acima da temperatura referência (660, 710 e 810 °C respectivamente). Desta forma espera-se minimizar a temperatura necessária para se atingir a densificação total do ímã, preservando uma microestrutura refinada.

4.2 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E MICROESTRUTURA DO PÓ HDDR

O segundo quadrante da curva de histerese do pó obtido após o processo HDDR da liga $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{60}\text{Co}_8\text{B}_{12}$ % at está mostrado na Figura 31. As propriedades magnéticas extraídas da curva de desmagnetização estão apresentadas na Tabela 1.

Para um material isotrópico, o valor de remanência obtido (0,51 T) com o pó HDDR está abaixo do valor limite de um ímã isotrópico (0,80 T). O limite teórico está relacionado com o valor de saturação

Figura 31 – Segundo quadrante da curva de histerese do pó HDDR.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 1 – Propriedades magnéticas do pó HDDR.

	Remanência (T)	Coercividade (kA/m)	BH _{max} (kJ/m ³)
pó HDDR	0,51 ± 0,01	853 ± 65	32 ± 2

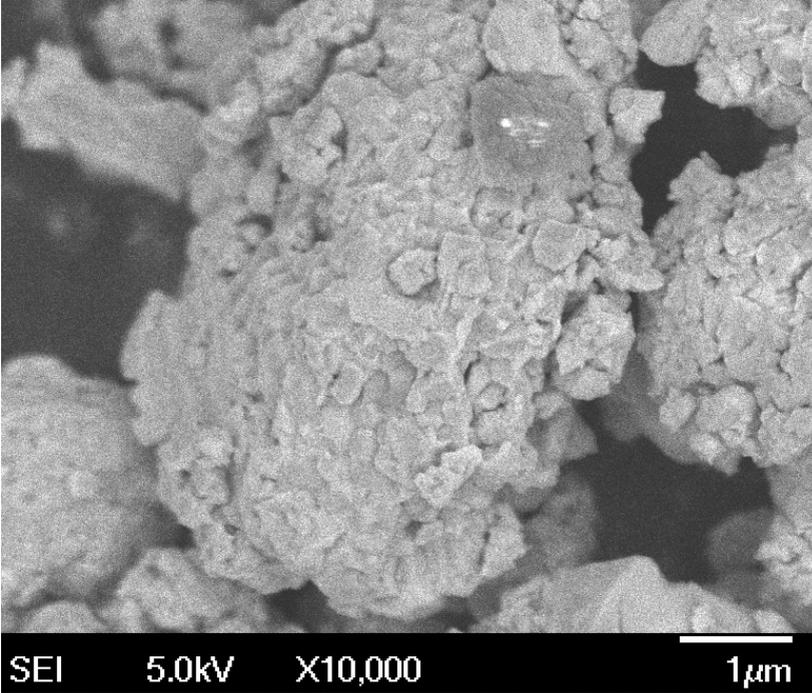
Fonte: Elaborado pelo autor.

da fase Nd₂Fe₁₄B, que é 1,60 T (HERBST, 1991). Esta diferença é justificada pelo elevado teor em Nd da liga, resultando em uma elevada fração volumétrica de fase paramagnética rica em Nd. Além desta fase, podem estar presentes diferentes tipos de boretos devido ao elevado teor de B. Desta forma, o valor da remanência é diluído pela presença destas outras fases que não contribuem de forma significativa para a

polarização remanente (J_r) do ímã.

A Figura 32 mostra uma imagem obtida por MEV de uma partícula de pó da liga $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{60}\text{Co}_8\text{B}_{12}$ % at após o processamento HDDR, evidenciando a presença de grãos submicrométricos e a efetividade do processo HDDR em realizar o refino de grão.

Figura 32 – Imagem obtida por MEV de uma partícula de pó HDDR.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando o valor de coercividade do pó HDDR (853 kA/m), pode-se afirmar que o valor obtido está de acordo com os valores encontrados na literatura (KAWASHITA et al., 2003; NAKAYAMA et al., 1994; SEPEHRI-AMIN et al., 2010; KAWASHITA et al., 2004). Ainda assim, esse valor de coercividade está abaixo do previsto por dois motivos: pelo tamanho de grão submicrométrico, segundo a relação de (RAMESH; SRIKRISHNA, 1988), como também pelo teor de fase rica em Nd que segundo o trabalho de (SEPEHRI-AMIN et al., 2010), se redistribuiu nos contornos de grão e tem o potencial de aumentar os valores de coercividade.

O valor máximo possível de $(BH)_{\max}$ para um ímã, calculado pela Equação 2.3, com o valor de remanência de 0,51 T é de 52 kJ/m^3 . O valor obtido, 32 kJ/m^3 para o pó HDDR é justificado pelo formato da curva de desmagnetização (Figura 31). Em um caso ideal, o valor de J permanece constante a medida que o campo reverso é aplicado. No caso do pó HDDR obtido, o valor de J decresce continuamente, resultando em um valor de $(BH)_{\max}$ abaixo do ideal.

4.3 ÍMÃS SINTERIZADOS

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados relativos a densidade, propriedades magnéticas e microestrutura dos ímãs obtidos.

4.3.1 Densificação e microestrutura

Na Tabela 2 estão apresentados os valores de densidade das amostras produzidas em cada condição de sinterização.

Tabela 2 – Valores de densidade obtidos para cada ciclo de sinterização.

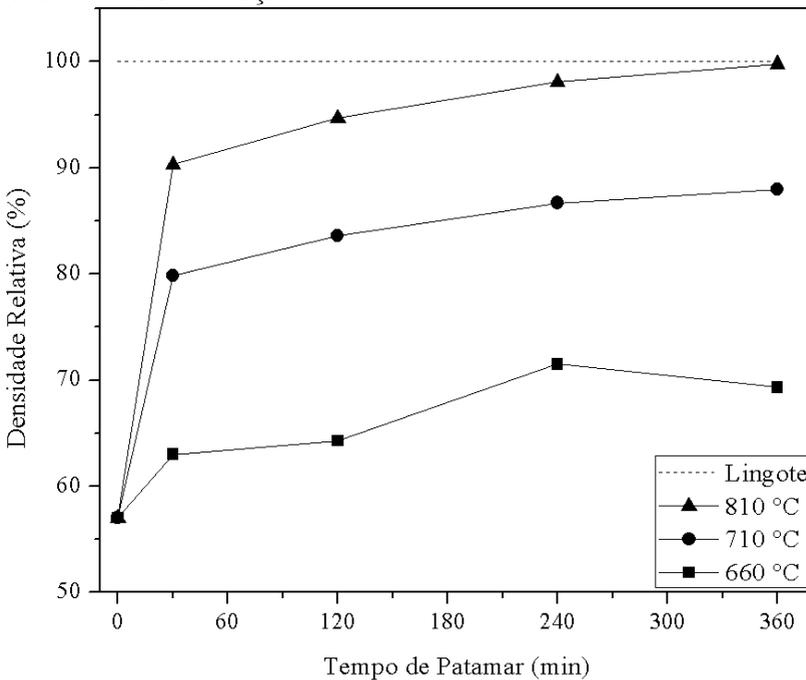
Amostra	Densidade (g/cm^3)	Densidade Relativa (%)
Lingote	$7,44 \pm 0,01$	$100,0 \pm 0,1$
Compactado a verde	$4,23 \pm 0,07$	$56,8 \pm 1,0$
660 °C	30 min	$4,69 \pm 0,08$
	120 min	$4,78 \pm 0,04$
	240 min	$5,42 \pm 0,12$
	360 min	$5,01 \pm 0,09$
710 °C	30 min	$5,94 \pm 0,03$
	120 min	$6,22 \pm 0,02$
	240 min	$6,45 \pm 0,09$
	360 min	$6,55 \pm 0,06$
810 °C	30 min	$6,72 \pm 0,03$
	120 min	$7,05 \pm 0,02$
	240 min	$7,31 \pm 0,04$
	360 min	$7,43 \pm 0,02$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como a liga utilizada apresenta um elevado teor em Nd, optou-se por considerar a densidade do lingote como referência para o valor máximo de densificação, ao invés do valor teórico da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($7,60 \text{ g/cm}^3$). A partir da densidade do lingote, foram calculadas as densidades relativas das amostras, representando então o grau de densificação atingido.

A Figura 33 mostra o grau de densificação obtido para cada condição de sinterização. Partindo da densidade a verde, o ponto de tempo zero na Figura 33, comum a todas as condições de sinterização, observa-se que sempre há um aumento da densidade das amostras. Este fenômeno está associado à fusão da fase rica em Nd, promovendo a sinterização assistida por fase líquida.

Figura 33 – Valores médios de densidade em função do tempo para cada ciclo de sinterização.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nota-se também, na Figura 33, um comportamento assintótico do grau de densificação em função do tempo para cada temperatura de sinterização. Como a sinterização é um processo termicamente ati-

vado, a densificação é exponencialmente proporcional à temperatura. De forma geral, o $\ln t$ é proporcional a $1/T$, onde t é o tempo de sinterização necessário para se atingir um certo grau de densificação e T a temperatura (KANG, 2005).

Esta correlação é evidenciada nas temperaturas de sinterização de 710 °C e 810 °C. Nota-se que a densificação atingida a 810 °C por 30 min (90,3%) de sinterização é equivalente a densificação atingida a 710 °C por 360 min (88,0%). Isto significa que um aumento de 100 °C, ou 14%, na temperatura de sinterização foi suficiente para reduzir em 12 vezes o tempo para atingir o mesmo grau de densificação.

Os resultados apresentados na Figura 33 podem ser comparados com a Figura 23 da seção 2.7.1. Pode-se afirmar, com base na representação esquemática, que 660 °C é uma temperatura de sinterização baixa, 710 °C uma temperatura considerada intermediária e, por fim, 810 °C uma temperatura alta de sinterização, atingindo-se valores de densidade próximos ao do lingote.

Na Figura 34 estão apresentadas as imagens de superfície de fratura de amostras obtidas nos extremos de tempo para cada temperatura de sinterização. Apesar de não ser quantificável, é possível evidenciar de forma qualitativa a gradual redução da porosidade nas amostras sinterizadas.

Obseva-se uma grande diferença na porosidade para a temperatura de sinterização de 710 °C, onde o grau de densificação vai de 79,8% para 88,0%, variando o tempo de 30 minutos para 360.

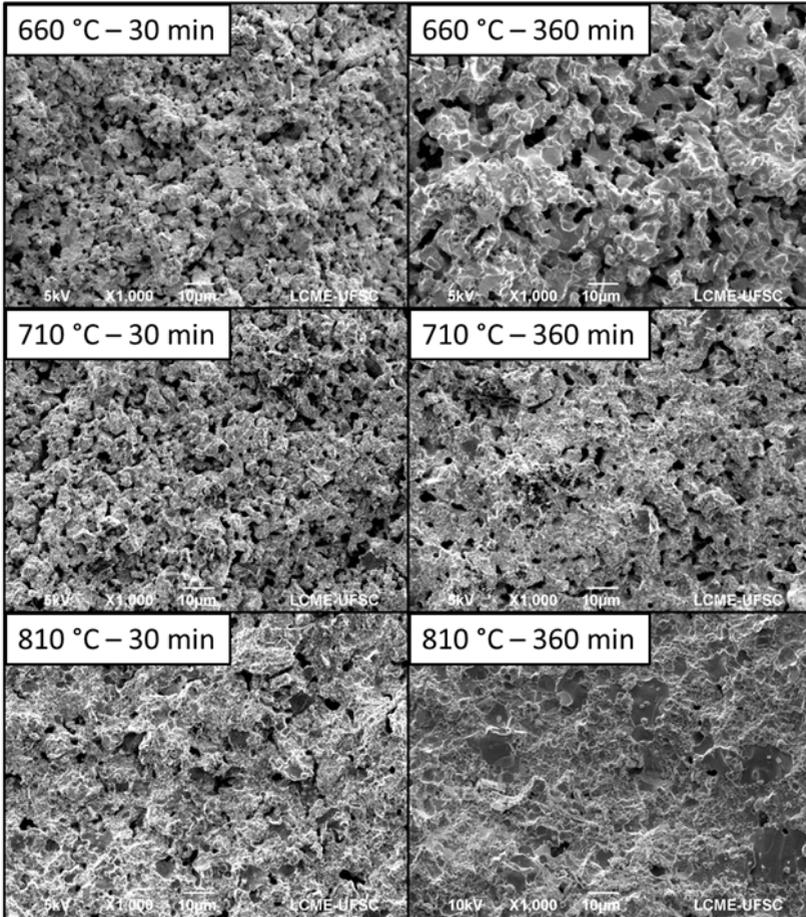
A amostra sinterizada a 810 °C por 30 min apresenta um aspecto semelhante a amostra sinterizada a 710 °C por 360 min, pelo fato de elas atingirem um grau de densificação semelhante.

Nota-se, ainda na Figura 34, que a amostra sinterizada a 810 °C por 360 min apresenta apenas porosidade residual, o que corrobora com o valor encontrado de 99,8% de densificação.

A sinterização destes ímãs pode ser explicado pelo modelo do preenchimento de poros na sinterização assistida por fase líquida, conforme a seção 2.7.2.2. Os dois primeiros estágios, a (i) coagulação do líquido e (ii) a distribuição do líquido com eventual rearranjo de partículas, explicam a sinterização até o grau de densificação de 90%.

No primeiro estágio, a fase rica em Nd funde e coagula a fim de minimizar a energia interfacial entre líquido e vapor dentro do compactado. Uma vez que o líquido está formado, inicia o segundo estágio, que é a distribuição da fase rica em Nd pela microestrutura. Este estágio é função do ângulo de molhamento entre fase rica em Nd e a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, e do ângulo diédrico entre os grãos desta última fase.

Figura 34 – Imagem de MEV da superfície de fratura de amostras sinterizadas em 660 °C, 710 °C e 810 °C por 30 e 360 minutos.



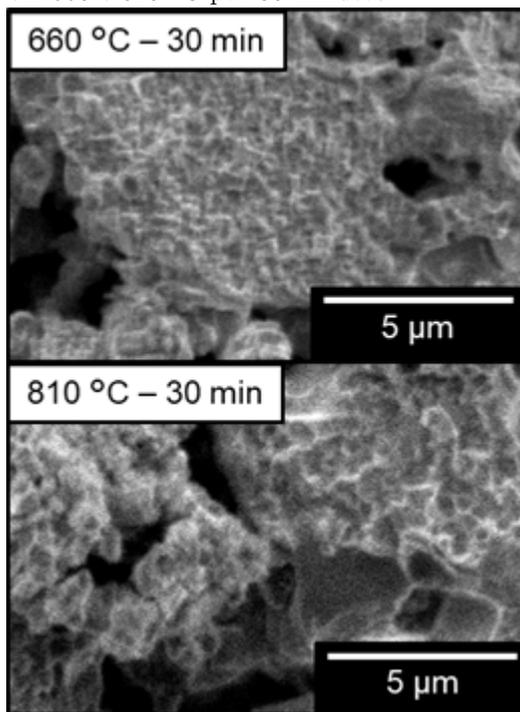
Fonte: Elaborado pelo autor.

Como o ângulo diédrico é próximo de zero, ou seja, as faces dos grãos são paralelas, e o ângulo de molhamento entre as duas fases é baixo, ocorrerá por capilaridade a distribuição da fase rica em Nd. Neste processo de distribuição do líquido, a microestrutura se homogeneiza e apresenta uma distribuição de poros relativamente uniforme.

Nestes dois primeiros estágios não é evidenciado o crescimento dos grãos, o que é esperado no modelo de preenchimento de poros.

Observa-se na Figura 35 que o tamanho de grão da amostra sinterizada a 810 °C por 30 minutos é semelhante ao da amostra sinterizada a 660 °C por 30 minutos, ambos ainda na escala submicrométrica. No modelo clássico, o segundo estágio é descrito pela dissolução dos átomos por uma fina camada de líquido na região de contato entre os grãos, seguida da reprecipitação na região de pescoço adjacente aos poros, resultando no crescimento e arredondamento dos grãos.

Figura 35 – Imagem de MEV da superfície de fratura de amostras sinterizadas em 660 e 810 °C por 30 minutos.



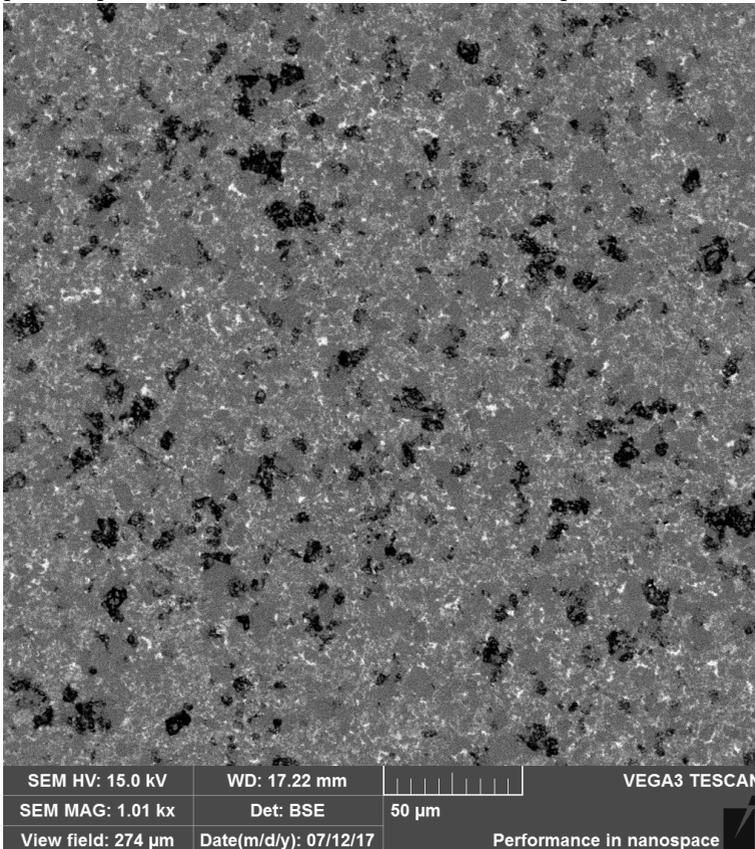
Fonte: Elaborado pelo autor.

O terceiro estágio, que é o preenchimento dos poros pelo líquido, explica a densificação de 90% a 100%. Neste estágio, os poros são preenchidos pela diferença entre a pressão de líquido na superfície do poro e a pressão na superfície da amostra. Nesta etapa a maior parte da porosidade está isolada, tornando o crescimento de grão o principal mecanismo de densificação. A medida que o grão cresce, a fração

volumétrica de líquido presente nos contornos de grão diminui, pois o líquido é empurrado pelo crescimento de grão para a superfície livre dentro dos poros.

Uma vez que os grãos crescem até um certo tamanho crítico, as superfícies dos poros são completamente preenchidas pelo líquido, causando um desbalanço entre a pressão na superfície do poro e na superfície da amostra. Esta diferença de pressão faz com que o líquido flua para dentro dos poros. O tamanho crítico de grão para que esse fenômeno ocorra é função do tamanho médio dos poros e da diferença de pressão entre o interior do poro e a superfície da amostra.

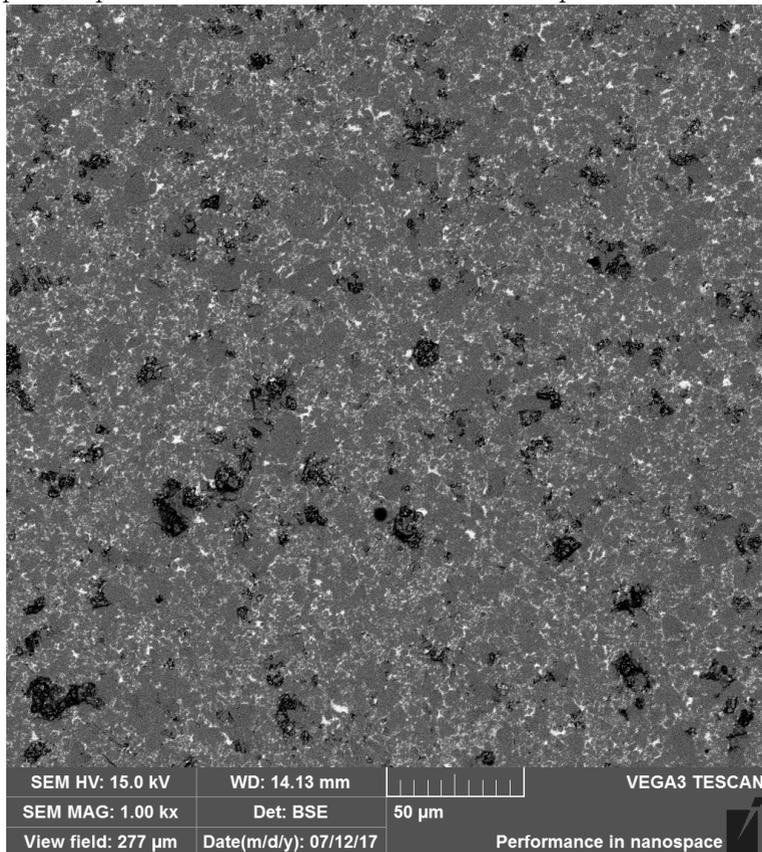
Figura 36 – Imagem de MEV no modo de elétrons retroespalhados da superfície polida de amostra sinterizada a 810 °C por 30 minutos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 36 mostra uma imagem de MEV no modo de elétrons retroespalhados da amostra sinterizada a 810 °C por um período de 30 minutos. Nesta amostra atingiu-se 90% de densificação, o que representa o início do terceiro estágio da sinterização assistida por fase líquida. Nesta figura, observa-se uma distribuição uniforme da porosidade, bem como da fase rica em Nd, que aparece em branco devido ao contraste dos elétrons retroespalhados.

Figura 37 – Imagem de MEV no modo de elétrons retroespalhados da superfície polida de amostra sinterizada a 810 °C por 120 minutos.

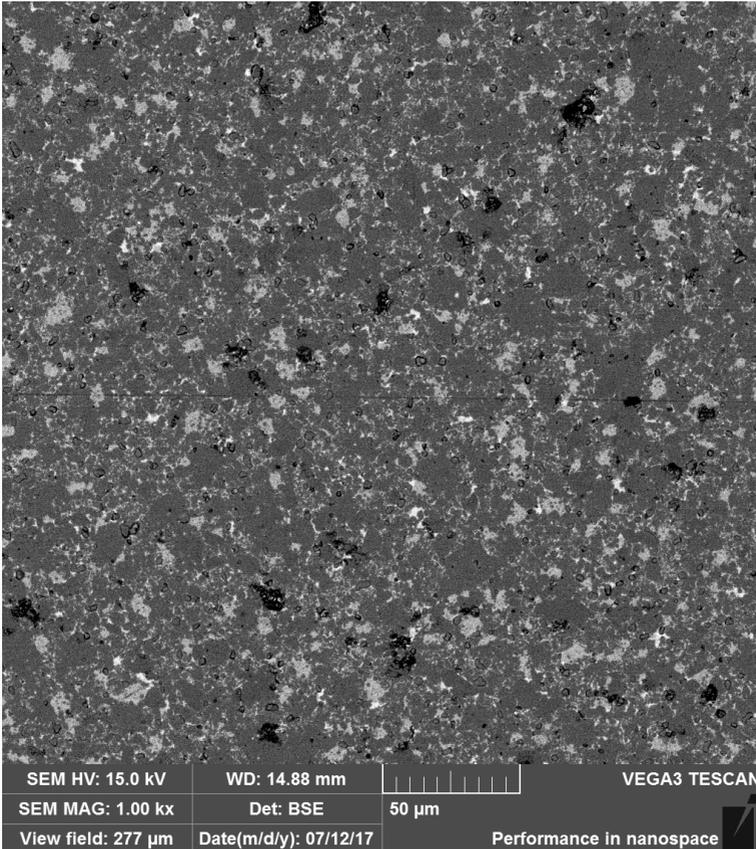


Fonte: Elaborado pelo autor.

Na amostra sinterizada a 810 °C por 120 minutos (Figura 37), que apresenta um grau de densificação de 95%, ainda é observada uma

distribuição homogênea da fase rica em Nd na microestrutura. Entretanto, há uma clara redução da porosidade em relação à amostra sinterizada por 30 minutos (Figura 36). A redução na porosidade é resultado do crescimento de grão, porém o tamanho médio de grão ainda está abaixo do tamanho crítico para ocorrer o preenchimento dos poros pela fase rica em Nd.

Figura 38 – Imagem de MEV no modo de elétrons retroespalhados da superfície polida de amostra sinterizada a 810 °C por 240 minutos.

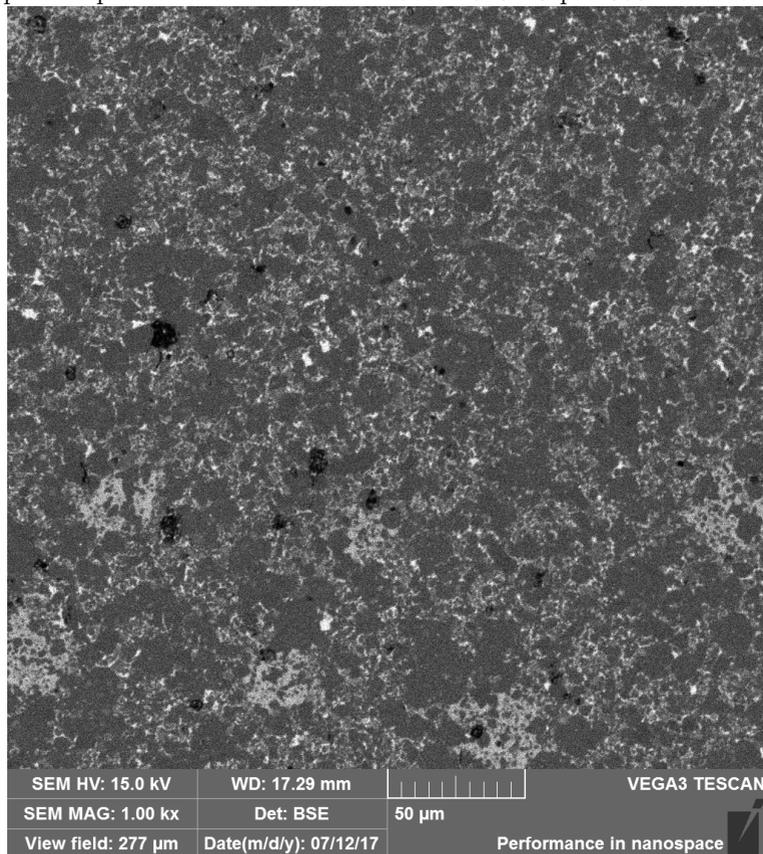


Fonte: Elaborado pelo autor.

O preenchimento de poros é evidenciado na amostra sinterizada a 810 °C por 240 minutos, que atingiu 98% de densificação. Observa-se na Figura 38 uma clara heterogeneidade microestrutural no que con-

cerne a distribuição da fase rica em Nd. Esta fase parece se concentrar em regiões que antes eram poros, preenchidos pelo líquido durante a sinterização. A fase rica em Nd, líquida, é empurrada para dentro dos poros devido ao crescimento de grão, conforme prevê o modelo de preenchimento de poros.

Figura 39 – Imagem de MEV no modo de elétrons retroespalhados da superfície polida de amostra sinterizada a 810 °C por 360 minutos.

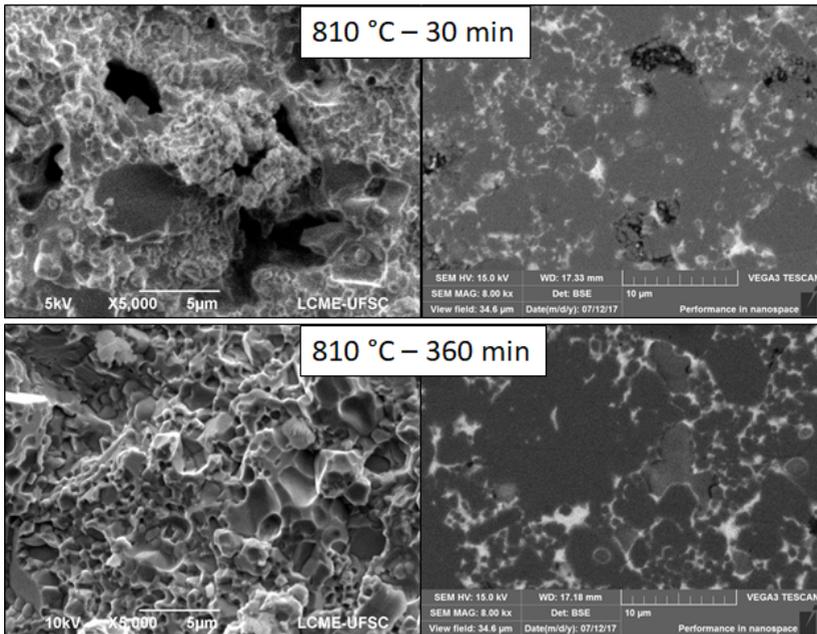


Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se na Figura 39, referente a amostra que atingiu 99,8% de densificação, sinterizada a 810 °C por 360 minutos, que além da redução da porosidade em relação as outras amostras sinterizadas por períodos de tempo menor, há uma homogeneização da microestrutura,

ou seja, de forma geral a fase rica em Nd está redistribuída. Entretanto, diferentemente das amostras sinterizadas por 30 e 120 minutos, não há mais uma fina distribuição da fase rica em Nd na microestrutura. Nota-se uma distribuição mais grosseira, acumulada, de regiões em branco, referentes à fase rica em Nd, bem como diversas regiões cinzas relativas à fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Figura 40 – Imagem de MEV da superfície de fratura e da amostra polida (no modo de elétrons retroespalhados) das amostras sinterizadas a 810 °C por 30 e 360 minutos evidenciando crescimento de grão.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O crescimento de grão no terceiro estágio da sinterização está evidenciado na Figura 40. Na amostra sinterizada por 30 minutos, observa-se uma estrutura de grãos submicrométricos na imagem da superfície de fratura, bem como uma fina distribuição da fase rica em Nd na microestrutura na imagem de elétrons retroespalhados. Já a amostra sinterizada por 360 minutos, estão revelados grãos com tamanho entre 1 e 3 μm na imagem da superfície de fratura, como também nota-se na imagem de elétrons retroespalhados que não há uma fina distribuição da fase rica em Nd entre os grãos.

Além dos aspectos de densificação, o mecanismo de sinterização proposto também explica alguns fenômenos relacionados as propriedades magnéticas, que serão discutidos na Seção 4.3.2.

4.3.2 Propriedades magnéticas

A Tabela 3 apresenta os valores de propriedades magnéticas obtidos para cada condição de sinterização. Para melhor análise dos resultados, as propriedades magnéticas serão analisadas em função da densidade relativa das amostras.

Tabela 3 – Valores de densidade e propriedades magnéticas obtidos para cada ciclo de sinterização.

Amostra	Densidade (%)	Remanência (T)	Coercividade (kA/m)	$(BH)_{\max}$ (kJ/m ³)
pó HDDR	-	$0,51 \pm 0,01$	853 ± 65	32 ± 2
660 °C	30 min	$63,0 \pm 1,3$	$0,32 \pm 0,01$	965 ± 3
	120 min	$64,3 \pm 0,7$	$0,32 \pm 0,01$	1000 ± 17
	240 min	$71,5 \pm 1,9$	$0,36 \pm 0,01$	1036 ± 7
	360 min	$69,3 \pm 1,4$	$0,34 \pm 0,00$	1021 ± 7
710 °C	30 min	$79,8 \pm 0,5$	$0,35 \pm 0,02$	924 ± 25
	120 min	$83,6 \pm 0,3$	$0,38 \pm 0,01$	1081 ± 9
	240 min	$86,7 \pm 1,5$	$0,42 \pm 0,00$	1021 ± 14
	360 min	$88,0 \pm 0,9$	$0,40 \pm 0,00$	977 ± 18
810 °C	30 min	$90,3 \pm 0,7$	$0,43 \pm 0,01$	1006 ± 7
	120 min	$94,7 \pm 0,3$	$0,45 \pm 0,01$	918 ± 9
	240 min	$98,1 \pm 0,6$	$0,45 \pm 0,02$	836 ± 11
	360 min	$99,8 \pm 0,3$	$0,50 \pm 0,01$	835 ± 5

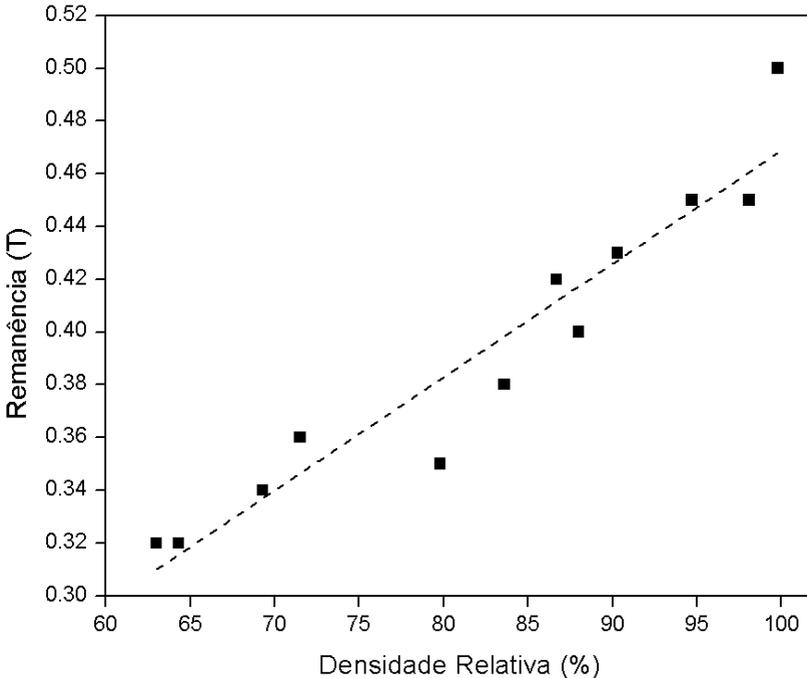
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3.2.1 Valores de remanência

No gráfico da Figura 41 estão plotados os valores de remanência em função da densidade relativa dos ímãs. Observa-se que há uma clara tendência linear do aumento do valor de remanência com o aumento da densidade. Este é o comportamento esperado, sendo que com a den-

sificação há um aumento da fração volumétrica de fase ferromagnética por unidade de volume, pois reduz-se a porosidade que é uma fração do volume que não contribui para a polarização do ímã.

Figura 41 – Valores de remanência plotados em função da densidade relativa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Outro fator que corrobora com os resultados de densificação dos ímãs é o valor de remanência obtido na amostra com maior densidade. Observa-se na Tabela 3 que o valor de remanência da amostra sinterizada a 810 °C por 360 min (0,50 T), que atingiu 99,8% de densificação, apresenta um valor equivalente ao pó HDDR (0,51 T). Este seria o valor máximo de remanência para um ímã isotrópico produzido a partir da liga $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{60}\text{Co}_8\text{B}_{12}$ %at.

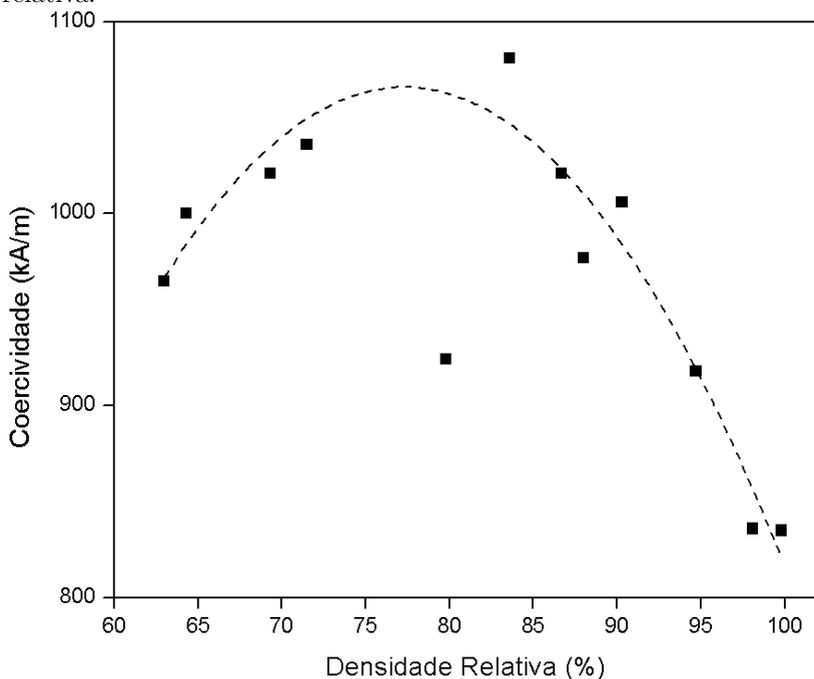
Da mesma forma que para o pó HDDR, o valor de remanência está abaixo do valor limite de um ímã isotrópico, que é de 0,80 T. O limite teórico está relacionado com o valor de saturação da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, que é 1,60 T (HERBST, 1991). Esta diferença é justificada pelo elevado teor em Nd da liga, resultando em uma fração volumétrica

elevada de fase rica em Nd, como também a porosidade residual, que não contribuem para o valor de J_r .

4.3.2.2 Valores de coercividade

A coercividade também foi avaliada em função do grau de densificação das amostras. Como esta é uma propriedade sensível a configuração microestrutural, como tamanho de grão e distribuição da fase rica em Nd, o processo de densificação tem influência direta nesta propriedade.

Figura 42 – Valores de coercividade plotados em função da densidade relativa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 42 mostra os valores de coercividade para os diferentes valores de densidade relativa obtidos. Observa-se que inicialmente há um aumento dos valores de coercividade em relação ao pó HDDR, conforme mostra a Tabela 3. Este aumento gradativo de coercividade,

partindo de 853 kA/m do pó HDDR até 1081 kA/m da amostra sintetizada a 710 °C por 120 minutos está relacionado com os dois primeiros estágios da sinterização assistida por fase líquida.

No primeiro estágio, ocorre a fusão da fase rica em Nd e, em seqüência, sua distribuição através dos contornos de grão por capilaridade, sendo este o segundo estágio, conforme discutido na seção 4.3.1. Neste caso, como as amostras ainda apresentam tamanho de grão submicrométrico, a distribuição da fase rica em Nd pelos contornos de grão faz com que o mecanismo de ancoramento de paredes de domínio seja reforçado, aumentando em até 27% os valores de coercividade em relação ao pó HDDR inicial.

Por esta razão, o aumento do tempo e temperatura de sinterização apresentam um efeito positivo na coercividade dos ímãs, até o grau de densificação de 90%, como pode ser observado na Figura 42. A partir deste ponto, a coercividade decai rapidamente. A razão para isto acontecer é que a terceira etapa da sinterização por fase líquida começa a atuar: o preenchimento de poros.

Nesta etapa, ocorre o crescimento de grão e a expulsão da fase rica em Nd dos contornos de grão para dentro dos poros, conforme descrito na seção 4.3.1. A combinação destes efeitos resulta na redução da influência do mecanismo de ancoramento de paredes de domínio na coercividade. Pela mesma razão, há um aumento da influência do mecanismo de nucleação de domínios reversos, pois agora os grãos apresentam um tamanho maior que o tamanho crítico de monodomínio magnético.

Em ambos os casos, a fase rica nos contornos de grão é de extrema importância. Como há uma migração desta fase para dentro dos poros, surge o contato direto entre os grãos, resultando em uma desmagnetização pela aplicação de um campo reverso em intensidades mais baixas.

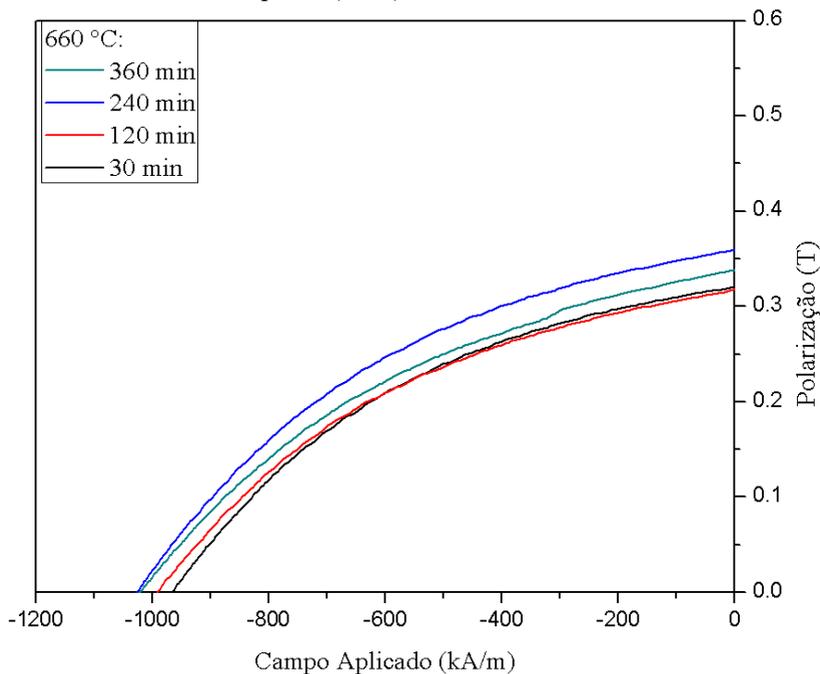
Comparando-se o maior valor de coercividade obtido, que foi de 1081 kA/m, com o valor esperado pela relação de (RAMESH; SRIKRISHNA, 1988) (aproximadamente 2000kA/m), atingiu-se em torno de 50% do valor ideal de coercividade. Por esta razão, pode-se afirmar que apesar do tamanho de grão submicrométrico, não foi possível obter uma distribuição de fase rica em Nd nos contornos de grãos de forma otimizada.

A mesma análise é válida para a amostra com maior grau de densificação, que apresentou grãos com tamanho médio entre 1 e 3 μm e coercividade de 835 kA/m. Para este tamanho de grão, a coercividade esperada fica entre 1000 e 1600 kA/m.

4.3.2.3 Curvas de desmagnetização e $(BH)_{\max}$

As curvas de desmagnetização de amostras obtidas para cada condição de sinterização estão mostradas nas Figuras 43 a 45.

Figura 43 – Segundo quadrante das curvas de histerese das amostras sinterizadas a 660 °C por 30, 120, 240 e 360 minutos.



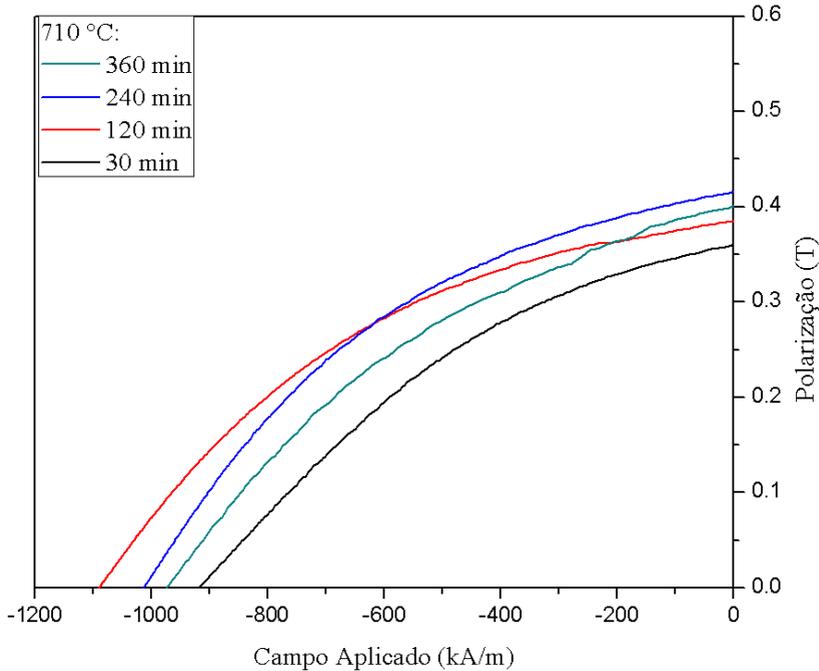
Fonte: Elaborado pelo autor.

O formato das curvas de desmagnetização pode ser diretamente correlacionado com as características microestruturais observadas nas amostras. A distribuição da fase rica em Nd e o tamanho de grão afetam os mecanismos de coercividade, impactando no formato da curva de desmagnetização.

Observa-se na Figura 43, referente às amostras sinterizadas a 660 °C, que à medida que o campo reverso é aplicado, o valor de polarização (J) diminui gradativamente, apresentando um formato de meia parábola. O mesmo comportamento é observado para as amostras sinterizadas a 710 °C, conforme a Figura 44. Este formato é típico de

ímãs isotrópicos obtidos a partir de pós HDDR, ou seja, que apresentem grãos submicrométricos.

Figura 44 – Segundo quadrante das curvas de histerese das amostras sinterizadas a 710 °C por 30, 120, 240 e 360 minutos.

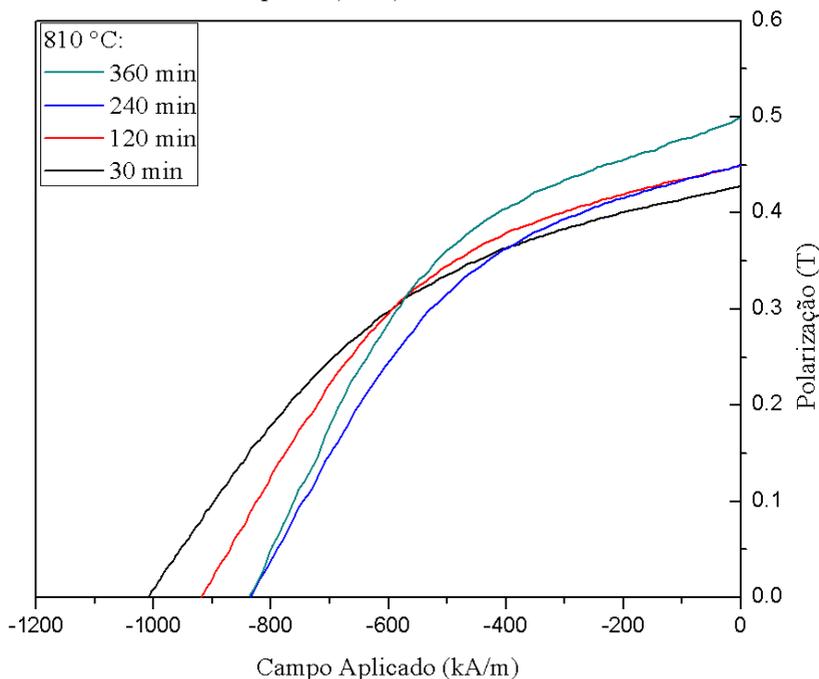


Fonte: Elaborado pelo autor.

Em ímãs com tamanho de grão submicrométrico, o principal mecanismo de coercividade atuante é o ancoramento das paredes de domínio, segundo (LI et al., 2009). Isso implica que em algumas regiões ocorrerá a nucleação de domínios reversos, mas sua propagação será dificultada pela presença de contornos de grão e pela fase rica em Nd. Portanto a desmagnetização ocorre de forma gradual, já que a polarização de pequenas frações do volume do ímã são progressivamente revertidas a medida que o campo reverso é aplicado.

Já para as amostras sinterizadas a 810 °C, observa-se na Figura 45 uma mudança no formato da curva de desmagnetização ao passo que o tempo de sinterização aumenta. A amostra sinterizada por 30 minutos ainda apresenta uma redução gradual do valor de J conforme o campo reverso é aplicado. Para esta amostra, o tamanho de

Figura 45 – Segundo quadrante das curvas de histerese das amostras sinterizadas a 810 °C por 30, 120, 240 e 360 minutos.



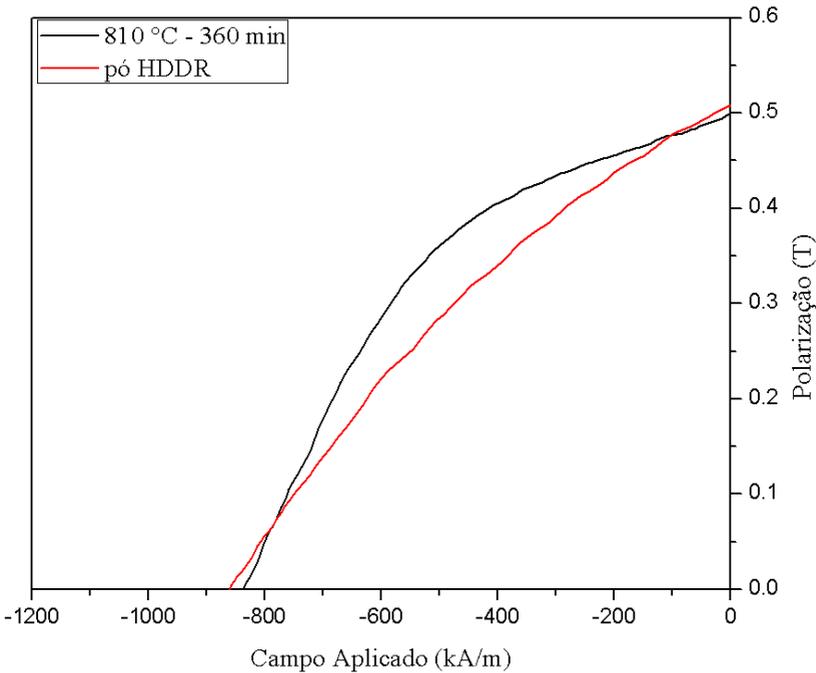
Fonte: Elaborado pelo autor.

grão ainda é submicrométrico, de acordo com a seção 4.3.1. Para as amostras de 120 e 240 minutos, o formato da curva começa a mudar como resultado do crescimento de grão e do acúmulo de fase rica nos poros. Pode-se inferir, então, que está ocorrendo uma alteração no mecanismo de coercividade, diminuindo a influência do ancoramento das paredes de domínio e aumentando o efeito de nucleação de domínios reversos, de acordo com (HONO; SEPEHRI-AMIN, 2012).

A amostra sinterizada a 810 °C por 360 minutos começa a desenvolver uma quadratura na curva de desmagnetização. Esta quadratura está bem evidenciada quando compara-se a curva de desmagnetização desta amostra com a curva do pó HDDR, como mostrado na Figura 46.

Apesar de o pó HDDR e a amostra sinterizada a 810 °C por 360 minutos apresentarem os mesmos valores de coercividade e remanência, é clara a diferença no formato da curva de desmagnetização. A nu-

Figura 46 – Segundo quadrante das curvas de histerese sobrepostas do pó HDDR e da amostra sinterizada a 810 °C por 360 minutos



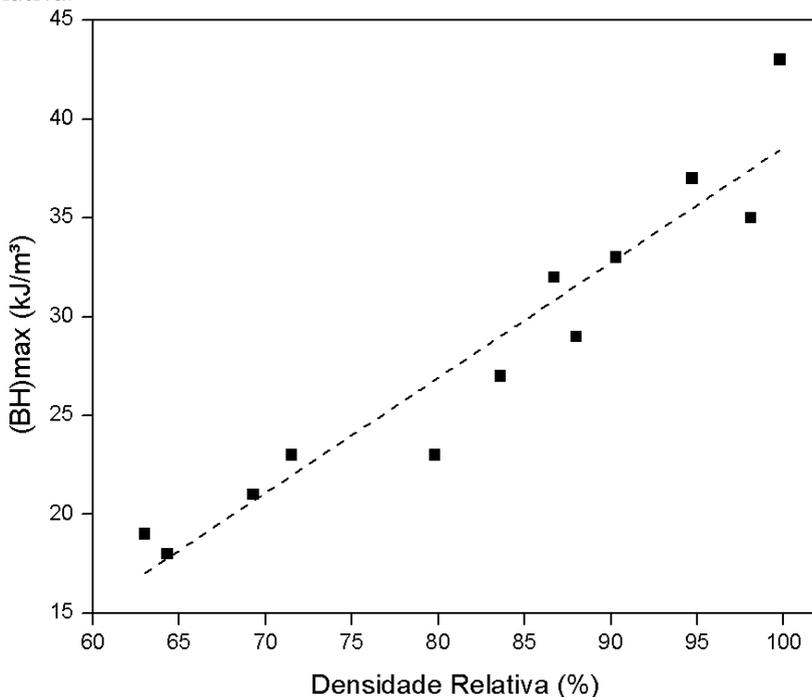
Fonte: Elaborado pelo autor.

cleação de domínios reversos passa a ter um efeito mais pronunciado, resultando em uma desmagnetização mais abrupta na amostra sinterizada a 810 °C por 360 minutos. Neste caso, como os grãos são da ordem de 1 a 3 μm , uma vez que os domínios reversos são nucleados, a desmagnetização se propaga por um volume maior do ímã, resultando em uma certa quadratura na curva de desmagnetização. Como no pó HDDR a desmagnetização se propaga de forma gradual, a redução do valor de J é menos abrupta, pois pequenas regiões do volume desmagnetizam a medida que o campo reverso é aplicado.

O $(BH)_{\text{max}}$ é uma propriedade principalmente influenciada pela remanência do ímã, visto que no caso ideal ela é proporcional ao B_r^2 . Entretanto, os ímãs nem sempre apresentam a curva de desmagnetização ideal, resultando assim em uma dependência do produto-máximo de energia com a curva de desmagnetização.

A Figura 47 mostra o aumento dos valores de $(BH)_{\text{max}}$ em função

Figura 47 – Valores de $(BH)_{\max}$ plotados em função da densidade relativa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

do grau de densificação dos ímãs. Observou-se uma tendência linear ao invés de quadrática do produto-energia máximo em função da densificação. Este comportamento linear é justificado pelo formato das curvas de desmagnetização. As curvas não apresentam o formato ideal, ou seja, J não permanece constante conforme o campo reverso é aplicado, mas diminui gradativamente. Por esta razão, o formato da curva de desmagnetização resulta em uma proporcionalidade linear do $(BH)_{\max}$ em função da densificação.

A influência do formato da curva de desmagnetização no produto-energia máximo é bem evidenciado ao se comparar o pó HDDR com a amostra que atingiu 99,8% de densificação. Comparando-se os valores de remanência e coercividade do pó HDDR (0,51 T e 851 kA/m) com a amostra sinterizada a 810 °C por 360 minutos (0,50 T, 835 kA/m), espera-se obter valores de $(BH)_{\max}$ semelhantes. Entretanto, os valores

de $(BH)_{\max}$ diferem de forma substancial. Para o pó HDDR, o $(BH)_{\max}$ é de 32 kJ/m^3 , já para a amostra sinterizada a $810 \text{ }^\circ\text{C}$ por 360 min o produto-energia máximo é de 43 kJ/m^3 .

Calculando-se através da equação 2.3 o $(BH)_{\max}$ ideal para o valor de remanência de $0,51 \text{ T}$, obtém-se 52 kJ/m^3 . Sendo assim, o pó HDDR apresenta 60% do valor ideal de produto-energia máximo, e a amostra que atingiu $99,8\%$ de densificação alcançou 83% do valor ideal. Em vista disso, estas diferenças de valores de produto-energia máximo são atribuídas ao formato da curva de desmagnetização, que por sua vez está associado ao principal mecanismo de desmagnetização atuante.

4.3.3 Obtenção de ímãs anisotrópicos

Para fins de aplicação, é interessante a obtenção de ímãs anisotrópicos, pois maximiza-se as propriedades magnéticas do ímã em uma direção.

Neste trabalho, o processo de sinterização de ímãs isotrópicos que apresentou amostras com o maior grau de densificação, maior remanência e maior $(BH)_{\max}$ foi realizado a $810 \text{ }^\circ\text{C}$ por 360 minutos .

Tendo como base estes parâmetros, verificou-se a possibilidade de produzir amostras anisotrópicas. No processamento realizado, a única diferença entre as amostras isotrópicas produzidas foi que, no caso das amostras anisotrópicas, aplicou-se um campo magnético de 4 T sobre o pó previamente à etapa de compactação, conforme descrito na seção 3.4.2.

A densidade e as propriedades magnéticas obtidas nas amostras anisotrópicas estão apresentados na Tabela 4. A título de comparação as propriedades magnéticas das amostras isotrópicas também estão apresentadas na mesma tabela.

Tabela 4 – Valores de densidade e propriedades magnéticas obtidos para amostra isotrópica e anisotrópica sinterizadas a $810 \text{ }^\circ\text{C}$ por 360 minutos .

Amostra	Densidade (%)	Remanência (T)	Coercividade (kA/m)	$(BH)_{\max}$ (kJ/m ³)
Isotrópica	$99,8 \pm 0,3$	$0,50 \pm 0,01$	835 ± 5	43 ± 1
Anisotrópica	$99,1 \pm 0,2$	$0,68 \pm 0,01$	720 ± 5	83 ± 2

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que a densificação atingida foi superior a 99%, houve um aumento da ordem de 30% no valor de remanência, duplicou-se o valor de $(BH)_{\max}$ e a coercividade sofreu uma queda de 15% em relação ao ímã isotrópico.

A redução do valor de coercividade em ímãs anisotrópicos em relação aos ímãs isotrópicos de Nd-Fe-B é um fenômeno conhecido, estando associado ao movimento das paredes de domínio (MATSUURA; HOSHIJIMA; ISHII, 2013).

Quanto ao grau de alinhamento, considerou-se que a amostra isotrópica contém 50% dos grãos com o eixo *c* da célula unitária alinhados na direção de magnetização, apresentando uma remanência de 0,51 T. Para uma mostra hipotética 100% anisotrópica, considerou-se que todos os grãos estão com o eixo *c* da célula unitária alinhados na direção de magnetização, resultando em uma remanência de 1,02 T. Desta forma, calculou-se que o grau de alinhamento da amostra anisotrópica produzida, que apresentou 0,68 T de remanência, foi de 67%.

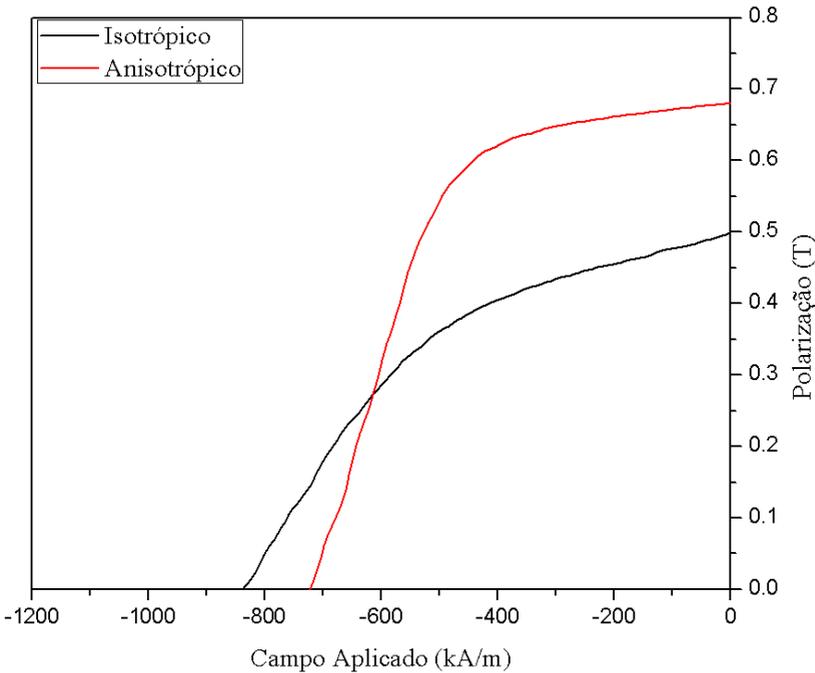
Calculando-se o $(BH)_{\max}$ ideal através da Equação 2.3, considerando o valor de remanência da amostra (0,68 T), obtém-se o valor de 92 kJ/m³. O valor real atingido foi de 85 kJ/m³, representando 92% do valor ideal. Isso significa que, apesar de o valor de coercividade ser 100 kA/m menor que das amostras isotrópicas, o valor de *J* permanece quase constante a medida que o campo reverso é aplicado, até o momento em que nucleação de domínios reversos inicia, conforme mostrado na curva de desmagnetização do ímã anisotrópico na Figura 48. Uma vez que os domínios reversos são nucleados, eles rapidamente se propagam pelos grãos através da movimentação das paredes de domínios, revertendo a magnetização dos grãos e reduzindo abruptamente o valor de *J*.

Nota-se na Figura 48 que o ímã anisotrópico já apresenta uma quadratura típica de ímãs sinterizados anisotrópicos, apesar de apresentar apenas 67% de grau de alinhamento. Mesmo que estes valores ainda sejam baixos em relação aos ímãs sinterizados comerciais, onde o grau de alinhamento é da ordem de 95%, deve-se ressaltar que o pó utilizado foi caracterizado como isotrópico, ou seja, a princípio este efeito de anisotropia não deveria ser observado.

A anisotropia atingida ser explicada pelo teor de Co na liga, resultando no efeito de memória de textura no processo HDDR, conforme reportado na literatura (FARIA; WILLIAMS; HARRIS, 1999; HAN et al., 2009).

Como o processo HDDR foi realizado em um lingote, este apresenta em geral grãos da ordem de 50 a 100 μm . Após a etapa de

Figura 48 – Segundo quadrante da curva de histerese da amostra isotrópica e anisotrópica sinterizadas a 810 °C por 360 minutos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

decrepitação por hidrogênio, obtém-se então partículas em sua maioria monocristalinas. Durante o processo de refino de grão HDDR, pode estar ocorrendo em algumas regiões das partículas monocristalinas o fenômeno de memória de textura cristalográfica devido ao teor de Co. Ao realizar a moagem fina deste pó HDDR, reduz-se o tamanho de partícula para 5 a 10 μm . Assim, é possível que algumas dessas partículas se apresentem texturizadas, contendo grãos submicrométricos com o eixo c da estrutura cristalina orientados na mesma direção. Desta forma, ao aplicar um campo magnético no pó na etapa prévia à compactação, ocorre o alinhamento das partículas, resultando após sinterização em ímãs anisotrópicos.

Desta forma, verifica-se que há o potencial de se produzir a partir de pós HDDR, ímãs anisotrópicos densificados pelo processo de convencional de sinterização.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, pós nanocristalinos de Nd-Fe-B, obtidos pelo processo de refino de grão HDDR, foram consolidados por sinterização assistida por fase líquida em baixas temperaturas, visando a obtenção de ímãs densos com microestrutura refinada. A densificação dos ímãs foi analisada por medições de densidade e caracterização microestrutural via microscopia eletrônica de varredura. Os resultados destas análises corroboram tanto com os valores de propriedades magnéticas encontrados, como também com os fenômenos de densificação propostos. Estes fenômenos foram explicados pelo modelo de preenchimento de poros na sinterização assistida por fase líquida.

De acordo com os resultados obtidos, concluiu-se que é possível atingir um elevado grau de densificação (99,8%), quando o pó HDDR utilizado foi sinterizado a 810 °C por 360 minutos. Com estes parâmetros manteve-se uma microestrutura refinada, com grãos da ordem de 1 a 3 μm , o que é cerca cinco a dez vezes menor do que o encontrado em ímãs sinterizados comerciais.

Por meio de caracterização microestrutural, pode-se concluir que o processo de densificação tem um importante papel no desenvolvimento da microestrutura. Mostrou-se que o crescimento de grão foi mínimo em ímãs com grau de densificação de até 90%. Neste mesmo intervalo de densificação, evidenciou-se o efeito da redistribuição de fase rica em Nd na microestrutura durante os dois primeiros estágios da sinterização. Estes resultados corroboram com valores de propriedades magnéticas obtidos, refletindo em um aumento de até 27% (1080 kA/m) no valor de coercividade, quando sinterizado a 710 °C durante 120 minutos, em relação ao pó HDDR inicial (853 kA/m).

Concluiu-se a partir das análises realizadas, que acima de 90% de densificação houve uma rápida queda nos valores de coercividade em função do grau de densificação, diminuindo de 1006 kA/m nas amostras com 90,3% de densificação, para 835 kA/m nas amostras com 99,8% de densificação. Neste intervalo de densificação, evidenciou-se através de caracterização microestrutural o crescimento de grão e o fluxo de fase rica em Nd, líquida na temperatura de sinterização, para dentro dos poros. Tais fenômenos estão de acordo com terceiro estágio do modelo de preenchimento de poros na sinterização assistida por fase líquida, proposto neste trabalho como modelo de densificação.

Correlacionou-se as curvas de desmagnetização com o grau de densificação e com a microestrutura de cada condição de sinterização.

Pode-se inferir que enquanto o tamanho de grão era submicrométrico e, concomitantemente, o grau de densificação menor que 90%, as curvas de desmagnetização apresentam um formato característico de ímãs HDDR, resultante do principal mecanismo de coercividade atuante, o ancoramento de paredes de domínio. Já para os ímãs com grau de densificação entre 90% e 100%, intervalo em que o crescimento de grão e o fluxo de fase rica em Nd dos contornos de grão para os poros foram evidenciados, o formato da curva de desmagnetização gradualmente alterou-se. Este fenômeno foi associado com a transição do mecanismo de ancoramento de parede de domínios para nucleação de domínios reversos como principal mecanismo de coercividade atuante.

Adicionalmente, mostrou-se possível a preparação de ímãs anisotrópicos pelo alinhamento do pó HDDR previamente a etapa de compactação, atingindo-se 99,1% de densificação, com um grau de alinhamento estimado em 67% e um aumento da quadratura quando sinterizados a 810 °C por 360 min. Concluiu-se que o teor de Co na liga provocou o efeito de memória de textura no processo HDDR, resultando em algumas partículas texturizadas e, portanto, anisotrópicas. Assim, quando o campo magnético foi aplicado sobre o pó solto, em uma etapa prévia a compactação, foi possível alinhar estas partículas com o campo aplicado e ao sinterizar, obteve-se ímãs com certo grau de anisotropia.

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que é possível a obtenção ímãs de Nd-Fe-B sinterizados com microestrutura refinada, mantendo a infraestrutura atual de produção em larga escala. Ainda que os valores de propriedades magnéticas estejam aquém do desejado para este tipo de ímãs, há espaço para desenvolver e dominar esta tecnologia, que apresenta um potencial de obtenção de ímãs altamente coercivos livres de terras raras pesadas.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a sinterização de pós anisotrópicos obtidos pelo processo d-HDDR (ENGERROFF, 2015; SEPEHRI-AMIN et al., 2015) tendo em vista a produção de ímãs densos com microestrutura refinada e elevado grau de textura cristalográfica;
- Estudar o efeito da aplicação de pressão externa (através de um gás, por exemplo) no fechamento dos poros durante a sinterização dos pós HDDR;

- Avaliar a influência do tamanho de partícula do pó HDDR na sinterização, visando a redução do tamanho dos poros dos compactados a verde que, por consequência, tem o potencial de reduzir o tamanho crítico de grão para fechamento dos poros durante a sinterização;
- Avaliar a influência da fração volumétrica de fase rica em Nd na sinterização de pós HDDR obtidos a partir de ligas com diferentes teores em Nd, bem como na microestrutura e nas propriedades magnéticas dos ímãs produzidos;
- Estudar o efeito de elementos de liga que formam eutéticos com Nd em baixas temperaturas, como Al e Cu, na redução da temperatura de sinterização de pós HDDR, permitindo maior controle microestrutural;

REFERÊNCIAS

- AKIYA, T. et al. High-coercivity hot-deformed Nd-Fe-B permanent magnets processed by Nd-Cu eutectic diffusion under expansion constraint. **Scripta Materialia**, Acta Materialia Inc., v. 81, p. 48–51, 2014. ISSN 13596462.
- BROWN, D. N. Fabrication, Processing Technologies and New Advances for RE-Fe-B Magnets. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 9464, n. c, p. 1–1, 2016. ISSN 0018-9464.
- CASTLE, E. et al. Rapid Sintering of Anisotropic, Nanograined Nd-Fe-B by Flash-Spark Plasma Sintering. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, may 2016. ISSN 03048853.
- COEY, J. M. D. **Magnetism and Magnetic Materials**. New York: Cambridge University Press, 2010. 76 p. ISSN 01609327. ISBN 9780521816144.
- CROAT, J. J. et al. Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: A new class of high-performance permanent magnets (invited). **Journal of Applied Physics**, v. 55, n. 6, p. 2078–2082, 1984. ISSN 00218979.
- CULLITY, B.; GRAHAM, C. **Introduction to magnetic materials**. Piscataway: Wiley, 2009. 45 p. ISSN 13697021. ISBN 1118211499.
- ENGERROFF, J. A. B. Dissertação de Mestrado, **OBTENÇÃO VIA HDDR DE PÓS NANOCRISTALINOS ANISOTRÓPICOS À BASE DE Nd-Fe-B**. 2015. 96 p.
- FARIA, R. N.; LIMA, L. F. C. P. **Introdução ao Magnetismo dos Materiais**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005. 198 p.
- FARIA, R. N.; WILLIAMS, A. J.; HARRIS, I. R. High anisotropy in Pr-Fe-Co-B-Zr HDDR powders. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 287, n. 1-2, p. 68–70, 1999. ISSN 09258388.
- GIRT, E. et al. Coercivity limits and mechanism in nanocomposite Nd-Fe-B alloys. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 231, n. 2-3, p. 219–230, 2001. ISSN 03048853.

GIVORD, D.; ROSSIGNOL, M. E.; TAYLOR, D. W. Coercivity mechanisms in hard magnetic materials. **Journal de Physique IV**, v. 2, p. C3–95, 1992. ISSN 1155-4339.

GOPALAN, R. et al. Anisotropic Nd-Fe-B nanocrystalline magnets processed by spark plasma sintering and in situ hot pressing of hydrogenation-decomposition-desorption-recombination powder. **Scripta Materialia**, v. 61, n. 10, p. 978–981, nov 2009. ISSN 13596462.

GUTFLEISCH, O.; HARRIS, I. R. Fundamental and practical aspects of the hydrogenation, disproportionation, desorption and recombination process. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 29, p. 2255–2265, 1996.

GUTFLEISCH, O. et al. Magnetic materials and devices for the 21st century: Stronger, lighter, and more energy efficient. **Advanced Materials**, v. 23, n. 7, p. 821–842, 2011. ISSN 09359648.

HAN, J. et al. Effects of the conventional HDDR process and the additions of Co and Zr on anisotropy of HDDR Pr-Fe-B-type magnetic materials. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, n. 9, p. 1331–1334, 2009. ISSN 03048853.

HERBST, J. F. R₂Fe₁₄B materials: Intrinsic properties and technological aspects. **Reviews of Modern Physics**, v. 63, n. 4, p. 819–898, 1991. ISSN 00346861.

HONO, K.; SEPEHRI-AMIN, H. Strategy for high-coercivity Nd-Fe-B magnets. **Scripta Materialia**, v. 67, n. 6, p. 530–535, sep 2012. ISSN 13596462.

HRKAC, G. et al. Impact of different Nd-rich crystal-phases on the coercivity of Nd-Fe-B grain ensembles. **Scripta Materialia**, v. 70, p. 35–38, jan 2014. ISSN 13596462.

HUANG, Y. et al. Magnetic microstructure and magnetic properties of spark plasma sintered NdFeB magnets. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 399, p. 175–178, feb 2016. ISSN 03048853.

HÜTTEN, A.; THOMAS, G. Microstructural parameters of melt-spun Nd₁₅Fe₇₇B₈ ribbons. **Ultramicroscopy**, v. 47, n. 4, p. 447–454, dec 1992. ISSN 03043991.

JHA, M. K. et al. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. **Hydrometallurgy**, v. 165, p. 2–26, 2016. ISSN 0304386X.

JILES, D. **Introduction to Magnetism and Magnetic Materials**. Iowa: Springer, 1991. ISBN 9780412386404.

KANG, S.-J. L. **Sintering Densification, Grain Growth, and Microstructure**. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. 279 p. ISBN 07506 63855.

KAWASHITA, Y. et al. Microstructures and magnetic properties of hydrogenation disproportionation desorption recombination-processed Nd-Fe-B materials with different Nd content of 11.0 and 12.6 at.%. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 360, n. 1-2, p. 322–329, oct 2003. ISSN 09258388.

KAWASHITA, Y. et al. Magnetic properties of Nd-Fe-B system anisotropic HDDR powder made from segregated master ingots. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 269, n. 3, p. 293–301, mar 2004. ISSN 03048853.

KIM, T. H. et al. A study on the Nd-rich phase evolution in the Nd-Fe-B sintered magnet and its mechanism during post-sintering annealing. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier B.V., v. 537, p. 261–268, 2012. ISSN 09258388.

KUBO, H. et al. Coercivity of Sub-micron Grained Nd-Fe-B Sintered Magnets Using Both HDDR Process and Helium Jet-milling. In: **Rare-Earth and Future Permanent Magnets and their Applications (REPM 2016)**. Darmstadt: TU Darmstadt, 2016. p. 206–209.

LANDGRAF, F. J. G. et al. Solidification and solid state transformations in FeNd: A revised phase diagram. **Journal of The Less-Common Metals**, v. 163, n. 1, p. 209–218, 1990. ISSN 00225088.

LI, W. et al. The origin of coercivity decrease in fine grained Nd-Fe-B sintered magnets. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, n. 8, p. 1100–1105, apr 2009. ISSN 03048853.

LI, W. F. et al. Coercivity mechanism of hydrogenation disproportionation desorption recombination processed Nd-Fe-B based magnets. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 5, p. 052505, 2008. ISSN 00036951.

LI, W. F. et al. The role of grain boundaries in the coercivity of hydrogenation disproportionation desorption recombination processed Nd-Fe-B powders. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 7, p. 17–20, 2009. ISSN 00218979.

LIU, J. et al. Grain size dependence of coercivity of hot-deformed Nd-Fe-B anisotropic magnets. **Acta Materialia**, v. 82, p. 336–343, jan 2015. ISSN 13596454.

LOPES, L. U. Dissertação de Mestrado, **Caracterização da estabilidade térmica das propriedades magnéticas de ímãs compósitos à base de Nd₂Fe₁₄B**. 2008. 103 p.

MALOW, T. R.; KOCH, C. C. Grain growth in nanocrystalline iron prepared by mechanical attrition. **Acta Materialia**, v. 45, n. 5, p. 2177–2186, 1997. ISSN 1359-6454.

MATSUURA, Y.; HOSHIJIMA, J.; ISHII, R. Relation between Nd₂Fe₁₄B grain alignment and coercive force decrease ratio in NdFeB sintered magnets. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Elsevier, v. 336, p. 88–92, 2013. ISSN 03048853.

MCGUINESS, P. J. et al. The hydrogen decrepitation behavior of alloys and magnets based on Nd₁₆Fe₇₆B₈. **Journal of Applied Physics**, v. 67, n. 9, p. 4626–4628, 1990. ISSN 00218979.

NAKAYAMA, R. et al. Magnetic properties and microstructures of the Nd-Fe-B magnet powder produced by hydrogen treatment. **Journal of Applied Physics**, v. 67, n. 9, p. 4665, 1990. ISSN 00218979.

NAKAYAMA, R. et al. Microstructures and crystallographic orientation of crystalline grains in anisotropic Nd-Fe-Co-B-(Ga or Zr) magnet powders produced by the hydrogenation - decomposition - desorption - recombination process. **Journal of Applied Physics**, v. 76, n. 1, p. 412, 1994. ISSN 00218979.

NOTHNAGEL, P. et al. The influence of particle size on the coercivity of sintered NdFeB magnets. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 101, n. 1-3, p. 379–381, oct 1991. ISSN 03048853.

OKAMOTO, H. Co-Nd (cobalt-neodymium). **Journal of Phase Equilibria**, v. 14, n. 1, p. 122–124, 1993.

PEI, W. et al. Structures and magnetic properties of sintered Nd-Fe-B magnets produced by strip casting technique. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 239, n. 1-3, p. 475–478, feb 2002. ISSN 03048853.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E.; SHERIF, M. Y. Phase Transformations in Metals and Alloys. **Analytical chemistry**, v. 74, n. 4, p. 127, 2009. ISSN 0003-2700.

RAHIMI, H.; GHASEMI, A.; MOZAFFARINIA, R. Controlling of Saturation of Magnetization of Nd-Fe-B Nanoparticles Fabricated by Chemical Method. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2016. ISSN 1557-1939.

RAMESH, R.; SRIKRISHNA, K. Magnetization reversal in nucleation controlled magnets. I. Theory. **Journal of Applied Physics**, v. 64, n. 11, p. 6406, 1988. ISSN 00218979.

RYBALKA, S. B. et al. Fundamentals of the HDDR treatment of Nd₂Fe₁₄B type alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 356-357, p. 390–394, 2003. ISSN 09258388.

SAGAWA, M. et al. Permanent magnet materials based on the rare earth-iron-boron tetragonal compounds. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 20, n. 5, p. 1584–1589, 1984. ISSN 0018-9464.

SAWATZKI, S. et al. Grain boundary diffusion in nanocrystalline Nd-Fe-B permanent magnets with low-melting eutectics. **Acta Materialia**, v. 115, p. 354–363, 2016. ISSN 13596454.

SEELAM, U. et al. Coercivity of the Nd-Fe-B hot-deformed magnets diffusion-processed with low melting temperature glass forming alloys. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, apr 2016. ISSN 03048853.

SEPEHRI-AMIN, H. et al. Effect of Ga addition on the microstructure and magnetic properties of hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination processed Nd-Fe-B powder. **Acta Materialia**, v. 58, n. 4, p. 1309–1316, feb 2010. ISSN 13596454.

SEPEHRI-AMIN, H. et al. Mechanism of the texture development in hydrogen-disproportionation-desorption-recombination (HDDR)

processed Nd-Fe-B powders. **Acta Materialia**, v. 85, p. 42–52, 2015. ISSN 13596454.

SEPEHRI-AMIN, H. et al. Coercivity enhancement of hydrogenation - disproportionation - desorption - recombination processed Nd-Fe-B powders by the diffusion of Nd-Cu eutectic alloys. **Scripta Materialia**, v. 63, n. 11, p. 1124–1127, nov 2010. ISSN 13596462.

SEPEHRI-AMIN, H. et al. Grain boundary and interface chemistry of an Nd-Fe-B-based sintered magnet. **Acta Materialia**, v. 60, n. 3, p. 819–830, feb 2012. ISSN 13596454.

SHERIDAN, R. S. **OPTIMISATION OF HDDR PROCESSING PARAMETERS OF SINTERED NDFEB MAGNETS**. 315 p. Tese (Doutorado) — University of Birmingham, 2013.

SHIBATA, T.; ARAI, S. Magnetic Properties and Crystal Structures of Nd-Fe-Co-B System Permanent Magnets. **IEEE Translation Journal on Magnetism in Japan**, v. 1, n. 4, p. 420–425, jul 1985. ISSN 0882-4959.

STRNAT, R. M. W. Rare earth-cobalt permanent magnets. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 100, p. 38–56, 1991.

TAKESHITA, T.; MORIMOTO, K. Anisotropic Nd-Fe-B bonded magnets made from HDDR powders (invited). **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 8, p. 5040, 1996. ISSN 00218979.

THUMMLER, F.; OBERACKER, R. **Introduction to Powder Metallurgy**. London: The Institute of Materials, 1995. 225 p. ISSN 10445803. ISBN 0-901716-26-X.

WOODCOCK, T. G. et al. On the reversible and fully repeatable increase in coercive field of sintered Nd-Fe-B magnets following post sinter annealing. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 360, p. 157–164, 2014. ISSN 03048853.

WOODCOCK, T. G. et al. Atomic-scale features of phase boundaries in hot deformed Nd-Fe-Co-B-Ga magnets infiltrated with a Nd-Cu eutectic liquid. **Acta Materialia**, v. 77, p. 111–124, 2014. ISSN 13596454.

YOSHIDA, Y. **Recent Developments in High Performance NdFeB Magnets and Bonded Rare-Earth Magnets**. [S.l.]: Daido Steel (America) Inc., 2016.

ZAKOTNIK, M.; TUDOR, C. O. Commercial-scale recycling of NdFeB-type magnets with grain boundary modification yields products with 'designer properties' that exceed those of starting materials. **Waste management (New York, N.Y.)**, jul 2015. ISSN 1879-2456.

ZHANG, T. et al. Improvement of magnetic performance of hot-deformed Nd-Fe-B magnets by secondary deformation process after Nd-Cu eutectic diffusion. **Acta Materialia**, v. 118, p. 374-382, 2016. ISSN 13596454.