



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Valmir Rodrigo da Silva

**Estudo de Moagem Autógena de Ligas à base de Nd-Fe-B visando a Fabricação de Ímãs**

Florianópolis  
2020

Valmir Rodrigo da Silva

**Estudo de Moagem Autógena de Ligas à base de Nd-Fe-B visando a Fabricação de Ímãs**

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação  
em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de  
Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em  
Engenharia de Materiais  
Orientador: Prof. Paulo Antônio P. Wendhausen, Dr.

Florianópolis

2020

### Ficha de identificação da obra

da Silva, Valmir Rodrigo

Estudo de moagem autógena de ligas à base de Nd-Fe-B visando a fabricação de ímãs / Valmir Rodrigo da Silva ; orientador, Paulo Antonio Pereira Wendhausen, 2021.

77 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Metalurgia do pó. 3. Ímãs permanentes. 4. Moagem autógena. I. Wendhausen, Paulo Antonio Pereira. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

Valmir Rodrigo da Silva

**Estudo de Moagem Autógena de Ligas à base de Nd-Fe-B visando a Fabricação de Ímãs**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof., Dr. Hidetoshi Takiishi

Instituição IPEN-SP

Dr. Paloma Boeck Souza

Instituição UFSC

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

---

Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia Materiais

---

Prof. Paulo Antonio Pereira Wendhausen, Dr. - Ing.

Orientador

Florianópolis, 2020.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao INCT Terras Raras pela busca colaborativa do desenvolvimento da indústria de terras raras no Brasil.

Ao meu orientador professor Paulo Antonio Pereira Wendhausen e o Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pelo incentivo de minha formação pessoal e profissional.

Aos colegas do Magma pelo apoio e amizade dentro e fora do laboratório.

Aos parceiros de pesquisas e projetos pela compreensão que nunca se atinge o sucesso caminhando sozinho.

À Alexandra Elbakyan pelo brilhante compartilhamento de informações.

À Julia Siedschlag que ilumina meu caminho.

*“Non est ad astra mollis e terris via”*

-Seneca

## RESUMO

A técnica de moagem autógena de jatos opostos de leito fluidizado foi aplicada na produção de ímãs à base de Nd-Fe-B. A produção seguiu a rota de metalurgia do pó partindo de uma liga produzida por lingotamento de tiras. As tiras foram decrepitadas por hidrogênio, em seguida desidrogenadas sob vácuo a 773 K. A moagem por moinho de jatos opostos de leito fluidizado foi realizada com gás argônio em 9 bar. No processo de cominuição a velocidade da roda classificadora do moinho variou entre 10 e 40 krpm. Os pós produzidos pela moagem foram analisados por magnetometria, permeamtria e microscopia eletrônica de varredura. A partir da caracterização dos pós foi observada uma redução no tamanho médio de partícula de acordo com aumento da velocidade da roda classificadora, de 2,45  $\mu\text{m}$  para 10 krpm até 1,5  $\mu\text{m}$  para 30 krpm. Ímãs anisotrópicos foram produzidos a partir destes pós, variando a temperatura de sinterização entre 1273, 1323 e 1363 K e suas propriedades magnéticas e microestruturais foram analisadas. Foi observado que ímãs feitos a partir de pós classificados a 20 krpm produziram os maiores valores de coercividade, atingindo  $1148 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ . Pós selecionados a 30 krpm produziram ímãs com 1,28 T de remanência. Crescimento anômalo de grãos foi observado em ímãs sinterizados a 1363 K com pós de tamanho inferior a 1,95  $\mu\text{m}$ , entretanto, com a redução da temperatura de sinterização para 1273 K o efeito não foi mais observado.

**Palavras-chave:** ímãs de NdFeB; moinho de jatos opostos; metalurgia do pó.

## ABSTRACT

Autogenous milling technique were applied in Nd-Fe-B permanent magnets production. The production followed the powder metallurgy route starting from alloy produced by strip casting technique. The strips were hydrogen decrepitated, then dehydrogenated under vacuum at 773 K. The grinding by fluidized bed jet mill with argon under 9 bar was performed. In the milling process the speed of the jet mill classifier wheel varied between 10 and 40 krpm. The milled powders were characterized by magnetometry, permeametry and electronic microscopy techniques. The powder characterization showed a reduction in its average particle size due to the increase in the speed of the classifier wheel, from 2.45  $\mu\text{m}$  for 10 krpm to 1.5  $\mu\text{m}$  for 30 krpm. Anisotropic magnets were obtained with such powders changing the sintering temperature between 1273, 1323 and 1363 K and their magnetic and microstructural properties analyzed. It was observed that powders classified at 20 krpm produced the highest coercivity values, reaching 1148  $\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$  and powders selected at 30 krpm produced magnets that achieved 1.28 T of remanence. Anomalous grain growth was observed in magnets sintered at 1363 K with powders of size less than 1.95  $\mu\text{m}$ , however, when reducing the sintering temperature to 1273 K the effect was no longer observed.

**Keywords:** NdFeB magnets; jet mill; powder metallurgy.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Comparação de volume entre <i>Lodestone</i> (Magnetita), ferrite e um ímã de NdFeB com o mesmo produto-energia.....	18
Figura 2 - Movimento angular a) orbital e b) de <i>spin</i> dos elétrons, responsáveis pelo momento magnético em um átomo. ....	20
Figura 3 - Ilustração de domínios magnéticos. A) representação em 2D e b) representação de paredes de domínio com transição gradual entre domínios. ....	22
Figura 4 - Curva de histerese magnética JxH. ....	23
Figura 5 - Segundo quadrante nas curvas de histerese magnética JxH e BxH. ....	24
Figura 6 - Diferença de coercividade entre materiais magnéticos moles e duros. ....	25
Figura 7 - Representação da curva de magnetização de um material no eixo de fácil e de difícil magnetização (esquerda). Representação da direção do eixo de fácil [0001] e de difícil [1010] magnetização em uma célula unitária (direita). ....	26
Figura 8 - Evolução do $(BH)_{máx}$ em diferentes materiais no último século. ....	27
Figura 9 - Diagrama de fase pseudo-binário de NdFeB.....	29
Figura 10 - Representação da célula unitária tetragonal de $Nd_2Fe_{14}B$ .....	30
Figura 11 – (a) Micrografia obtida por elétrons retro espalhados de seção transversal de tiras indicando orientação de crescimento das dentritas da base (contato com disco) até o topo (superfície livre). (b) e (c) Imagens de EBSD correspondentes a fase $\Phi$ da área pontilhada em (a) referentes a direção de normal (ND) e de espessura (TD) respectivamente. (c) Figura de polo inversa e (e) ilustração indicativa de ND e TD. ....	31
Figura 12 - Ilustração do mecanismo de decrepitação por hidrogênio de uma liga à base de NdFeB, onde a liga (a) absorve hidrogênio (b) formando hidretos de neodímio e (c) devido ao processo de expansão fragmenta-se. ....	32
Figura 13 - Ilustração de um vaso de moinho planetário e os movimentos envolvidos durante processo de moagem.....	33
Figura 14 – Desenho esquemático de moinho de jatos opostos por leito fluidizado. ....	35
Figura 15 - Esquematização do processo de alinhamento e compactação. a) particulado é inserido em moldes de borracha, b) um campo magnético externo alinha as partículas e c) é aplicada pressão isostática com auxílio de sistema hidráulico. ....	38
Figura 16 - Ilustração do processo de sinterização por fase líquida.....	39
Figura 17 - Fluxograma de processo aplicado no estudo .....	41

Figura 18 – Sistema para decrepitação por hidrogênio com retorta conectada a um sistema de vácuo e acoplada em forno tubular. ....	43
Figura 19 – Sistema de moinho de jatos opostos Pico Jet instalada no interior de câmara anaeróbica UniLab produzido pela MBraun. ....	44
Figura 20 – Exemplo do ciclo térmico adotado na fabricação dos ímãs. Iniciando a partir da temperatura ambiente a uma taxa de aquecimento de 10 K.min <sup>-1</sup> até atingir o patamar de sinterização de 60 minutos de duração. Dois patamares de recozimento de 1218 K e 933 K são aplicados, com 60 minutos de duração cada. Por fim o resfriamento é realizado no forno. ....	46
Figura 21 – Seção transversal de tiras de liga de NdFeB (PPI L 11) produzida por lingotamento de tiras. Micrografia obtida por ER via MEV. ....	49
Figura 22 – Curva de magnetização de amostra da liga PPI L 11. Realizada em VSM com campo de até 14 T. Polarização de saturação de 1,43 T. ....	51
Figura 23 – Micrografia do pó após o processo de decrepitação por hidrogênio. Imagem obtida por MEV usando ER. ....	52
Figura 24 – Micrografia de partícula fragilizada pelo processo de decrepitação por hidrogênio. Presença de trincas distribuídas em todo volume da partícula. Obtida por ER via MEV. ....	53
Figura 25 – Detalhe de partícula fragilizada após processo de H.D. Partículas pequenas (> 5 µm) com formato irregular aderidas na superfície de partícula grande. ....	53
Figura 26 – Micrografia do pó PPI M 97 cominuído no moinho de jatos opostos com velocidade da roda selecionadora de 10 krpm. Imagem obtida por ER via MEV. ....	55
Figura 27 - Micrografia do pó PPI M 99 cominuído no moinho de jatos opostos com velocidade da roda selecionadora de 15 krpm. Imagem obtida por ER via MEV. ....	56
Figura 28 - Micrografia do pó PPI M 91 cominuído no moinho de jatos opostos com velocidade da roda selecionadora de 20 krpm. Imagem obtida por ER via MEV. ....	56
Figura 29 - Micrografia do pó PPI M 93 cominuído no moinho de jatos opostos com velocidade da roda selecionadora de 30 krpm. Imagem obtida por ER via MEV. ....	57
Figura 30 - Micrografia do pó PPI M 95 cominuído no moinho de jatos opostos com velocidade da roda selecionadora de 40 krpm. Imagem obtida por ER via MEV. ....	57
Figura 31 – Gráfico de tamanho de partícula em função da velocidade da roda classificadora em moinho de jatos opostos. ....	58
Figura 32 – Curvas de magnetização de pós produzidos por moinho de jatos opostos. Obtidas via PPMS. ....	59

Figura 33 – Ampliação da curva de magnetização para campo até 1T de pós produzidos com diferentes velocidades da RC.....	60
Figura 34 – Remanência em função da velocidade da RC para diferentes temperaturas de sinterização. ....	64
Figura 35 – Coercividade em função da velocidade da RC para diferentes temperaturas de sinterização. ....	66
Figura 36 – Produto energia máximo em função da velocidade da RC para diferentes temperaturas de sinterização.....	66
Figura 37 – Curvas de desmagnetização de amostras provenientes do pó PPI M 91 (20 krpm) produzidas com diferentes temperaturas de sinterização.....	67
Figura 38 – Micrografia da amostra PPI T 554, sinterizada a 1363 K a partir do pó PPI M 91 com velocidade da RC de 20 krpm. Imagem adquirida por microscopia ótica, ataque Nital 2%.....	68
Figura 39 – Micrografia da amostra PPI T 557, sinterizada a 1363 K a partir do pó PPI M 93 com velocidade da RC de 30 krpm. Imagem adquirida por microscopia ótica, ataque Nital 2%.....	69
Figura 40 - Micrografia da amostra PPI T 562, sinterizada a 1363 K a partir do pó PPI M 95 com velocidade da RC de 40 krpm. Imagem adquirida por microscopia ótica, ataque Nital 2%.....	70
Figura 41 - Micrografia da amostra PPI T 575, sinterizada a 1273 K a partir do pó PPI M 95 com velocidade da RC de 40 krpm. Imagem adquirida por microscopia ótica, ataque Nital 2%.....	71

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química da liga PPI L 11 medida pela técnica de ICO-OES. .....	42
Tabela 2 - Tabela de resultados de medidas de densidade da liga utilizando método de Arquimedes com água destilada (296 K). ....	50
Tabela 3 – Tamanho médio de partículas medidas por permeamtria do pó após o processo de decrepitação por hidrogênio.....	54
Tabela 4 – Denominação das amostras produzidos por moinho de jatos opostos. ....	54
Tabela 5 - Tamanho médio de partícula para amostras cominuídas em moinho de jatos opostos medidas através de permeamtria.....	58
Tabela 6 – Denominação de amostras sinterizadas de acordo com pó utilizado e temperatura de sinterização. ....	60
Tabela 7 - Densidade de ímãs sinterizados a 1273 K com pós produzidos em diferentes velocidades da RC. ....	62
Tabela 8 – Densidade de ímãs sinterizados a 1323 K com pós produzidos em diferentes velocidades da RC. ....	62
Tabela 9 – Densidade de ímãs sinterizados a 1363 K com pós produzidos em diferentes velocidades da RC. ....	62
Tabela 10 - Propriedades magnéticas de ímãs sinterizados em 1273 K a partir de pós produzidos em moinho de jatos opostos.....	63
Tabela 11 - Propriedades magnéticas de ímãs sinterizados em 1323 K a partir de pós produzidos em moinho de jatos opostos.....	63
Tabela 12 – Propriedades magnéticas de ímãs sinterizados em 1363 K a partir de pós produzidos em moinho de jatos opostos.....	63

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A.C.	Antes de Cristo
HDDR	<i>Hydrogenation disproportionation desorption recombination</i>
RC	Roda classificadora
ICP-OES	<i>Inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>
HD	<i>Hydrogen Decreptation</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ER	Elétrons Retroespalhados
VSM	<i>Vibrating-Sample Magnetometer</i>
FSSS	<i>Fisher Sub-Sieve Sizer</i>
PPMS	<i>Physycal Property Measurement System</i>
EDS	<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

H	Campo magnético	$F_F$	Força do atrito
J	Polarização magnética	$\Delta P$	Variação de pressão
B	Indução magnética	$d_{vs}$	Número Fisher
$\mu_0$	Permeabilidade magnética no vácuo	$\varepsilon$	Porosidade
$T_C$	Temperatura de Curie	$\eta$	Viscosidade do ar
$M_S$	Magnetização de saturação		
Fe- $\alpha$	Ferro alfa ou ferrita		
$H_c$	Campo coercitivo		
$J_S$	Polarização de saturação		
$B_r$	Remanência		
$H_{cJ}$	Coercividade intrínseca		
$(BH)_{máx}$	Produto-energia máximo		
$H_A$	Campo de anisotropia		
$\Phi$	Fase $Nd_2Fe_{14}B_1$		
V	Velocidade terminal de uma partícula esférica		
$\rho_p$	Densidade da partícula		
$\rho_f$	Densidade do fluido		
$\mu$	Viscosidade dinâmica		
$g$	Aceleração da gravidade		
R	Raio		
$v_r$	Velocidade radial		
$R_c$	Raio do classificador		
$\eta$	Viscosidade dinâmica do fluido		
$\rho_p$	Densidade da partícula		
$v_u$	Velocidade tangencial do selecionador		
$\varphi$	Ângulo de desalinhamento		
$E_{pot}$	Energia potencial		
$W_F$	Trabalho do atrito		

## LISTA DE EQUAÇÕES

$$(1) \quad B = \mu_0 \cdot H + J$$

$$(2) \quad B = \mu_0 \cdot (H + M)$$

$$(3) \quad V = \frac{2}{9} \cdot \frac{(\rho_p - \rho_f)}{\mu} \cdot g \cdot R^2$$

$$(4) \quad \chi_T = \sqrt{\frac{18 \cdot \nu_r \cdot R_c \cdot \eta}{\rho_p \cdot \nu_u^2}}$$

$$(5) \quad L = \mu_0 \cdot m \cdot H \cdot \sin \varphi$$

$$(6) \quad E_{pot} = \mu_0 \cdot m \cdot H \cdot (1 - \cos \varphi)$$

$$(7) \quad W_F = F_F \cdot r \cdot \varphi$$

$$(8) \quad d_{vs} = 6 \times 10^4 \cdot \sqrt{k \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^2}{g \cdot \varepsilon^3} \cdot \frac{\eta \cdot L \cdot u}{\Delta P}}$$

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>19</b>
2.1	Objetivo Geral .....	19
2.2	Objetivos Específicos .....	19
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>20</b>
3.1	Ferromagnetismo .....	20
3.2	Propriedades magnéticas .....	21
<b>3.2.1</b>	<b>Domínios magnéticos .....</b>	<b>22</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Curva de histerese magnética .....</b>	<b>23</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Anisotropia magnetocristalina .....</b>	<b>25</b>
3.3	Ímãs permanentes .....	26
3.4	Ímãs de NdFeB .....	27
<b>3.4.1</b>	<b>Microestrutura de um ímã sinterizado .....</b>	<b>28</b>
3.5	Rotas de fabricação de ímãs sinterizados .....	30
<b>3.5.1</b>	<b>Fabricação da liga .....</b>	<b>30</b>
<b>3.5.2</b>	<b>Decrepitação por hidrogênio .....</b>	<b>31</b>
<b>3.5.3</b>	<b>Moagem .....</b>	<b>33</b>
	Moinho planetário .....	33
	Moinho de jatos opostos .....	34
<b>3.5.4</b>	<b>Alinhamento e compactação .....</b>	<b>36</b>
	Compactação uniaxial .....	36
	Compactação isostática .....	38
<b>3.5.5</b>	<b>Sinterização e tratamento térmico .....</b>	<b>38</b>
<b>3.5.6</b>	<b>Recozimento .....</b>	<b>39</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>41</b>
4.1	Definição de matéria-prima .....	42

4.2	Processamento .....	42
<b>4.2.1</b>	<b>Decrepitação por hidrogênio .....</b>	<b>42</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Moinho de jatos opostos .....</b>	<b>44</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Alinhamento e compactação .....</b>	<b>45</b>
<b>4.2.4</b>	<b>Sinterização e tratamento térmico .....</b>	<b>46</b>
4.3	Caracterizações .....	47
<b>4.3.1</b>	<b>Matéria-prima .....</b>	<b>47</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Caracterização dos pós .....</b>	<b>47</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Caracterização dos ímãs sinterizados .....</b>	<b>48</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>49</b>
5.1	Caracterização de matéria-prima .....	49
5.2	Decrepitação por Hidrogênio .....	51
5.3	Moagem .....	54
5.4	Ímãs Sinterizados .....	60
<b>5.4.1</b>	<b>Densidade .....</b>	<b>61</b>
<b>5.4.2</b>	<b>Propriedades magnéticas .....</b>	<b>62</b>
<b>5.4.3</b>	<b>Análise microestrutural .....</b>	<b>67</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>72</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>74</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A mágica proveniente de artefatos capazes de se repelirem ou se atraírem, e atraírem peças de ferro e aço, por centenas de anos cativaram a atenção e incitaram a imaginação de pessoas de todas as idades e crenças. O termo *ímã* tem origem na palavra *aimant*, do francês, termo dado a artefatos que se atraem, pedras amantes. Ímãs permanentes podem ser encontrados na natureza na forma de magnetitas, óxidos de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) que eram magnetizados por grandes descargas elétricas. Sacerdotes e povos na Grécia, China e povos pré-colombianos eram familiares com esses materiais (COEY, 2012).

Entretanto, foi apenas no século XIX que o efeito do magnetismo começou a ser melhor compreendido, quando James Clerk Maxwell correlacionou magnetismo e eletricidade com equações diferenciais e, em 1820, Hans Christian Ørsted demonstrou o efeito eletromagnético. Isso abriu um caminho que foi explorado por dezenas de notórios cientistas responsáveis pela descoberta de novos materiais com aplicações práticas que hoje fazem parte de nosso cotidiano (NIELS BOHR INSTITUTE, 2020).

Dentre as aplicações adotadas, a busca pelo aumento de eficiência e miniaturização de equipamentos eletroeletrônicos, além da produção de energia mediante o uso de tecnologias mais sustentáveis, provenientes de fontes renováveis, incentivam a pesquisa e desenvolvimento de ímãs permanentes com elevados valores de propriedades magnéticas. Nesse contexto destacam-se os ímãs à base de NdFeB, especialmente aqueles produzidos pela rota de metalurgia do pó, pois apresentam os maiores valores de produto-energia máximo já registrados (ORMEROD, 2017). A Figura 1 apresenta ímãs permanentes fabricados com diferentes materiais apresentando o mesmo valor de produto-energia máximo, demonstrando a tendência da miniaturização de ímãs.

Entretanto, a produção de ímãs à base de NdFeB pela rota de metalurgia do pó é um processo de alta complexidade devido às características físico-químicas da matéria-prima e aos requisitos de microestrutura exigidos para que seja possível atingir os valores de propriedades magnéticas desejadas. Essas dificuldades, portanto, justificam estudos que buscam entender melhor os mecanismos de transformações existentes em cada etapa do processamento dessas substâncias.

Figura 1 – Comparação de volume entre *Lodestone* (Magnetita), ferrite e um ímã de NdFeB com o mesmo produto-energia.



Adaptado de: (COLLEGE OF ENGINEERING AND PHYSICAL SCIENCES, 2020)

Dentre as etapas, o processo de moagem destaca-se por estar no centro da rota de metalurgia do pó para fabricação de ímãs à base de NdFeB, tendo papel fundamental na definição das propriedades magnéticas dos ímãs. Portanto, a compreensão de moagem de ligas para fabricação de ímãs é indispensável para produção de energia verde e produção de motores mais eficientes. Dentre os métodos de moagem mais utilizados, o moinho de jatos opostos destaca-se pela capacidade de produzir um particulado com tamanho médio ideal para fabricação de ímãs com baixa distribuição de tamanho de partículas, além de características como baixa contaminação, custo reduzido e a possibilidade de produção contínua, aumentando a viabilidade do processo.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a técnica de moagem por moinho de jatos aplicado na produção de ímãs permanentes sinterizados à base de Nd-Fe-B.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

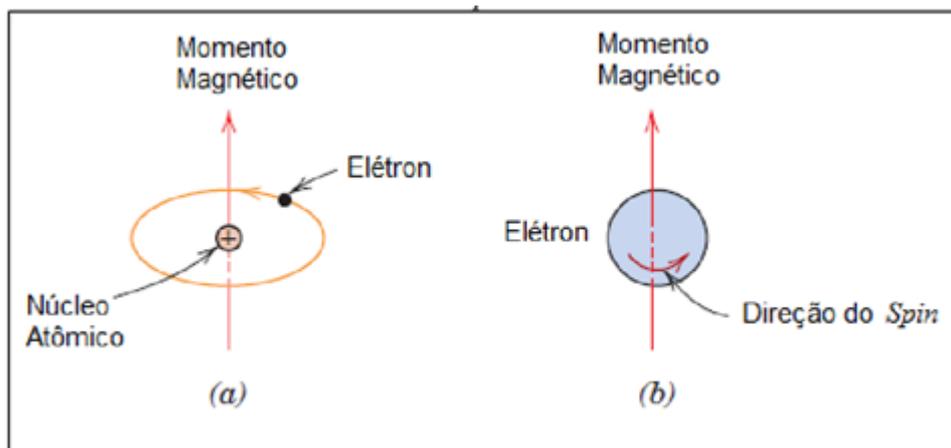
- I. Produzir pós por moinho de jatos opostos de leito fluidizado com diferentes taxas de moagem e caracterizar suas propriedades físicas.
- II. Analisar propriedades magnéticas de pós obtidos por moagem de jatos opostos e correlacionar com as propriedades de ímãs sinterizados.
- III. Avaliar a influência da temperatura de sinterização e o tamanho de partícula nas propriedades magnéticas dos ímãs.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Ferromagnetismo

Uma das ideias fundamentais do magnetismo é o conceito de campo magnético, o qual é produzido por uma carga elétrica em movimento. No caso de um campo magnético gerado por ímãs permanentes não há uma carga elétrica convencional em movimento, mas são os movimentos orbital e de *spin* dos elétrons que geram a magnetização no interior da substância, ocasionando a geração de um campo magnético externo, como representado na Figura 2 (JILES, 1991).

Figura 2 - Movimento angular a) orbital e b) de *spin* dos elétrons, responsáveis pelo momento magnético em um átomo.



Fonte: Adaptado de (CALLISTER; RETHWISCH, 2009).

A característica mais importante em materiais ferromagnéticos é seu comportamento quando submetido a um campo magnético externo ( $H$ ), intensificando-o. Essa contribuição dos materiais ferromagnéticos é chamada de polarização ( $J$ ) e resulta em um campo de maior intensidade definido como indução magnética ( $B$ ), como apresentado na Equação 1.

$$B = \mu_0 \cdot H + J \quad (1)$$

Na Equação (1), a constante  $\mu_0$  representa a permeabilidade magnética no vácuo, e seu valor é  $4\pi \cdot 10^{-7} \text{H} \cdot \text{m}^{-1}$ . Uma indução magnética de 1 T representa a força de 1 Newton por metro em um condutor transportando a corrente de 1 A, perpendicular a direção de indução. A polarização é o produto da magnetização do material ( $M$ ) com a permeabilidade magnética no vácuo  $\mu_0$ . Assim, a Equação (1) também pode ser representada pela Equação (2):

$$B = \mu_0 \cdot (H + M) \quad (2)$$

A magnetização de um material ferromagnético tem origem no momento magnético de *spin* e orbital dos elétrons. Esses momentos surgem do momento angular dos elétrons. Somando as contribuições elementares em um volume ocorre um vetor local de magnetização (*M*), o qual representa o momento magnético por unidade de volume.

A energia de troca, responsável pelo alinhamento dos dipolos magnéticos, é contraposta pela energia térmica (entropia). Portanto, cada material ferromagnético apresenta uma determinada temperatura que, se ultrapassada, ocasiona uma transição para o comportamento paramagnético. Essa temperatura é então denominada temperatura de Curie ( $T_C$ ). Existem substâncias que apresentam uma  $T_C$  acima de 300 K, ou seja, são ferromagnéticas à temperatura ambiente. Entre esses destacam-se o ferro, o níquel, o cobalto e suas respectivas ligas.

### 3.2 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

As propriedades magnéticas dos materiais podem ser distintas em dois grupos: propriedades intrínsecas e extrínsecas. As propriedades intrínsecas, como no caso da magnetização de saturação ( $M_s$ ), temperatura de Curie e anisotropia magnetocristalina, são propriedades que dependem apenas da composição química e estrutura do material em questão, independentemente de seu volume, e descrevem cristais infinitos, por exemplo, a magnetização de saturação do Fe- $\alpha$ ,  $\mu_0 \cdot M_s = 2,15$  T (SKOMSKI; COEY, 1999). As propriedades intrínsecas referem-se à origem atômica do magnetismo e envolvem fenômenos quânticos como interações de troca, interações de campo cristalino, saltos interatômicos e acoplamento spin-órbita (SKOMSKI; SELLMYER, 2008)

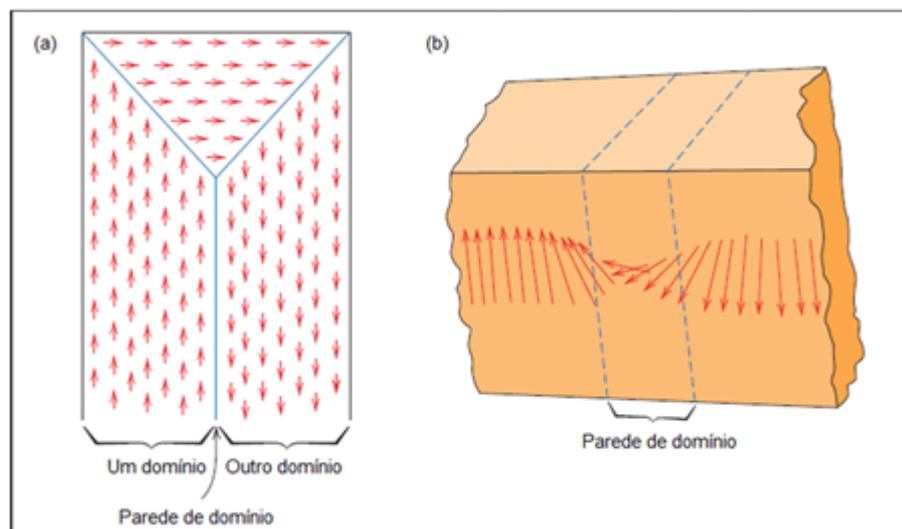
Em contrapartida, propriedades extrínsecas como a coercividade ( $H_c$ ) e remanência refletem a estrutura real do material (morfologia). A forte dependência das propriedades extrínsecas com a estrutura real do material pode ser observada, por exemplo, quando se adiciona 0,01% de nitrogênio em ferro e, por consequência sua coercividade tem o valor dobrado (SKOMSKI; SELLMYER, 2008). Por outro lado, as propriedades intrínsecas não são alteradas pela ocorrência da pequena quantidade de defeitos geradas (SKOMSKI; COEY, 1999).

### 3.2.1 Domínios magnéticos

Cada átomo independente se comporta como um ímã permanente e se alinha paralelamente aos átomos vizinhos espontaneamente em determinadas regiões do material. Essas regiões alinhadas são chamadas de domínios magnéticos e são características de materiais ferromagnéticos. Nesse aspecto, os átomos se comportam de forma diferente dos ímãs macroscópicos que se alinham antiparalelamente, pois é a forma de menor energia do sistema (FARIA; LIMA, 2005).

No estado desmagnetizado o material pode apresentar diversos domínios em cada grão, sendo a região de interface entre esses domínios conhecida como parede de domínio, ilustrada na Figura 3. Quando submetido a um campo externo, os domínios magnéticos se orientam na direção do campo por meio da movimentação de paredes de domínio até o material alcançar o valor de polarização de saturação ( $J_s$ ), onde todos os domínios se encontram alinhados no mesmo sentido do campo aplicado (WOODCOCK *et al.*, 2012).

Figura 3 - Ilustração de domínios magnéticos. A) representação em 2D e b) representação de paredes de domínio com transição gradual entre domínios.



Fonte: Adaptado de (CALLISTER; RETHWISCH, 2009).

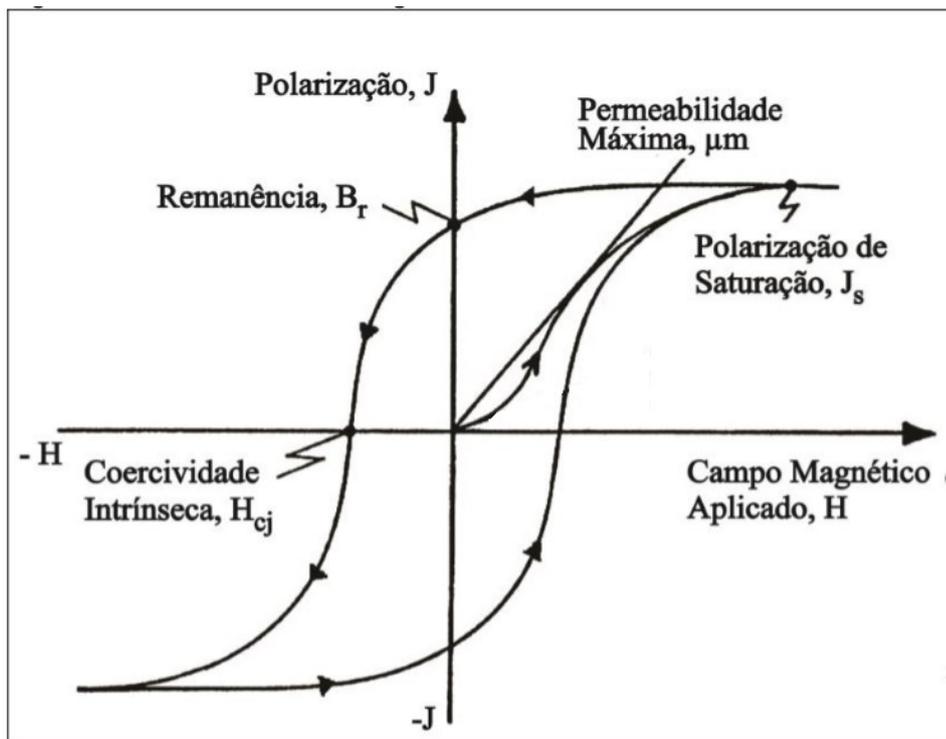
Após o material ser aquecido acima da temperatura de Curie e resfriado, os domínios magnéticos são dispostos aleatoriamente de forma que a resultante externa é nula. Porém, quando submetido a um campo externo, a soma dos vetores de direção dos domínios magnéticos é diferente de zero e o material produz então um campo magnético externo (FARIA; LIMA, 2005).

### 3.2.2 Curva de histerese magnética

A forma mais utilizada para representar as propriedades magnéticas de materiais ferromagnéticos é a curva de histerese magnética, como na Figura 4, onde é apresentado o comportamento da polarização ( $J$ ) de um material ferromagnético em função de um campo magnético externo aplicado ( $H$ ).

Partindo do ponto inicial, onde  $J=0$  e  $H=0$  e o material se encontra desmagnetizado, é aplicado um campo externo (primeiro quadrante), que através da movimentação de paredes de domínio orienta os domínios magnéticos paralelamente ao campo  $H$ . Esta orientação ocorre até o momento em que todos os domínios magnéticos estão alinhados atingindo o ponto de polarização de saturação ( $J_s$ ). Ao remover gradativamente o campo aplicado  $H$ , é possível perceber que o material apresenta um valor de  $J$  diferente de zero, sendo denominado como magnetização remanente ou remanência ( $B_r$ ).

Figura 4 - Curva de histerese magnética  $J \times H$ .



Adaptado de: (LALL, 1992).

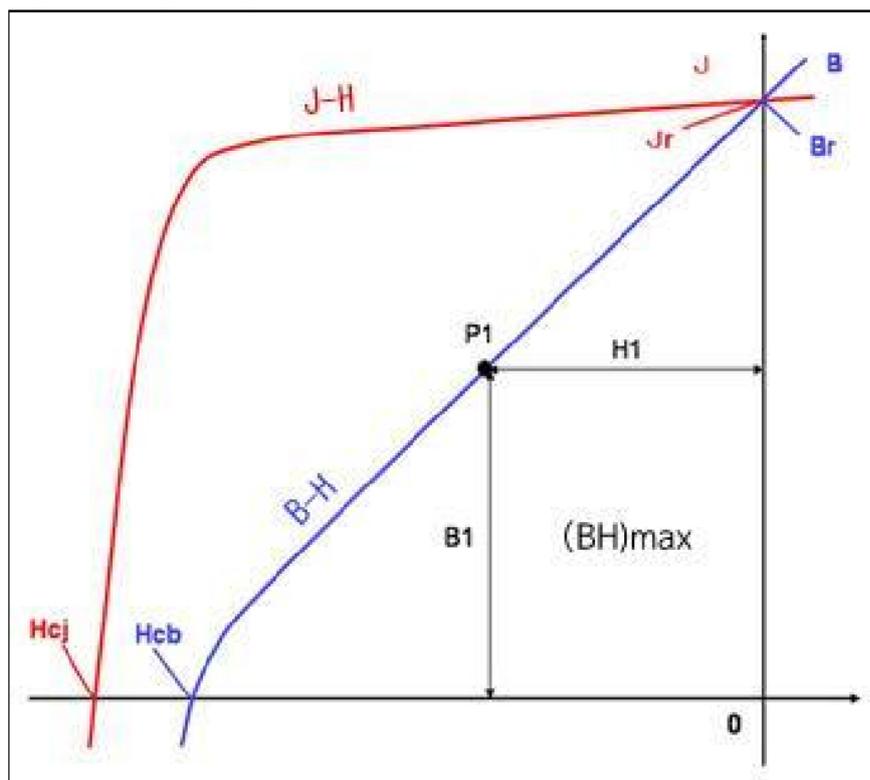
A partir deste ponto, ao se aplicar um campo no sentido contrário (segundo quadrante) até que se anule a polarização é possível identificar outra propriedade magnética de grande relevância, a coercividade intrínseca ( $H_{cj}$ ), a qual representa a resistência à desmagnetização de

um determinado material ferromagnético. Elevando o valor de  $H$  no mesmo sentido, é atingida novamente a polarização de saturação  $J_s$  (terceiro quadrante), mas com valor negativo.

Por fim, removendo o campo aplicado atinge-se o mesmo valor de remanência, porém com sinal negativo ( $-B_r$ ) e invertendo novamente o sentido do campo aplicado é possível se atingir novamente o valor inicial de polarização de saturação  $J_s$  fechando desta forma o laço de histerese.

A curva de histerese também pode ser representada como função da indução magnética  $B$ , pelo campo aplicado  $H$ , de acordo com a Equação 1. Através da curva  $B \times H$ , (Figura 5) é possível identificar outra propriedade de grande importância, o produto-energia máximo ou  $(BH)_{\text{máx}}$ . Essa propriedade é calculada como sendo o maior produto existente no segundo quadrante em o campo aplicado  $H$  e a indução magnética  $B$  e representa o valor de energia potencial máximo que pode ser armazenada em um ímã (WOODCOCK *et al.*, 2012).

Figura 5 - Segundo quadrante nas curvas de histerese magnética  $J \times H$  e  $B \times H$ .

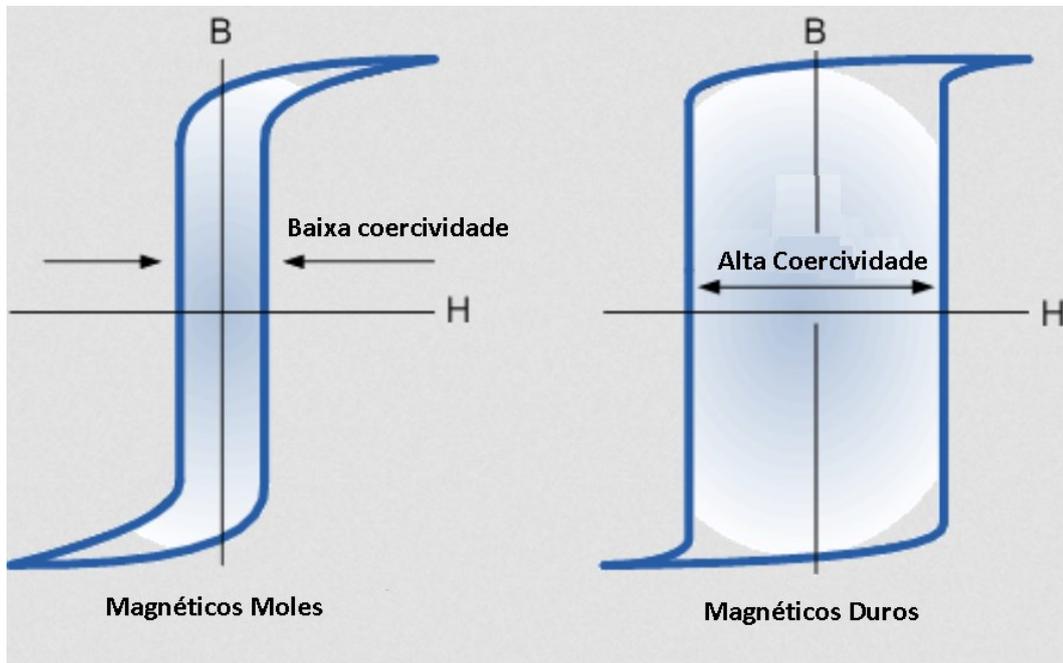


Fonte: (LOPES, 2008).

Materiais ferromagnéticos podem ser divididos de acordo com seu comportamento quando submetidos a campos magnéticos desmagnetizantes. Materiais magnéticos moles, por exemplo, são aqueles que apresentam baixa coercividade, como mostra a Figura 6. Estes têm aplicações distintas como solenoides, relés, atuadores, polos e rotores em motores com ímãs.

Os materiais magnéticos duros, por sua vez, possuem elevada coercividade intrínseca (superior a  $10 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ , segundo alguns autores) e apresentam potencial para serem utilizados como ímãs permanentes.

Figura 6 - Diferença de coercividade entre materiais magnéticos moles e duros.

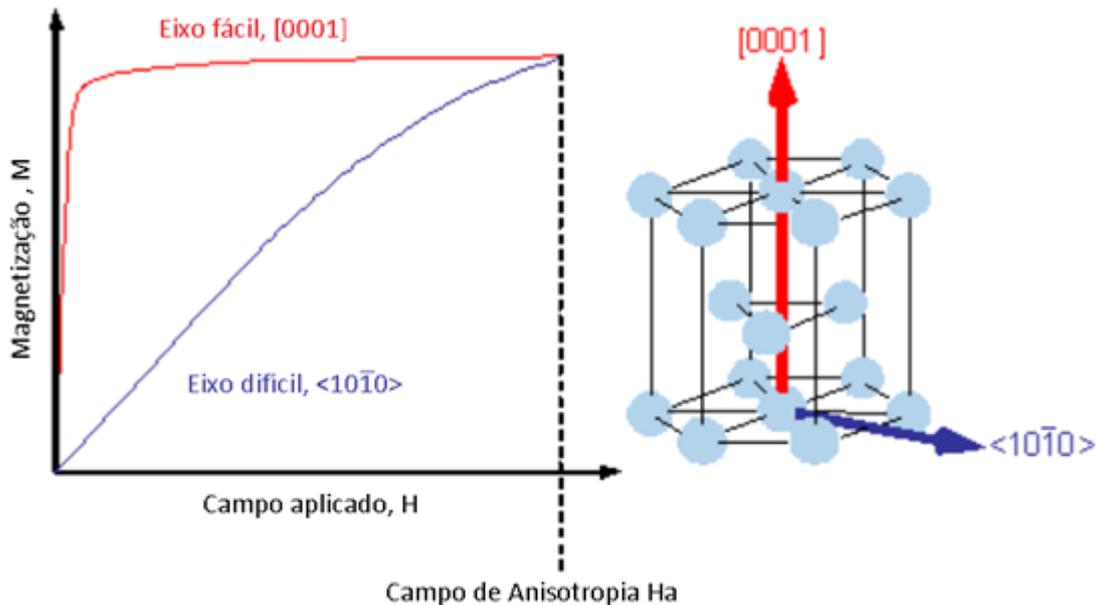


Adaptado de: (KULLABS, 2020)

### 3.2.3 Anisotropia magnetocristalina

Anisotropia magnetocristalina é uma propriedade intrínseca de materiais magnéticos, sendo definida como a preferência dos momentos atômicos se orientarem segundo certos eixos cristalinos do material. Desta forma, materiais magnéticos apresentam uma direção preferida de magnetização conhecida como eixo de fácil magnetização, como representado na Figura 7. O forte campo molecular origina uma interação de troca direta entre *spins* de átomos vizinhos, orientando-se paralelamente. A simetria da rede cristalina, entretanto, afeta os processos de troca, fazendo com que existam determinados eixos preferenciais de magnetização, ou seja, uma anisotropia magnetocristalina (WOODCOCK *et al.*, 2012).

Figura 7 - Representação da curva de magnetização de um material no eixo de fácil e de difícil magnetização (esquerda). Representação da direção do eixo de fácil  $[0001]$  e de difícil  $[10\bar{1}0]$  magnetização em uma célula unitária (direita).



Adaptado de: (DEPARTMENT OF ENGINEERING PHYSICS, 2020)

Essa característica influencia fortemente as propriedades magnéticas de um material. O valor de campo de anisotropia para um determinado material ferromagnético é, ainda, o limite teórico de coercividade intrínseca do mesmo ( $H_A$ ). A razão pela qual o valor de coercividade intrínseca ( $H_{cJ}$ ) não é equivalente ao valor de campo de anisotropia tem origem nas heterogeneidades presentes na microestrutura. Como resultado, existem domínios em situação de anisotropia magnetocristalina reduzida, seja por defeitos cristalográficos, ou devido à presença de fases distintas (WOODCOCK *et al.*, 2012).

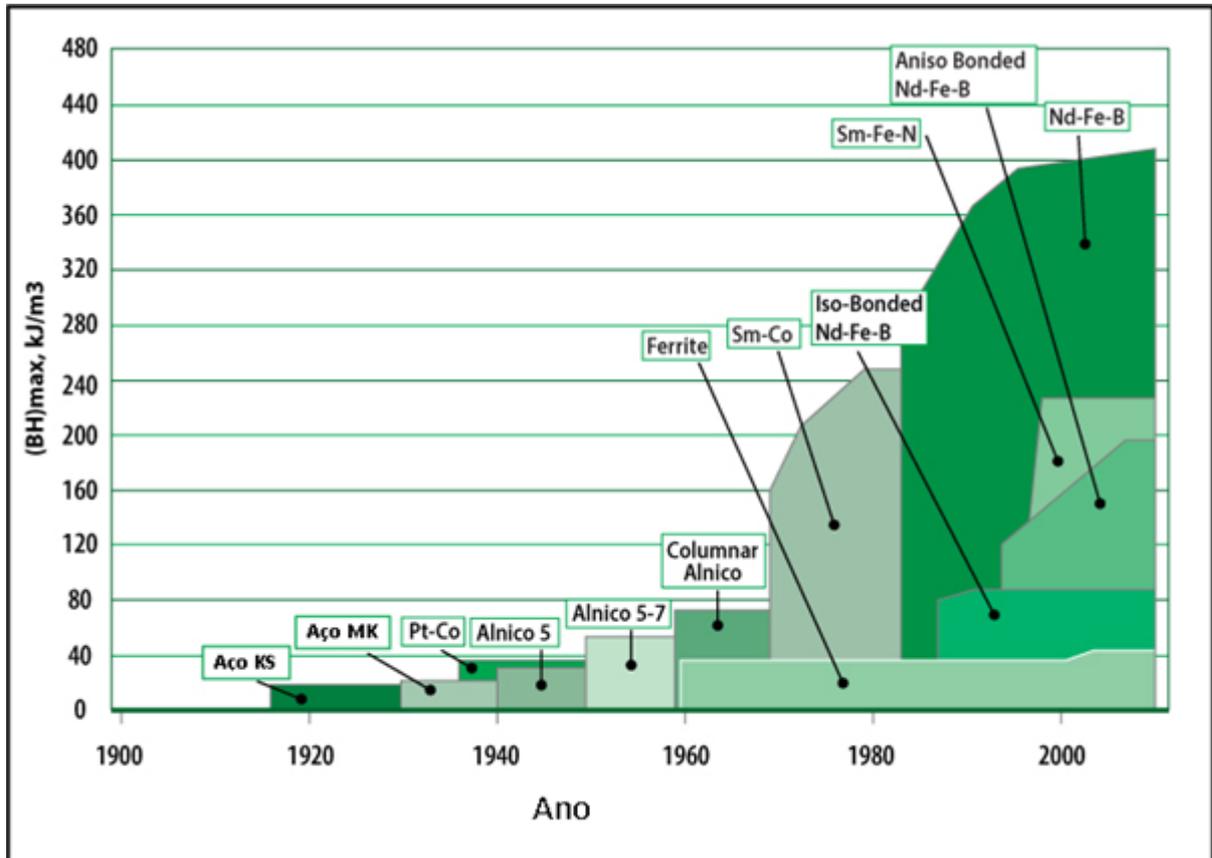
### 3.3 ÍMÃS PERMANENTES

Acredita-se que o uso de ímãs permanentes se deu início em aproximadamente 600 A.C. na Grécia (MAGNETIC MATERIALS, 2020). Os materiais utilizados eram compostos diversos, baseados em minerais naturalmente magnetizados. Apenas no século XX, com o desenvolvimento de aços com alto teor de carbono e posteriormente com aços contendo cromo e tungstênio, estes substituíram aqueles minerais que até então eram os melhores ímãs permanentes.

Ainda no século XX, diversos materiais foram desenvolvidos para aplicação como ímãs permanentes, como as ligas de ALNICO (ligas à base de alumínio, níquel e cobalto), ferrites, Sm-Co e SmFeN, buscando sempre materiais de elevado  $(BH)_{máx}$ . A Figura 8 mostra a

evolução do produto energia máximo dos ímãs permanentes no último século, desde aços que apresentavam valores inferiores a  $10 \text{ kJ}\cdot\text{m}^3$  até os ímãs de NdFeB que hoje podem apresentar valores superiores a  $450 \text{ kJ}\cdot\text{m}^3$ .

Figura 8 - Evolução do  $(BH)_{\text{máx}}$  em diferentes materiais no último século.



Adaptado de: (ORMEROD, 2017).

Atualmente os ímãs permanentes vêm sendo utilizados em motores elétricos, geradores, atuadores, alto falantes, equipamentos para separação magnética, ressonância magnética, entre outros. Em 2016 o mercado de ímãs permanentes movimentou cerca de USD 14,9 bilhões e a expectativa é que esse valor aumente para USD 22,67 bilhões até 2021, com destaque para região da América do Sul onde é esperada a maior taxa de crescimento (MARKETS AND MARKETS, 2016).

### 3.4 ÍMÃS DE NdFeB

A utilização de ligas à base de NdFeB para fabricação de ímãs permanentes foi descoberta no início dos anos 80 simultaneamente por Sumitomo (Japão) e pela General Motors (EUA), incentivada pelo alto custo da produção de ímãs de Sm-Co. Os ímãs à base da fase

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , por possuírem os maiores valores de produto-energia máximo comparados com os demais materiais utilizados até então para utilização como ímãs permanentes, substituíram os demais para aplicações de alto desempenho. Contudo, eles apresentam temperatura de Curie ( $T_c \approx 588 \text{ K}$ ) e resistência a corrosão inferiores às dos ímãs de Sm-Co, fazendo com que o tipo de aplicação possa determinar o material a ser utilizado (FARIA; LIMA, 2005).

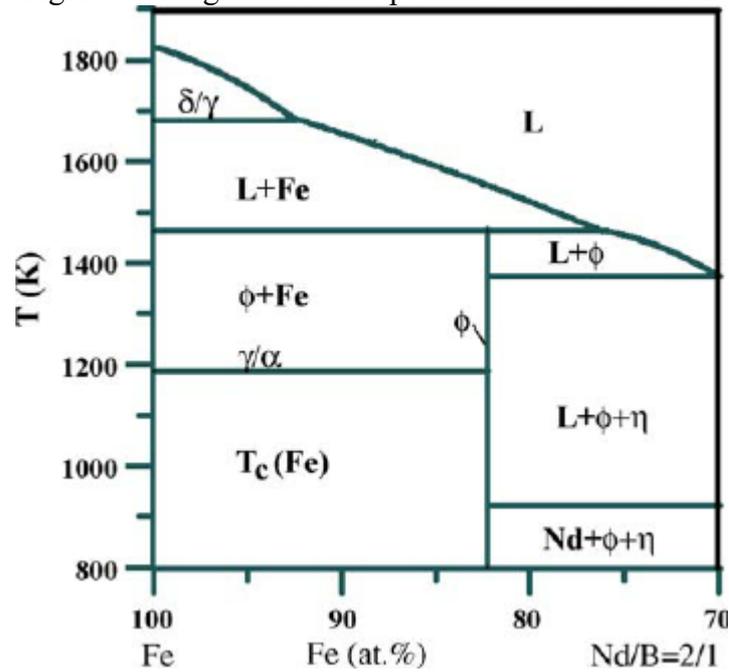
Desde seu surgimento, diversas rotas de fabricação foram desenvolvidas para fabricar ímãs à base de NdFeB, como o processo via metalurgia do pó para produção de ímãs sinterizados, HDDR (*Hydrogen Disproportionation Debsorption Recombination*), forjamento e também rotas para produção de ímãs compósitos como compressão, moldagem de pós por injeção e manufatura aditiva. Entretanto, apesar da grande diversidade de técnicas de fabricação e cada uma dela apresentar vantagens para aplicações específicas, os ímãs sinterizados produzidos por metalurgia do pó até hoje apresentam os maiores valores de produto energia máximo já obtidos em ímãs permanentes. (COEY, 2020).

### 3.4.1 Microestrutura de um ímã sinterizado

Um ímã ideal de NdFeB sinterizado deve apresentar pequenos grãos da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ , ou fase  $\Phi$  (como indicado no diagrama de fase pseudo-binário na Figura 9), com formato regular e com seus eixos de fácil magnetização alinhados. Reduzindo o tamanho médio de grão e eliminando irregularidades na sua superfície a probabilidade de defeitos que sob a influência de campos reversos nucleiam domínios magnéticos é reduzida. É desejado que o tamanho médio dos grãos em ímãs sinterizados seja o menor possível, entretanto, devido ao crescimento que ocorre durante a sinterização há um valor otimizado que esses grãos devem apresentar. De acordo com Woodcock *et al.* (2012) esse valor é próximo de 5 micrometros.

Além da orientação dos grãos da fase  $\Phi$ , a presença de uma fase majoritariamente paramagnética nos contornos de grãos promove o desacoplamento magnético entre os mesmos, ou seja, reduz a movimentação de domínios magnéticos de um grão para outro adjacente. Assim, eleva-se a coercividade deste tipo de ímã (HARRIS, 1987). Essa fase, denominada fase rica, é formada com a adição de neodímio excedendo o valor necessário para formar a fase  $\Phi$ . Além do neodímio, diversos elementos de liga são utilizados para otimizar a influência da fase rica nas propriedades do ímã, especialmente a coercividade. Um exemplo de elementos de ligas comumente utilizados são Cu e Al, os quais formam eutéticos com o neodímio, aumentando a molhabilidade e melhorando a distribuição da fase rica nos contornos de grãos (BUSCHOW, 1997; ENGELMANN; KIM; THOMAS, 1997).

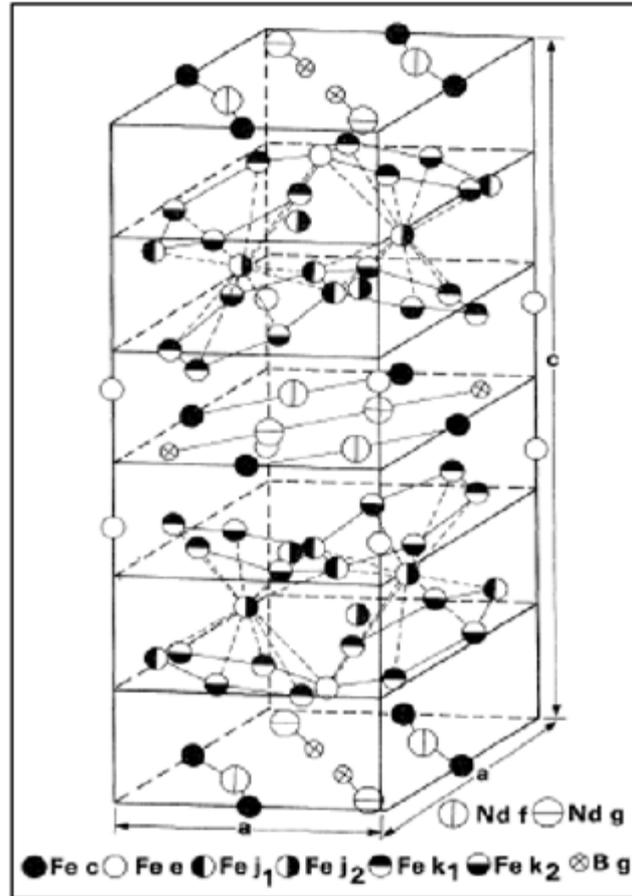
Figura 9 - Diagrama de fase pseudo-binário de NdFeB



Fonte: (FILIP *et al.*, 2005).

A fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$  apresenta estrutura cristalina tetragonal contendo 68 átomos por célula unitária (Figura 10), tendo como valores dos parâmetros de rede  $a$  e  $c$ ,  $8,795 \cdot 10^{-10}$  m e  $12,225 \cdot 10^{-10}$  m, respectivamente, apresentando uma única direção de fácil magnetização ao longo do eixo  $c$  (direção [001]). Dessa forma, é possível controlar a texturização da microestrutura permitindo a obtenção de materiais anisotrópicos com elevados valores de propriedades magnéticas (TOKUHARA *et al.*, 1985).

Figura 10 - Representação da célula unitária tetragonal de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$



Fonte: (HERBST, 1991)

### 3.5 ROTAS DE FABRICAÇÃO DE ÍMÃS SINTERIZADOS

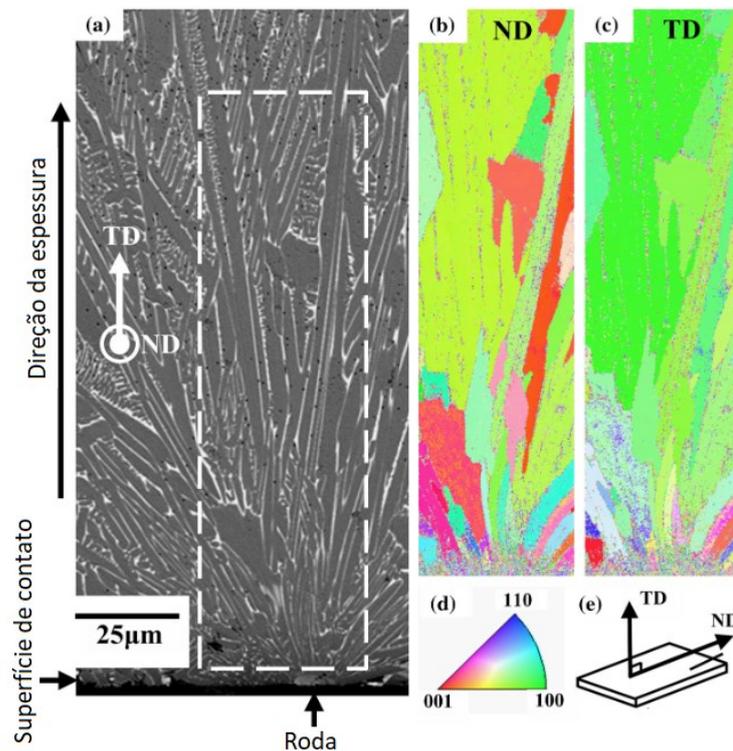
Para se obter um ímã com microestrutura otimizada via metalurgia do pó utiliza-se o processo produtivo como descrito a seguir. É importante salientar que entre ou durante essas etapas podem ocorrer processos secundários que objetivam reduzir custos e/ou aumentar a performance dos ímãs, sendo aqui apresentados apenas as principais etapas do processo produtivo.

#### 3.5.1 Fabricação da liga

O método mais utilizado atualmente para fabricação de ligas à base de NdFeB é o lingotamento de tiras (*strip casting*). Nessa técnica, a matéria-prima é inicialmente fundida em um forno de indução em alto vácuo. Em seguida, ocorre o vazamento da liga fundida em um conjunto de funis aquecidos que ajustam o fluxo, otimizando a etapa de resfriamento realizada na sequência. A solidificação, por sua vez, é conseguida ao se colocar o metal líquido em contato com uma roda giratória de cobre refrigerada por um sistema de circulação de água. Por meio deste método, é possível obter taxas de resfriamento na ordem de  $1 \cdot 10^3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ .

A elevada taxa de resfriamento é desejada principalmente por evitar a formação de Fe- $\alpha$ , que ocorre a partir de 1600 K até aproximadamente 1470 K, como indicado no diagrama de fases. O Fe- $\alpha$  é uma fase considerada como magnética mole, sendo indesejada em ímãs sinterizados pois é responsável pela redução da coercividade e fator de quadratura, como mostrado por Yu *et al.* (2007). O resultado desse processo é a formação de tiras metálicas de NdFeB cuja microestrutura apresenta grãos colunares da fase  $\Phi$  separados pela fase rica, como demonstrado na Figura 11.

Figura 11 – (a) Micrografia obtida por elétrons retro espalhados de seção transversal de tiras indicando orientação de crescimento das dendritas da base (contato com disco) até o topo (superfície livre). (b) e (c) Imagens de EBSD correspondentes a fase  $\Phi$  da área pontilhada em (a) referentes a direção de normal (ND) e de espessura (TD) respectivamente. (d) Figura de polo inversa e (e) ilustração indicativa de ND e TD.



Adaptado de: (YAMAMOTO; MATSUURA; SUGIMOTO, 2017)

### 3.5.2 Decrepitação por hidrogênio

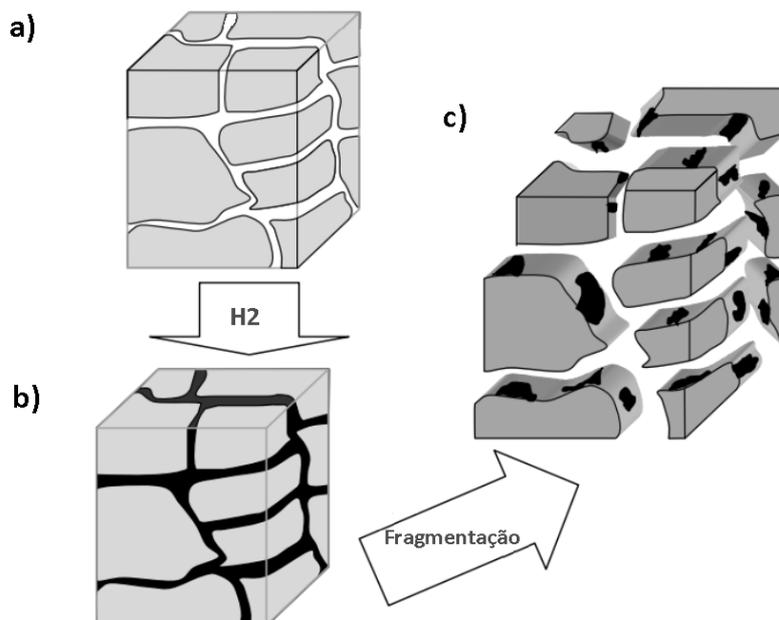
As tiras obtidas pelo processo de lingotamento de tiras devem então ser cominuídas para que se obtenha partículas monocristalinas. Isso se deve a necessidade de fabricação de um

componente que apresente elevado grau de alinhamento dos grãos para otimização da remanência devido a anisotropia magnetocristalina da fase  $\Phi$  (KIANVASH; HARRIS, 1998).

A primeira etapa desse processo de cominuição é a decrepitação por hidrogênio, amplamente utilizada por possibilitar uma considerável redução no tamanho de partícula do material com uma economia de até 70% dos custos na cominuição.

Nesse processo, a matéria-prima é exposta a uma atmosfera rica em hidrogênio, o qual difunde através dos contornos de grão, reagindo com a liga de uma forma geral e formando hidretos metálicos. A expansão ocasionada pela inserção dos átomos de hidrogênio no retículo cristalino ocorre de forma diferente na fase  $\Phi$  e na fase rica. Na fase  $\Phi$  a expansão é de cerca de 6% enquanto na fase rica esse valor pode chegar a 14%. Essa diferença causa tensões internas que ocasionam trincas e fragmentam a liga, como representado na Figura 12. A decrepitação por hidrogênio permite se obter um particulado fino, com valores que usualmente atingem 45 micrometros de tamanho médio de partícula (MCGUINESS *et al.*, 1986).

Figura 12 - Ilustração do mecanismo de decrepitação por hidrogênio de uma liga à base de NdFeB, onde a liga (a) absorve hidrogênio (b) formando hidretos de neodímio e (c) devido ao processo de expansão fragmenta-se.



Adaptado de: (AIC MAGNETICS, 2020)

### 3.5.3 Moagem

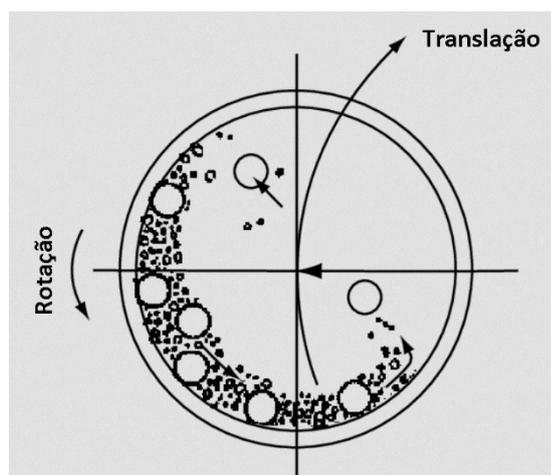
O processo de decrepitação por hidrogênio em si não garante a monocristalinidade do particulado, característica necessária que permite a produção de componentes com alto teor de alinhamento dos cristais possibilitando a obtenção de valores de remanência desejados para o produto final. Assim, faz-se necessária a realização de uma nova etapa, na qual ocorre a moagem do material após a decrepitação por hidrogênio, reduzindo o tamanho de partícula para os valores desejados.

Dentre as possíveis técnicas de moagem, destacam-se duas que são usualmente utilizadas tanto para desenvolvimentos laboratoriais como produção industrial: a moagem com moinho planetário e a com moinho de jatos opostos.

#### Moinho planetário

Esta técnica de cominuição ocorre dentro de um vaso de moagem no qual o particulado é inserido juntamente com esferas rígidas denominadas como corpo moedor. O vaso de moagem é submetido a um movimento de translação e, simultaneamente, de rotação sobre o próprio eixo, como ilustrado na Figura 13. Esses movimentos conferem às esferas elevada energia cinética, gerando uma interação de colisões de esferas-vaso-particulado que permitem a cominuição do particulado a dimensões micrométricas, tornando-se monocristais (MIO *et al.*, 2002).

Figura 13 - Ilustração de um vaso de moinho planetário e os movimentos envolvidos durante processo de moagem.



Adaptado de: (BAHETI; ABBASI; MILITKY, 2012)

O moinho planetário permite que seja realizado moagem em via úmida, que pode reduzir a oxidação de partículas e evitar perda de matéria-prima, porém pode ocasionar

contaminação do mesmo devido ao atrito gerado com os corpos moedores e o vaso de moagem, gerando também desgastes no equipamento.

Outro aspecto indesejado resultante do processo de moagem planetária é a grande distribuição do tamanho de partícula, podendo ser agravado em casos onde ocorre segregação do particulado, o qual pode se acumular no fundo do vaso, diminuindo a eficiência dos corpos de moagem.

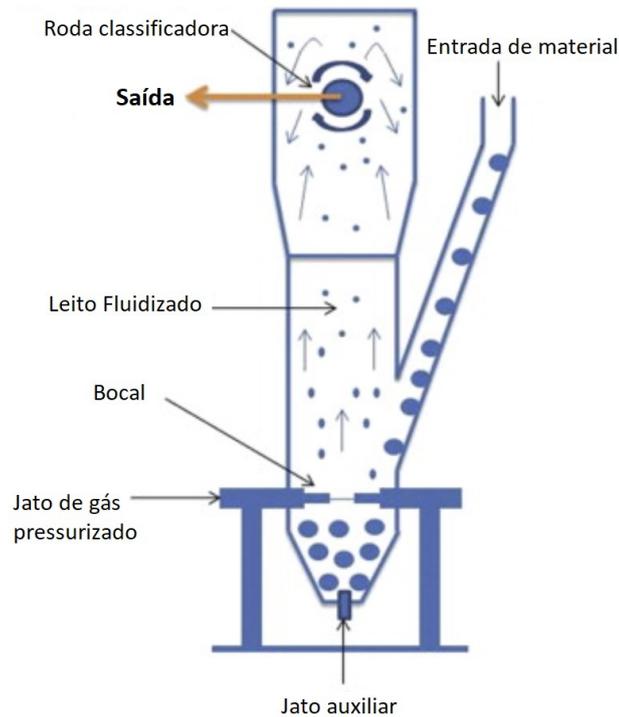
### **Moinho de jatos opostos**

Moinho de jatos é um equipamento que utiliza jatos de gás em alta velocidade para transmitir energia para partículas com o objetivo de cominuí-las. Suas primeiras versões datam do século XIX onde jatos de gás eram utilizados para promover a colisão de partículas contra alvos de materiais mais duros. Devido as desvantagens do processo como desgaste do alvo e contaminação do particulado, técnicas como jatos tangenciais e jatos opostos em leito fluidizado foram desenvolvidas permitindo sua aplicação em diversas áreas como a farmacêutica e a alimentícia. (CHAMAYOU; DODDS, 2007). A utilização de moinho de jatos opostos para fabricação de ímãs à base de NdFeB ocorre desde os primeiros anos de pesquisas com esse material, como reportado por Ormerod (1985).

No caso do moinho de jatos opostos de leito fluidizado, a energia para cominuição é proveniente de jatos de gases que saem de bocais localizados nas paredes da câmara de moagem. As partículas dentro da câmara de moagem são aceleradas em direção ao centro da câmara e colidem com outras partículas, formando um leito fluidizado. A colisão entre partículas promove a ocorrência de fraturas reduzindo assim seu tamanho.

O gás, ao sair da câmara de moagem, arrasta as partículas passando por uma roda classificadora que permite ou não a passagem de partículas. A velocidade de rotação da roda selecionadora é responsável pela definição do tamanho de partícula máximo que é arrastado pelo gás para fora da câmara. Partículas que não passaram pela roda classificadora são arrastadas novamente para o centro da câmara de moagem. (NEIKOV; NABOYCHENKO; DOWSON, 2009). Um desenho esquemático de um moinho de jatos opostos por leito fluidizado é apresentado na Figura 14.

Figura 14 – Desenho esquemático de moinho de jatos opostos por leito fluidizado.



Fonte: (KHADKA *et al.*, 2014)

O arrasto em partículas pequenas no interior de uma câmara de moagem é menor do que os de partículas grandes de acordo com a fórmula derivada da lei de Stokes:

$$V = \frac{2}{9} \cdot \frac{(\rho_p - \rho_f)}{\mu} \cdot g \cdot R^2 \quad (3)$$

Onde,  $V$  é a velocidade terminal da partícula ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $\rho_p$  é a densidade da partícula ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $\rho_f$  é a densidade do fluido ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $\mu$  é a viscosidade dinâmica ( $\text{kg}\cdot(\text{m}\cdot\text{s})^{-1}$ ),  $g$  a aceleração da gravidade ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$ ) e  $R$  é o raio da partícula esférica (m). Isso significa que o arrasto de partículas é proporcional ao quadrado de seu raio, fazendo com que partículas maiores possuam maior energia cinética, aumentando a probabilidade de cominuição durante o processo de moagem.

O gás utilizado pode variar de acordo com o material a ser cominuído, como na indústria cerâmica onde ar é comumente utilizado, enquanto nas indústrias farmacêutica, alimentícia e metalúrgica gases inertes como nitrogênio, argônio e hélio são preferidos (LYNCH; ROWLAND, 2015).

Os principais benefícios do moinho de jatos opostos podem ser resumidos como (CHAMAYOU; DODDS, 2007):

- Capacidade de produzir partículas muito finas com menos de 2  $\mu\text{m}$ ;
- Bom controle do tamanho final e distribuição do tamanho de partículas devido seu método de classificação;
- Aplicável em diversas classes de materiais;
- Baixa contaminação devido processo autógeno;
- Simplicidade mecânica, com poucas partes móveis;
- Baixo consumo energético;
- Aplicável em materiais sensíveis ao calor devido ao transporte adiabático dos gases.

A classificação realizada pela roda pode ser descrita como o equilíbrio de duas forças distintas agindo na partícula: a força de arrasto  $F_w$  e a força centrípeta  $F_T$ . Deste equilíbrio, o tamanho de corte ( $\chi_T$ ) das partículas que passam pela classificadora pode ser calculado a partir da derivada da equação de Stokes com a seguinte equação (NIED, 2004):

$$\chi_T = \sqrt{\frac{18 \cdot \nu_r \cdot R_c \cdot \eta}{\rho_p \cdot \nu_u^2}} \quad (4)$$

Onde:  $\nu_r$  representa a velocidade radial,  $R_c$  o raio do classificador,  $\eta$  a viscosidade dinâmica do fluido,  $\rho_p$  a densidade da partícula e  $\nu_u$  a velocidade tangencial do selecionador.

### 3.5.4 Alinhamento e compactação

A compactação é uma etapa fundamental na produção de componentes por metalurgia do pó, o domínio desta técnica permite a fabricação de componentes próximos à forma final (*near net shape*) reduzindo assim os custos com usinagem e desperdício de matéria-prima. É durante a etapa de alinhamento e compactação que a orientação das partículas monocristalinas é realizada, conferindo uma texturização cristalina e anisotropia das propriedades magnéticas.

Na fabricação de ímãs de NdFeB a compactação pode ser realizada de forma uniaxial ou isostática e a decisão de qual método ser aplicado é influenciado pela complexidade da geometria, produtividade e custo de produção.

#### Compactação uniaxial

Essa etapa confere ao pó o formato o qual muitas vezes é próximo a geometria final do produto. A conformação pode ser realizada por prensagem em uma matriz, aplicando carga

através de punções em um único eixo, com valores de cerca de 200 MPa para ligas de NdFeB (JILES, 1991). O resultado é uma peça manuseável (compactado verde) com dimensões superiores às do produto final que se deseja obter, pois ocorre retração volumétrica durante o processo subsequente de sinterização.

Com objetivo de aumentar as propriedades magnéticas do ímã, principalmente sua remanência, é realizado um processo denominado alinhamento, o qual consiste na aplicação de um campo magnético no particulado enquanto este se encontra dentro da matriz de compactação, antes ou durante o processo de compactação. Esse campo, devido a anisotropia magnetocristalina da fase  $\Phi$ , orienta as partículas através da rotação das mesmas, permitindo que o eixo de fácil magnetização fique paralelo ao campo aplicado o que resulta em valores mais elevados de remanência e fator de quadratura de um ímã. Ímãs anisotrópicos sinterizados, ou seja, que possuem grãos alinhados, podem apresentar valores de remanência de até 1,6 T enquanto ímãs isotrópicos ou não alinhados de 0,8 T (WOODCOCK *et al.*, 2012).

O alinhamento das partículas pode ser calculado da seguinte maneira: uma partícula desalinhada de grau de desalinhamento  $\varphi$  e com momento magnético  $m$  sofre um torque  $L$  quando submetido a um campo magnético  $H$ :

$$L = \mu_0 \cdot m \cdot H \cdot \sin \varphi \quad (5)$$

Esse torque  $L$  aumenta a energia potencial da partícula  $E_{pot}$ , dado seu desalinhamento:

$$E_{pot} = \mu_0 \cdot m \cdot H \cdot (1 - \cos \varphi) \quad (6)$$

Sob ação de um campo aplicado, a partícula reduz seu grau de desalinhamento, reduzindo assim sua energia potencial. A rotação da partícula para reduzir  $\varphi$  é impedida pelo atrito entre as partículas adjacentes e o trabalho do atrito (*friction work*,  $W_F$ ), que precisa ser realizado para alinhar a partícula é igual a:

$$W_F = F_F \cdot r \cdot \varphi \quad (7)$$

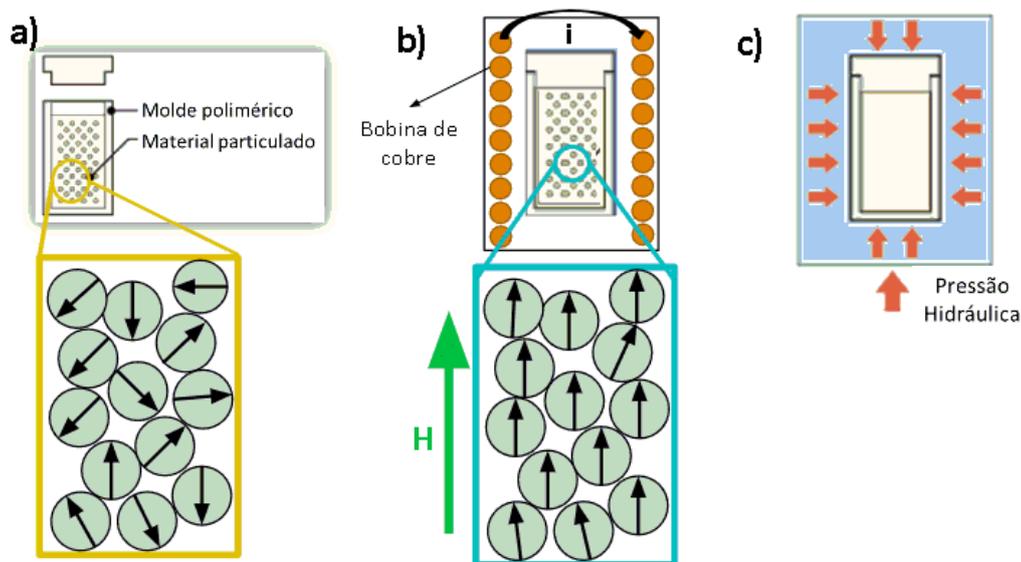
Além do raio  $r$  da partícula e do ângulo de desalinhamento, a força de atrito depende da força de atrito  $F_F$  que pode ser aproximada como a soma da força de contato partícula-partícula. Assumindo que todas as partículas possuam o mesmo tamanho, o número de partículas adjacentes não muda de acordo com o tamanho da partícula, então a força de atrito entre uma partícula e suas vizinhas é independente do raio seu raio (BITTNER *et al.*, 2017).

### Compactação isostática

Diferente do sistema de compactação uniaxial, a compactação isostática aplica pressão de maneira uniforme em toda superfície do pó submetido à compactação, reduzindo assim gradientes de tensão e garantindo maior homogeneidade do compactado a verde. Outra vantagem dessa técnica em comparação com a compactação uniaxial é a possibilidade de produzir geometrias mais complexas. Para que a compactação seja mais eficiente, é comum utilizar moldes de borracha no formato dos componentes que se deseja fabricar, o que permite que a pressão seja aplicada uniformemente no componente. A pressão é aplicada com auxílio de um sistema hidráulico que pressuriza uma câmara preenchida com fluido. Em contrapartida, o tempo necessário para produção de peças e o custo envolvido são superiores aos da compactação uniaxial.

Na fabricação de ímãs anisotrópicos o alinhamento do particulado exige aplicação de campo através de um pulso antes da compactação. A Figura 15 ilustra as etapas de a) preenchimento do molde, b) alinhamento das partículas por meio de aplicação de campo magnético e c) compactação isostática.

Figura 15 - Esquemática do processo de alinhamento e compactação. a) particulado é inserido em moldes de borracha, b) um campo magnético externo alinha as partículas e c) é aplicada pressão isostática com auxílio de sistema hidráulico.



Fonte: O Autor.

### 3.5.5 Sinterização e tratamento térmico

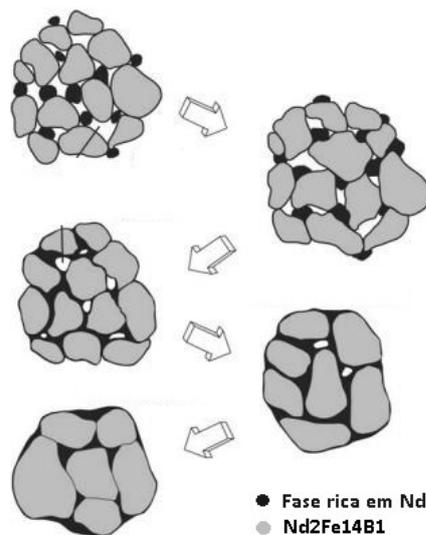
Sinterização é um tratamento térmico que visa a consolidação do pó compactado, conferindo-lhe maior resistência mecânica e menor porosidade, reduzindo a energia de

superfície do compactado a verde. Esse processo, para ímãs de neodímio, é realizado em um forno a vácuo a temperaturas próximas a 1330 K, podendo variar de acordo com a concentração dos elementos de liga presentes (ORMEROD, 1985).

O principal mecanismo de densificação do componente é proveniente da fusão da fase rica, a qual se distribui entre os grãos da fase  $\Phi$ , eliminando a porosidade. Esse processo caracteriza-se como sinterização por fase líquida. A fusão da fase rica ocorre em temperaturas acima de 900 K em diferentes patamares de acordo com a composição química. (BITTNER *et al.*, 2017). Esse mecanismo é ilustrado na Figura 16.

Para evitar o surgimento de porosidade aberta, a qual facilita a entrada de oxigênio na liga acelerando a oxidação e por consequência a perda de propriedades magnéticas, é necessário atingir densificação acima de 95%. Porém, valores próximos a 99% de densificação podem ser atingidos adotando-se parâmetros adequados.

Figura 16 - Ilustração do processo de sinterização por fase líquida



Adaptado de: (RAMAKRISHNEGOWDA, 2016)

### 3.5.6 Reozimento

Por vezes chamado apenas de tratamento térmico ou *annealing*, o reozimento é aplicado visando realizar pequenos ajustes na microestrutura do ímã, e, por consequência, otimizar os valores de propriedades do mesmo. Essa otimização se torna possível devido à redução de tensões internas geradas pela sinterização, permitindo a melhor distribuição da fase rica em neodímio nos contornos de grão e reduzindo defeitos na superfície de grãos. O

recozimento é a forma mais eficiente para elevar a coercividade de ímãs permanentes à base de NdFeB sem degradar sua remanência (ORMEROD, 1985).

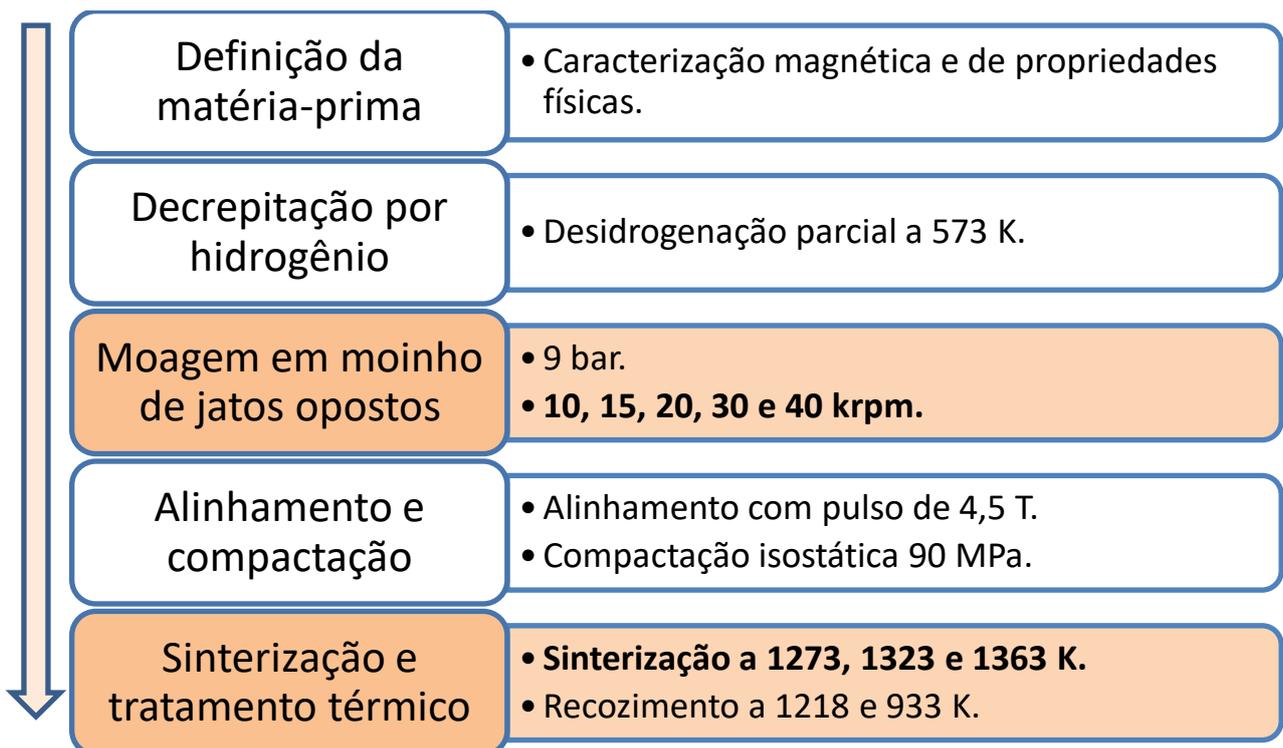
Esse processo é realizado à baixa pressão ou em atmosfera de argônio, a aproximadamente 1173 K. Outros patamares a temperaturas inferiores podem ser aplicados considerando características da liga como composição química. (ORMEROD, 1985; SAGAWA *et al.*, 1998).

#### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os aspectos relevantes que envolvem a definição da matéria-prima, delineamento do processo e identificação de insumos e parâmetros são apresentados neste capítulo assim como as técnicas de caracterização magnética e de propriedades físicas adotadas nas diferentes etapas de fabricação dos ímãs.

Para melhor entendimento da influência de variações na moagem, foi aplicada uma rota convencional de produção de ímãs à base de NdFeB por metalurgia do pó. Partindo da liga já produzida por lingotamento de tiras, foi realizada inicialmente a decrepitação por hidrogênio, seguida de moagem por jatos opostos, alinhamento, compactação e por fim, sinterização seguida de tratamento térmico. A imagem a seguir apresenta o fluxo de processos utilizado no estudo.

Figura 17 - Fluxograma de processo aplicado no estudo



Fonte: o Autor

#### 4.1 DEFINIÇÃO DE MATÉRIA-PRIMA

Para execução deste estudo foi utilizada uma liga a base de NdFeB produzida pela técnica de lingotamento de tiras adquiridas através da universidade de Ostrava - República Tcheca. Seguindo a nomenclatura adotada pelo laboratório, a amostra foi nomeada “PPI L 11” sendo essa a identificação utilizada neste trabalho.

A análise de composição química da liga realizada pela técnica de ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy*) foi realizada pelo fornecedor e os resultados são apresentados na Tabela 1:

Tabela 1 - Composição química da liga PPI L 11 medida pela técnica de ICP-OES.

	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Cu</b>	<b>Al</b>	<b>B</b>	<b>Ga</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Dy</b>
<b>% massa</b>	63,73	2,93	0,15	0,15	0,94	0,21	0,64	30,21	1,05
<b>% atom.</b>	75,61	3,29	0,15	0,36	5,78	0,20	0,30	13,88	0,43

A escolha da liga foi baseada nas propriedades magnéticas desejadas, no contexto de projetos atualmente em desenvolvimento pelo grupo Magma.

Devido à alta susceptibilidade de oxidação de ligas de NdFeB que resulta na degradação das fases que permitem a obtenção de ímãs com elevados valores de propriedades magnéticas, faz-se necessário um rigoroso controle de atmosfera durante o armazenamento e principalmente, o processamento da liga para fabricação de ímãs. Por este motivo o armazenamento da liga ocorreu em uma câmara anaeróbica da marca MBraun em atmosfera de argônio com valores típicos de concentração de oxigênio abaixo de 2 ppm.

#### 4.2 PROCESSAMENTO

##### 4.2.1 Decrepitação por hidrogênio

Para realização da decrepitação por hidrogênio, as tiras foram carregadas em um cadinho construído em aço carbono possuindo furos que permitem a entrada e saída de gases durante o processo, possibilitando que a liga possa ser saturada com hidrogênio e posteriormente desidrogenada.

O cadinho com a liga é então inserido em uma retorta de Inconel que pode ser acoplada à antecâmara da câmara anaeróbica e em seguida fechada hermeticamente, a fim de evitar a contaminação por oxigênio. Desta forma, a retorta pode ser movimentada até um forno com

sistema de vácuo e alimentação de gases para realização da decrepitação. O cadinho com a liga, assim como a retorta acoplada ao sistema, são mostrados na Figura 18.

Figura 18 – Sistema para decrepitação por hidrogênio com retorta conectada a um sistema de vácuo e acoplada em forno tubular.



Fonte: o Autor

O argônio do interior da retorta é removido com auxílio de uma bomba mecânica de vácuo, baixando a pressão interna da retorta para  $1,0 \cdot 10^{-4}$  mbar por um período superior a 15 minutos com o objetivo de remover os gases adsorvidos na superfície da liga.

Em seguida, a retorta é preenchida com gás hidrogênio a uma pressão absoluta de 1,5 bar em temperatura ambiente. Neste ponto, ocorre uma queda na pressão da retorta devido a absorção de hidrogênio pela liga. Quando a pressão do sistema atinge 0,5 bar é inserido novamente hidrogênio até 1,5 bar e esse ciclo é repetido até que ocorra a estabilização da pressão. Após a estabilização da pressão, indicando que a liga se encontra saturada de hidrogênio para esta temperatura e, desta forma, fragilizada e parcialmente fragmentada, é realizada novamente a evacuação do sistema.

Com o sistema novamente sob pressão de  $1,0 \cdot 10^{-4}$  mbar e ainda sob vácuo ativo, a liga é então aquecida até 573 K para que ocorra a remoção parcial do hidrogênio absorvido. A saída do hidrogênio da liga pode ser observada a partir de aproximadamente 473 K pelo aumento da pressão do sistema. Ao atingir a temperatura definida, o sistema permanece sob bombeamento contínuo até que se observe que cessou a liberação de hidrogênio pela liga e a pressão foi estabilizada. O tempo deste patamar é proporcional ao volume de liga dentro do sistema. Então

o sistema é resfriado, preenchido novamente com argônio e a liga transportada novamente para câmara anaeróbica para início do processo de moagem.

#### 4.2.2 Moinho de jatos opostos

O moinho de jatos opostos utilizado é do modelo Pico Jet AFG 40, módulo do equipamento Pico Line produzido pela Hosokawa Alpine AG. O equipamento foi instalado no interior da câmara anaeróbica para que a moagem e manipulação do pó pudesse ocorrer em atmosfera controlada livre de oxigênio, como apresentados na Figura 19.

Figura 19 – Sistema de moinho de jatos opostos Pico Jet instalada no interior de câmara anaeróbica UniLab produzido pela MBraun.



Fonte: Autor.

Os principais parâmetros que definem a moagem por jatos opostos são:

- Velocidade de rotação da roda classificadora: principal parâmetro para definir qual a linha de corte do tamanho de partícula que passa pela roda classificadora e é coletado na saída do processo.
- Pressão de moagem: define a velocidade dos jatos de gás e, por consequência, a intensidade de colisão entre as partículas na câmara de moagem, estabelecendo assim a taxa de cominuição.

- Tamanho médio de partículas de entrada: distribuição do tamanho das partículas que alimentarão o moinho, quanto menor o tamanho médio das partículas, menor o tempo de duração da moagem.
- Massa de carregamento da câmara ou taxa de alimentação: em processo por batelada, a câmara de moagem é carregada manualmente com o pó a ser moído e a eficiência do processo, assim como a duração da moagem, dependem da massa de pó carregado. Já quando a moagem é realizada em processo contínuo, a velocidade de alimentação deve ser definida para equilibrar com o pó que é selecionado pela roda classificadora e coletado na saída do moinho.

Neste estudo, optou-se por realizar a moagem por bateladas com carregamento máximo de 70 g, pressão de moagem a 9 bar e velocidade da roda classificadora variando entre 10, 15, 20, 30 e 40 krpm. A pressão adotada é máxima suportada pelo equipamento conferindo assim a maior taxa de cominuição possível. Desta forma foi possível avaliar qual a relevância na variação do principal parâmetro de moagem nas propriedades físicas do particulado e consequentemente nas propriedades magnéticas do ímã sinterizado.

#### **4.2.3 Alinhamento e compactação**

Para produção de ímãs anisotrópicos optou-se por utilizar a técnica de compactação isostática a frio com pó previamente alinhado. Os detalhes desta etapa são descritos a seguir.

Dentro da câmara anaeróbica foram separadas amostras de 3 g dos diferentes pós obtidos nos processos de moagem. Esses pós são carregados em um molde de borracha de poliuretano cilíndrico com diâmetro médio de 12 mm e fechado com punções também de poliuretano. Em seguida os moldes são protegidos com um invólucro polimérico selado à vácuo para que possam ser retirados da câmara anaeróbica e manipulados evitando a contaminação por oxigênio.

A seguir é realizado o alinhamento do particulado, com auxílio de um campo magnético pulsado de 4,5 T paralelo ao eixo do molde cilíndrico, em uma bobina com diâmetro interno de 15 mm. O equipamento é produzido pela Globalmag.

Na sequência, as amostras são então compactadas em uma prensa isostática a frio, que por meio de um sistema hidráulico aplica uma pressão de 90 MPa por 10 segundos, gerando compactados a verde que mantêm seu alinhamento e possuem resistência mecânica, permitindo

assim que sejam submetidos a sinterização. O equipamento utilizado nesta etapa é da fabricante SXKYC, modelo U-series.

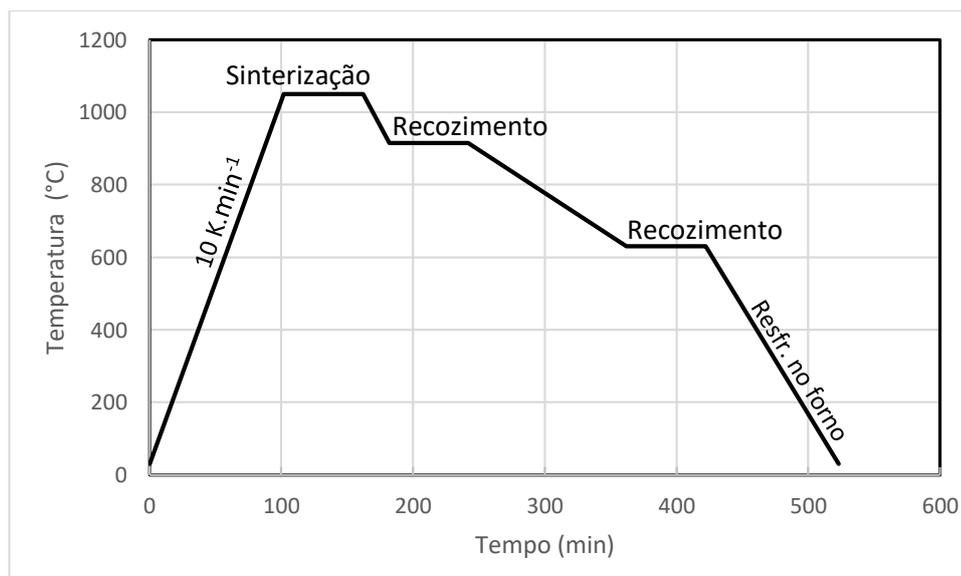
#### 4.2.4 Sinterização e tratamento térmico

Os compactados a verde então estão prontos para serem submetidos ao ciclo térmico de sinterização. Inicialmente é realizado o carregamento em uma barca de aço inoxidável e em seguida inseridos em uma retorta dentro da câmara anaeróbica. A retorta é acoplada a um sistema de alto vácuo composto por uma bomba mecânica e uma bomba difusora.

Após o acoplamento, a retorta é evacuada até que uma pressão inferior a  $1,0 \cdot 10^{-4}$  mbar seja atingida, iniciando assim o ciclo térmico.

Com uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ , eleva-se a temperatura até patamares que variam de 1273 a 1363 K, onde permanece por 60 minutos, o que caracteriza a etapa de sinterização. Após a sinterização, dois patamares de recozimento são realizados também com 60 minutos de duração cada em 1218 K e posteriormente 933 K, valores já otimizados para esta liga em estudos anteriores.

Figura 20 – Exemplo do ciclo térmico adotado na fabricação dos ímãs. Iniciando a partir da temperatura ambiente a uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  até atingir o patamar de sinterização de 60 minutos de duração. Dois patamares de recozimento de 1218 K e 933 K são aplicados, com 60 minutos de duração cada. Por fim o resfriamento é realizado no forno.



Fonte: Autor.

### 4.3 CARACTERIZAÇÕES

#### 4.3.1 Matéria-prima

A análise de micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu a medição da espessura das tiras e também a sua caracterização microestrutural com o objetivo de se obter subsídios para fomentar a formação de um entendimento dos mecanismos relevantes à definição das propriedades magnéticas ao longo do processamento do ímã. O microscópio utilizado é do modelo TM-3030 da marca Hitachi, pertencente ao laboratório CERMAT - UFSC

A curva de magnetização obtida através da técnica de magnetometria de amostra vibrante - VSM (*Vibrating Sample Magnetometry*) com campo de até 14 T foi realizada na Technische Universität Dresden, na Alemanha. A partir do resultado dessa caracterização, foi possível identificar o valor de  $J_s$  da liga, sendo este o maior valor possível de magnetização remanente de ímãs produzidos a partir desta.

Para caracterização da densidade da liga foi utilizado o princípio de Arquimedes com imersão em água destilada em uma balança modelo XP-250 da marca Metler-Toledo.

#### 4.3.2 Caracterização dos pós

Após o processo de decrepitação por hidrogênio, assim como após a moagem, o pó foi caracterizado por técnica de microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados, onde foi analisada a morfologia e distribuição do tamanho das partículas.

Para corroborar com a análise das micrografias dos pós, foi utilizada uma técnica de permeamtria de FSSS (*Fisher Sub-Sieve Sizer*) para análise de tamanho de partículas (número Fisher). Essa técnica é baseada na medição da perda de pressão ( $\Delta P$ ) de ar ao permear um volume de pó definido. Se a massa da partícula é fixa, quanto maior o tamanho de partícula, maior os espaços entre as partículas e, portanto, menor a perda de pressão.

O cálculo do número Fisher é realizado com a seguinte fórmula:

$$d_{vs} = 6 \times 10^4 \cdot \sqrt{k \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^2}{g \cdot \varepsilon^3} \cdot \frac{\eta \cdot L \cdot u}{\Delta P}} \quad (8)$$

Onde:

$d_{vs}$  é o número Fisher, ou seja o valor médio do diâmetro das partículas, dado em micrometros;

$k$  é o fator de forma das partículas;

$g$  é a aceleração da gravidade;

$\epsilon$  é a porosidade (percentual de espaços vazios na amostra testada);

$\eta$  é a viscosidade do ar;

$L$  é a altura da amostra compactada (em centímetros);

$u$  é o fluxo de ar que permeia a amostra;

A análise de VSM do pó solto permite avaliar de forma qualitativa a monocristalinidade do pó por meio dos valores de  $J_s$  resultantes e do coeficiente angular da curva de magnetização. Essa caracterização foi realizada em um equipamento PPMS (*Physical Property Measurement System*) produzido pela Quantum Design, de propriedade do LabCaM (Laboratório de Caracterização Multiusuário) do departamento de física da Universidade Federal de Santa Catarina.

#### 4.3.3 Caracterização dos ímãs sinterizados

Nos ímãs sinterizados, mediu-se inicialmente a densidade utilizando o princípio de Arquimedes com água destilada em uma balança modelo XP-250 da marca Metler-Toledo.

Em seguida, a curva de desmagnetização é traçada utilizando um histeresígrafo para materiais magnéticos duros da marca Brockhaus Messtechnik GmbH & Co. KG.. A partir dessa técnica foi possível medir as principais propriedades magnéticas de um ímã como remanência, coercividade intrínseca, produto-energia máximo e fator de quadratura.

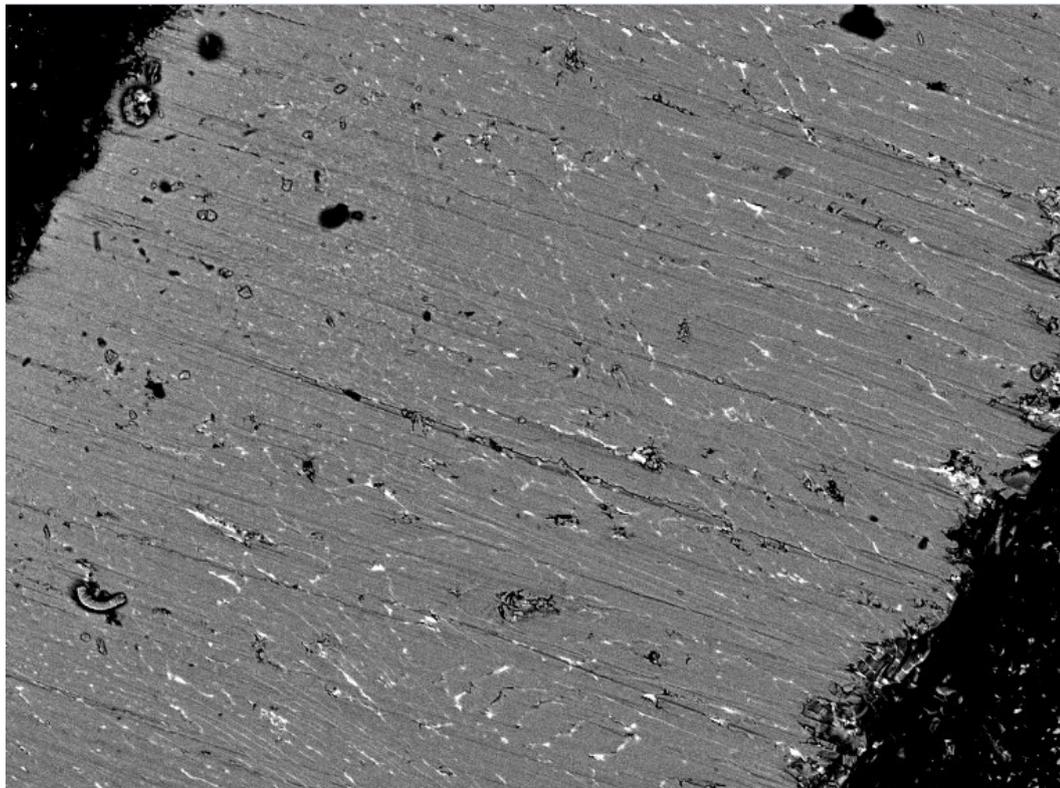
Análises microestruturais foram realizadas por micrografias obtidas em microscopia óptica, após preparação metalográfica, que permitiram principalmente a análise de tamanho de grão dos ímãs.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DE MATÉRIA-PRIMA

Uma micrografia da seção transversal da matéria-prima denominada de PPI L 11 é apresentada na Figura 21. Obtida com elétrons retroespalhados (ER) via microscopia eletrônica de varredura (MEV) a imagem permite observar a variação da composição na microestrutura. A fase predominante  $\Phi$  ocorre em forma de dendritas (cinza escuro) com largura inferior a 10  $\mu\text{m}$ . Entre as dendritas é possível observar uma fase intergranular (cinza claro), rica em neodímio e finamente distribuída. Não foi detectada por meio de análise metalográfica a presença de ferro alfa. Essa configuração, característica de ligas produzidas por lingotamento de tiras, é regular ao longo de toda seção das tiras analisadas. Por meio de análise das micrografias foi possível observar a uniformidade na espessura das tiras ficando entre 200 e 300  $\mu\text{m}$ , com espessura média de 250  $\mu\text{m}$ .

Figura 21 – Seção transversal de tiras de liga de NdFeB (PPI L 11) produzida por lingotamento de tiras. Micrografia obtida por ER via MEV.



TM3030\_0098

2020/09/23 15:34 N

100  $\mu\text{m}$ 

Fonte: o autor

Levando em consideração a composição apresentada na Tabela 1 foi realizada uma estimativa da densidade da liga que resultou em um valor de densidade de  $7,69 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Para o cálculo, as seguintes condições de contorno foram estabelecidas: a) Todo Co, Fe, B e Dy presentes na liga fazem parte da fase 2:14:1. b) Todo Al, Ga e Cu estavam presentes na fase rica. c) Para estimar a densidade da fase rica, foi ponderada a densidade dos elementos puros.

O resultado médio das medidas de densidade das tiras utilizando o método de Arquimedes com imersão em água destilada foi de  $7,65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . O resultado foi ligeiramente inferior ao calculado a partir da composição da liga de  $7,69 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . A diferença observada pode ser devido à defeitos na microestrutura da liga como porosidade e também oxidação das fases promovendo a redução na densidade da liga. O conhecimento dessa propriedade é fundamental para verificar a eficiência da sinterização do ímã, ao se analisar a densificação final do material. A Tabela 2 apresenta os valores obtidos:

Tabela 2 - Tabela de resultados de medidas de densidade da liga utilizando método de Arquimedes com água destilada (296 K).

<b>Amostra</b>	<b>Número de medições</b>	<b>Densidade (<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>)</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>PPI L 11</b>	5	7,65	0,10

Na Figura 22 é apresentada a curva de magnetização das tiras no VSM com campo aplicado de 14 T, apresentou um valor máximo de magnetização de  $150,6 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ . Convertendo o valor para Tesla, considerando a massa da amostra medida, isso significa que a polarização de saturação ( $J_s$ ) da liga é de 1,43 T, ou seja, o limite de remanência de um ímã proveniente desta liga.

Considerando o valor da polarização de saturação para a fase  $\Phi$  sendo de 1,6 T, o resultado obtido para a liga é justificado por dois principais aspectos:

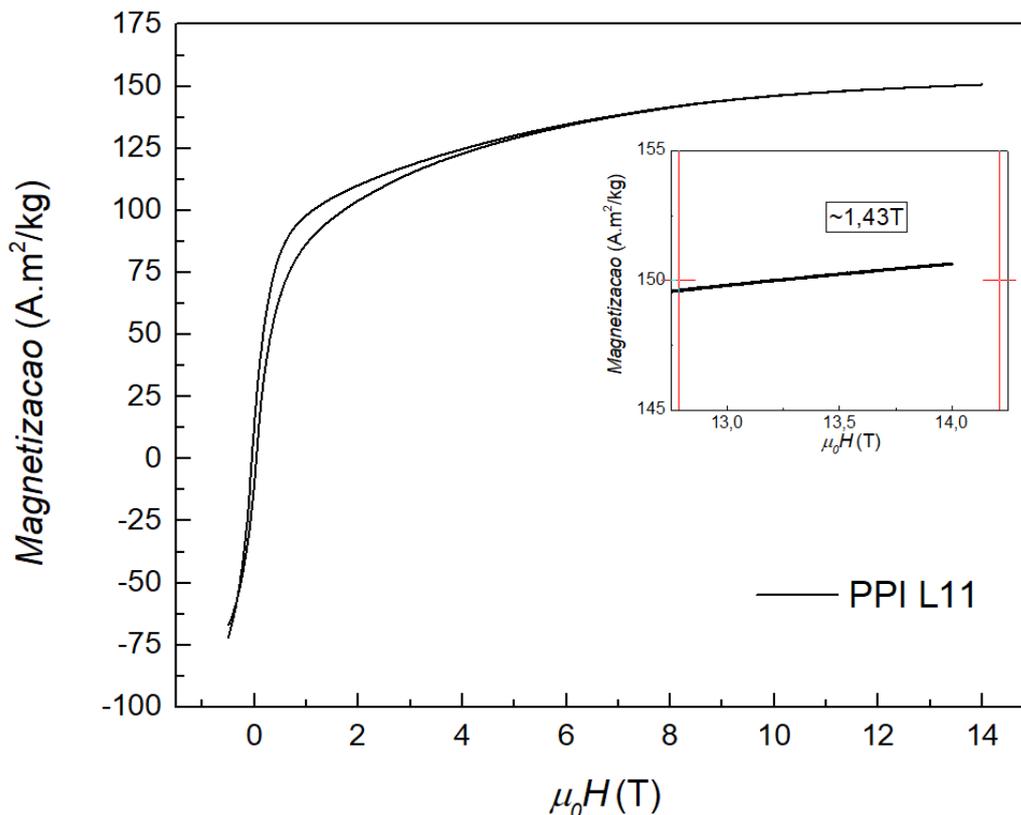
1) A presença da fase rica em neodímio intergranular apresenta comportamento majoritariamente paramagnético, reduzindo assim o valor de  $J_s$ .

2) A substituição de elementos da fase  $\Phi$  reduzem o valor de  $J_s$  da fase, como no caso da substituição de Fe por Co, utilizado para aumentar a temperatura máxima de aplicação do ímã e melhorar a resistência à corrosão. A substituição do Nd por Pr e Dy também contribui na redução da polarização de saturação.

Além de ser utilizada para confirmação da viabilidade de utilização da liga como matéria prima para produção de ímãs permanentes, a medida de magnetização é útil como referência quando é realizada a caracterização magnética de diferentes pós produzidos a partir

dela, auxiliando na identificação de uma eventual degradação das fases e do nível de monocristalinidade, como será apresentado posteriormente.

Figura 22 – Curva de magnetização de amostra da liga PPI L 11. Realizada em VSM com campo de até 14 T. Polarização de saturação de 1,43 T.



Fonte: o autor

## 5.2 DECREPITAÇÃO POR HIDROGÊNIO

Com auxílio de micrografias obtidas por MEV do pó hidrogenado, é possível observar que a etapa de decrepitação por hidrogênio possui um importante papel na cominuição da liga, devido à expansão não proporcional entre a fase  $\Phi$  e a fase rica, a qual promove uma redução considerável do tamanho médio das partículas. Na Figura 23 é possível observar a presença de partículas com tamanho que variam entre 200 e 01  $\mu\text{m}$ .

Em alguns casos, como apresentado na Figura 24, a decrepitação proporciona a propagação de trincas através da fase intergranular sem que ocorra a separação completa das dendritas de fase  $\Phi$ . Essas partículas fragilizadas, que não fraturaram completamente separando os braços de dendrita, apresentam tamanhos que variam entre 200 e 10  $\mu\text{m}$ . Nos casos onde

ocorre a separação completa das dendritas, a partícula apresenta tamanho inferior a  $10\ \mu\text{m}$ , o qual é definido pelos aspectos microestruturais da tira, especialmente a largura das dendritas. Na Figura 24 é possível observar pequenas partículas ( $<10\ \mu\text{m}$ ) aderidas em uma partícula parcialmente fragmentada de  $150\ \mu\text{m}$ .

Figura 23 – Micrografia do pó após o processo de decrepitação por hidrogênio. Imagem obtida por MEV usando ER.



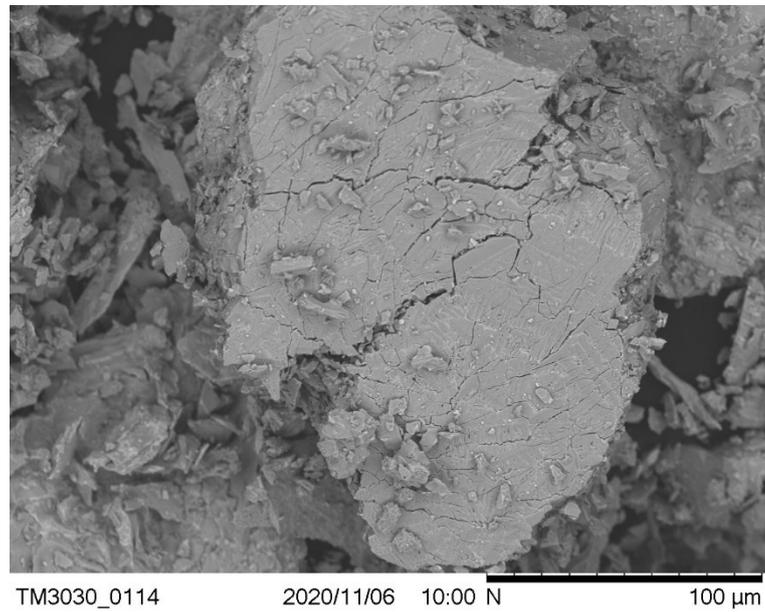
TM3030\_0115

2020/11/06 10:01 N

1 mm

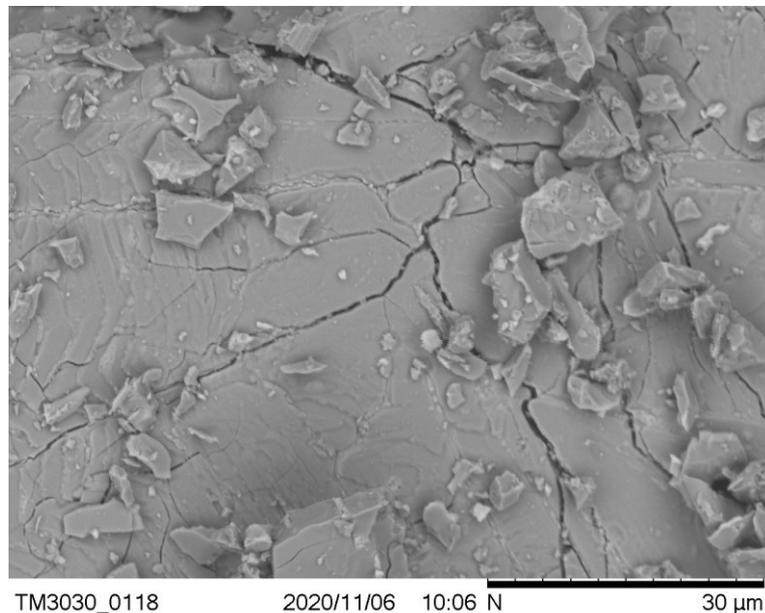
Fonte: o autor

Figura 24 – Micrografia de partícula fragilizada pelo processo de decrepitação por hidrogênio. Presença de trincas distribuídas em todo volume da partícula. Obtida por ER via MEV.



Fonte: o autor

Figura 25 – Detalhe de partícula fragilizada após processo de H.D. Partículas pequenas (> 5 μm) com formato irregular aderidas na superfície de partícula grande.



Fonte: o autor

A medição do tamanho médio do pó decrepitado foi realizada utilizando o método de permeamtria FSSS. Foram realizadas cinco medições utilizando 7,6 g de pó que indicaram partículas com número Fisher de 19,5 μm, apesar do observado na micrografia da Figura 23,

onde o tamanho das partículas chega até a 200  $\mu\text{m}$ . O que justifica o valor apresentado pela permeamtria é a presença de trincas nos contornos das dendritas de fase  $\Phi$ , que permitem que o ar permeie por dentro das partículas ocasionando, assim, um resultado possivelmente distorcido.

Tabela 3 – Tamanho médio de partículas medidas por permeamtria do pó após o processo de decrepitação por hidrogênio.

<b>Amostra</b>	<b>Número de medições</b>	<b>Número Fisher (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>PPI HD 25</b>	5	19,5	0,1

O desvio padrão calculado foi de 0,1. O baixo desvio padrão é indicativo da homogeneidade do pó devido ao volume das amostras necessárias para realização das medidas ( $1\text{ cm}^3$ ), as quais se tornam representativas do volume total do pó.

Para que ocorra uma maior redução do tamanho das partículas, visando a obtenção de um particulado monocristalino, faz-se necessária uma etapa de moagem que, por energia cinética, quebre as dendritas em mais partes, tendo como efeito final uma redução no tamanho médio dos grãos do ímã sinterizado.

### 5.3 MOAGEM

Considerando o princípio de funcionamento do moinho de jatos opostos de leito fluidizado, há uma expectativa de que o pó apresente uma redução do tamanho médio de partículas de acordo com o aumento velocidade da roda classificadora (RC). A Tabela 4 apresenta a denominação das amostras de acordo com o parâmetro variável no moinho de jatos opostos.

Tabela 4 – Denominação das amostras produzidos por moinho de jatos opostos.

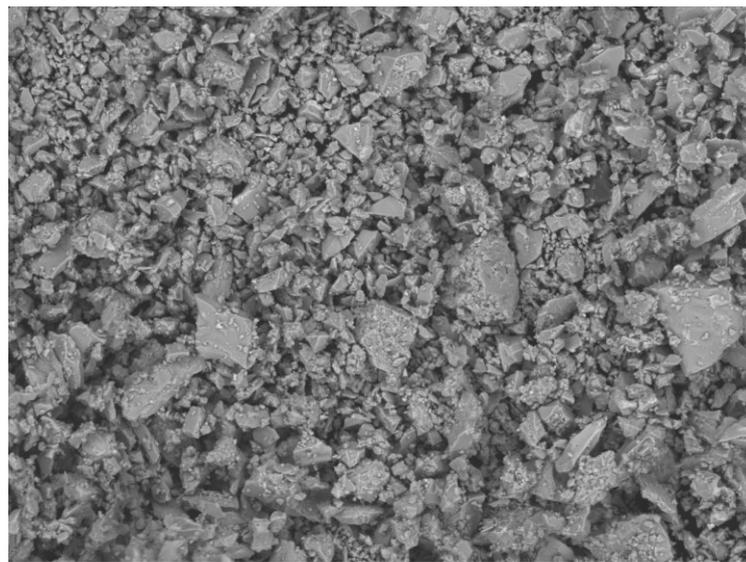
<b>Amostra</b>	<b>PPI M 97</b>	<b>PPI M 99</b>	<b>PPI M 91</b>	<b>PPI M 93</b>	<b>PPI M 95</b>
<b>Velocidade da RC (krpm)</b>	10	15	20	30	40

Figura 26, Figura 27, Figura 28, Figura 29 e Figura 30 apresentam micrografias obtidas por MEV dos pós PPI M 97 (10krpm), PPI M 99 (15 krpm), PPI M 91 (20 krpm), PPI M 93 (30 krpm) e PPI M 95 (40 krpm), respectivamente. A característica mais notável nas micrografias é a redução na distribuição do tamanho das partículas de acordo com o aumento da velocidade da RC. Esse fato se deve principalmente pela gradual redução no tamanho da maior partícula encontrada nas imagens de acordo com o aumento da velocidade da RC.

Figura 26, da amostra PPI M 97 produzido com RC a 10 krpm, foi observado que há uma distribuição de partículas entre 20  $\mu\text{m}$  e  $<01 \mu\text{m}$ , a maior distribuição observada dentre as moagens realizadas. Percebe-se a redução do tamanho máximo de partícula encontrada de acordo com o aumento da velocidade da RC, o que fica evidente ao se analisar a Figura 30 produzida com RC à 40 krpm, tendo a maior partícula observada nas imagens um tamanho de 08  $\mu\text{m}$ .

Não é possível identificar apenas com a análise das micrografias se a redução do tamanho médio de partículas ocorreu pela redução do tamanho médio de todas as partículas devido ao processo de moagem ou apenas devido ao corte das maiores partículas de acordo com a velocidade da RC. Uma investigação mais aprofundada se faz necessária para melhor entendimento dos mecanismos de moagem e classificação dos pós.

Figura 26 – Micrografia do pó PPI M 97 cominuído no moinho de jatos opostos com velocidade da roda seccionadora de 10 krpm. Imagem obtida por ER via MEV.



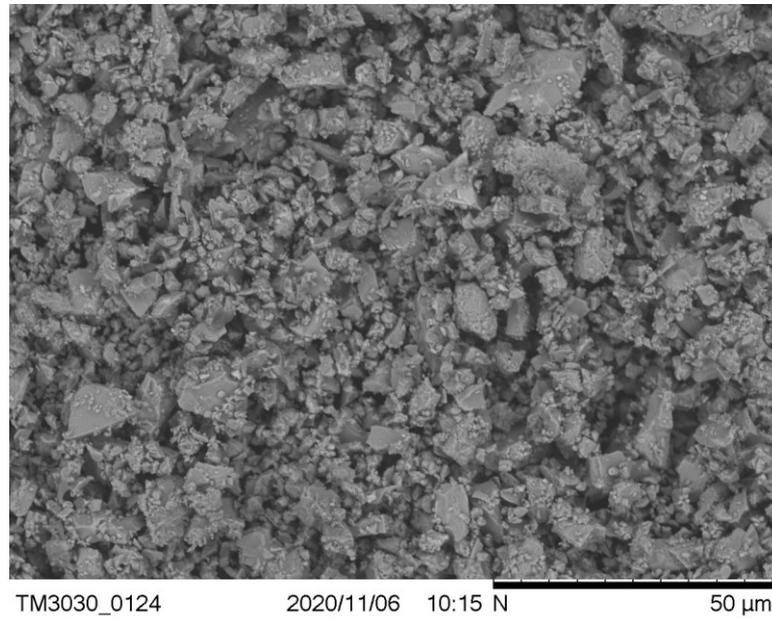
TM3030\_0112

2020/11/06 09:55 N

50  $\mu\text{m}$ 

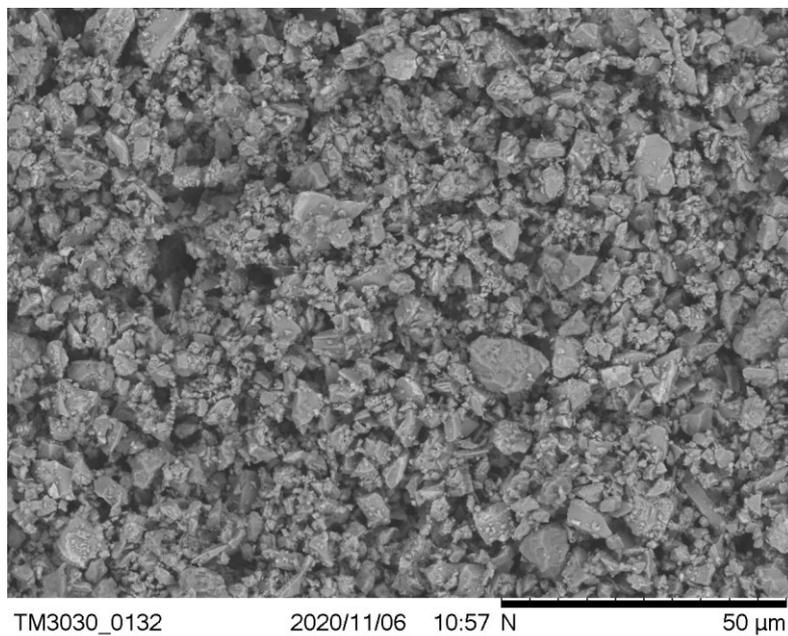
Fonte: o autor

Figura 27 - Micrografia do pó PPI M 99 cominuído no moinho de jatos opostos com velocidade da roda selecionadora de 15 krpm. Imagem obtida por ER via MEV.



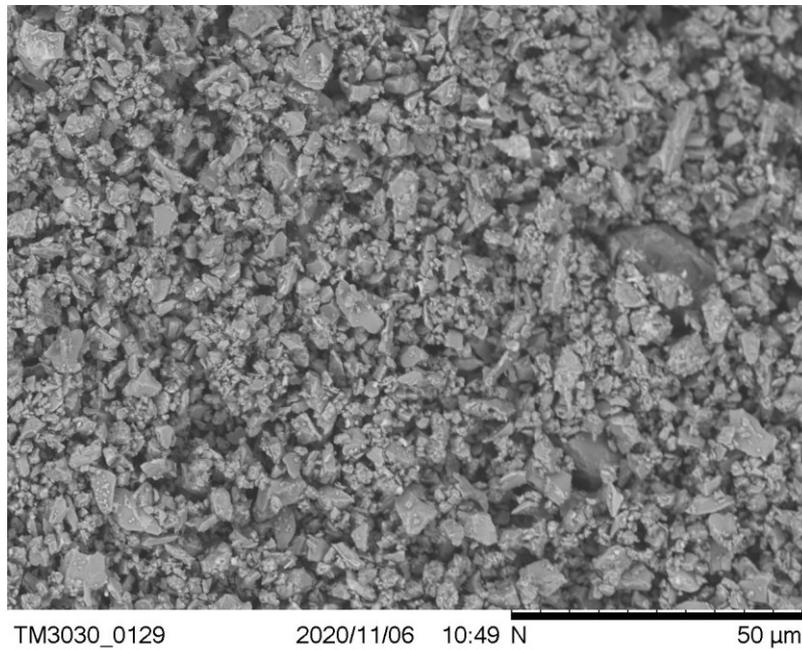
Fonte: o autor

Figura 28 - Micrografia do pó PPI M 91 cominuído no moinho de jatos opostos com velocidade da roda selecionadora de 20 krpm. Imagem obtida por ER via MEV.



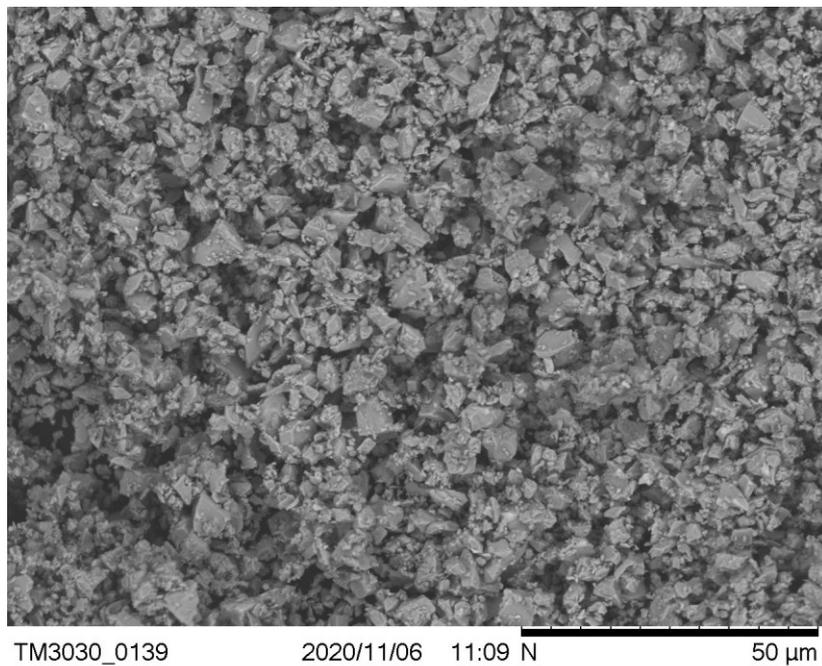
Fonte: o autor

Figura 29 - Micrografia do pó PPI M 93 cominuído no moinho de jatos opostos com velocidade da roda selecionadora de 30 krpm. Imagem obtida por ER via MEV.



Fonte: o autor

Figura 30 - Micrografia do pó PPI M 95 cominuído no moinho de jatos opostos com velocidade da roda selecionadora de 40 krpm. Imagem obtida por ER via MEV.



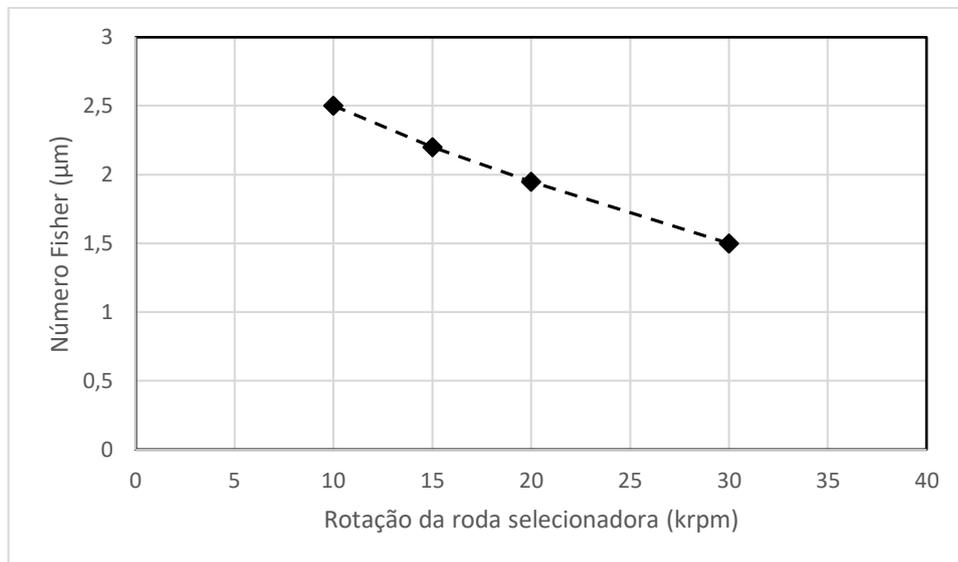
Fonte: o autor

As medidas de permeamtria indicam um decréscimo do número Fisher de acordo como o aumento da velocidade da RC, como apresentado na Tabela 5. Ao se utilizar velocidade de 10 krpm o número Fisher médio foi de 2,45  $\mu\text{m}$ , enquanto para 30 krpm esse valor reduz para até 1,50  $\mu\text{m}$ . Não foi possível medir o tamanho de partícula do pó PPI M 95 selecionado a 40 krpm devido ao volume de pó disponível ser inferior ao necessário para medição no equipamento, entretanto, é estimado que o valor seja próximo a 1,2  $\mu\text{m}$ . O decréscimo no número Fisher em função da velocidade da RC pode ser melhor observado na Figura 31.

Tabela 5 - Tamanho médio de partícula para amostras cominuídas em moinho de jatos opostos medidas através de permeamtria.

Amostra (RC)	PPI M 97 (10 krpm)	PPI M 99 (15 krpm)	PPI M 91 (20 krpm)	PPI M 93 (30 krpm)	PPI M 95 (40 krpm)
Número Fisher ( $\mu\text{m}$ )	2,45	2,40	1,95	1,50	-

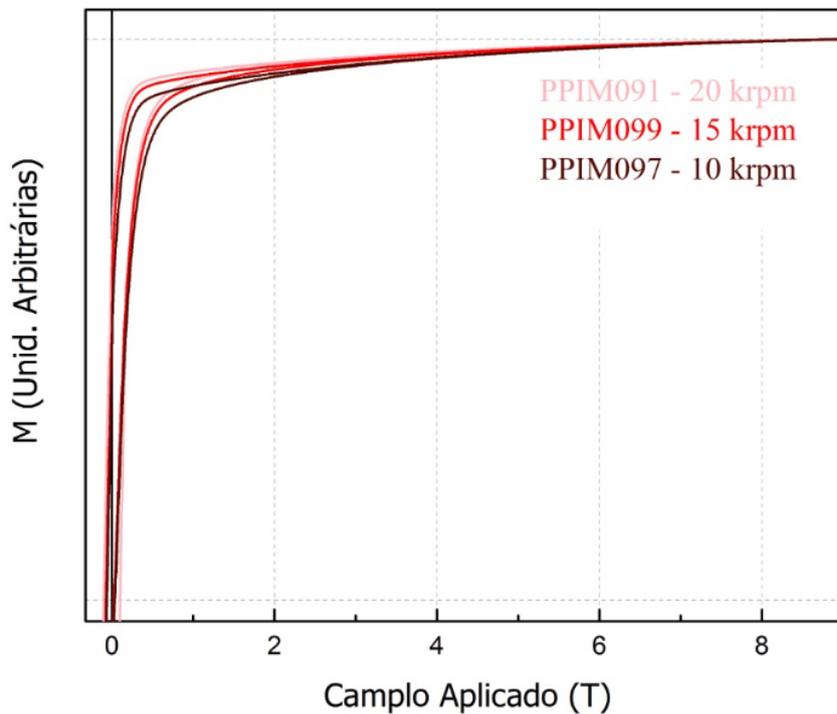
Figura 31 – Gráfico de tamanho de partícula em função da velocidade da roda classificadora em moinho de jatos opostos.



As curvas de magnetização normalizadas obtidas via VSM dos pós classificados a 10, 15 e 20 krpm são apresentadas na Figura 32. As amostras cominuídas no moinho de jatos opostos não apresentaram variação significativa no valor de  $J_s$  ao se variar os parâmetros do processo. A estabilidade no valor de polarização é um forte indicativo de que não ocorreu degradação da fase  $\Phi$  mesmo nas amostras com menores tamanhos de partícula. A diferença no

valor de  $J_s$  de 1,42 T da amostra PPI M 97 para 1,44 T da amostra PPI M 91 pode ser explicada apenas por erros associados à técnica de magnetometria aplicada.

Figura 32 – Curvas de magnetização de pós produzidos por moinho de jatos opostos. Obtidas via PPMS.

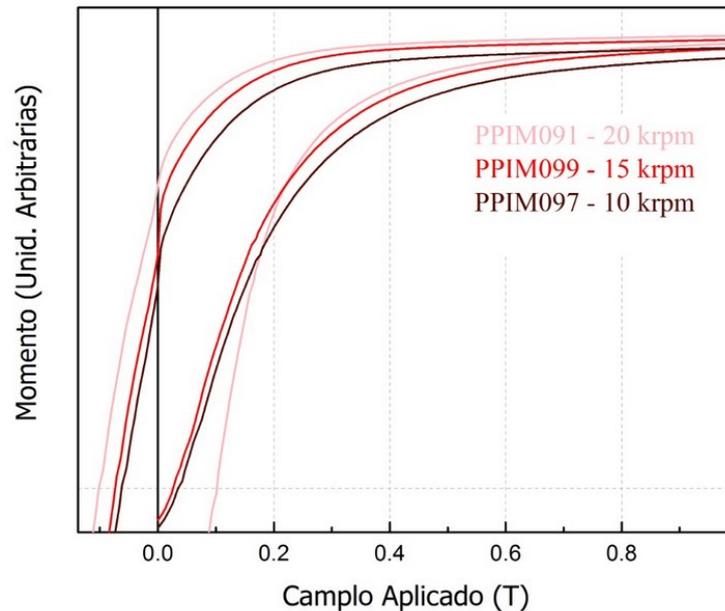


Ampliando as curvas de magnetização da Figura 32 para campo aplicado entre zero e 1 T é possível observar com maior resolução a diferença no comportamento de desmagnetização entre os diferentes pós. Essa ampliação pode ser observada na Figura 33. A redução do valor do momento magnético devido a redução do campo externo é diferente para as amostras analisadas. Percebe-se que com o aumento da velocidade da RC ocorre uma menor perda do valor do momento magnético, sendo desta forma a amostra PPI M 91 (20 krpm) a amostra que apresentou menor perda de fluxo dentre as amostras analisadas e a PPI M 97 (10 krpm) a que apresentou a maior perda de fluxo. Esse efeito, observado até a amostra PPI M 91 pode indicar uma otimização no teor de monocristalinidade das partículas produzidas após a moagem por jatos opostos.

Dessa forma, para a liga em questão, o grau de monocristalinidade das partículas pode estar otimizado para moagens realizadas com velocidade da RC acima de 20 krpm e que o aumento da velocidade da roda classificadora a partir deste ponto esteja promovendo apenas a

redução do tamanho das partículas monocristalinos. Como consequência, espera-se que a remanência dos ímãs sinterizados com pós produzidos acima de 20 krpm não apresentem grande variação entre si.

Figura 33 – Ampliação da curva de magnetização para campo até 1T de pós produzidos com diferentes velocidades da RC.



Fonte: o autor

#### 5.4 ÍMÃS SINTERIZADOS

Para melhor compreensão da influência das propriedades físicas e magnéticas observadas nos pós cominuídos, amostras cilíndricas de aproximadamente 9 mm de diâmetro e 3 g foram sinterizadas em 1273, 1323 e 1363 K e tratadas termicamente após a sinterização. A Tabela 6 apresenta a denominação das amostras sinterizadas de acordo com o pó utilizado e a temperatura a qual cada uma foi submetida.

Tabela 6 – Denominação de amostras sinterizadas de acordo com pó utilizado e temperatura de sinterização.

<b>Temperatura de sinterização</b>	<b>PPI M 97 10 krpm</b>	<b>PPI M 99 15 krpm</b>	<b>PPI M91 20 krpm</b>	<b>PPI M 93 30 krpm</b>	<b>PPI M 95 40 krpm</b>
<b>1273 K</b>	PPI T 577	PPI T 579	PPI T 571	PPI T574	PPI T 575
<b>1323 K</b>	PPI T 591	PPI T 593	PPI T 586	PPI T 588	PPI T 590
<b>1363 K</b>	PPI T 631	PPI T 632	PPI T 554	PPI T 557	PPI T 562

#### 5.4.1 Densidade

A primeira caracterização realizada após a retirada das amostras do forno é a medida de densidade via aparato de Arquimedes em água destilada e os resultados são apresentados nas Tabela 7, Tabela 8 e Tabela 9.

Ao se analisar os valores de densidade dos ímãs produzidos por moinho de jatos opostos sinterizados a 1273 K (Tabela 7) percebe-se que a densificação dos ímãs ficou abaixo de 95%, com exceção da amostra PPI T 575. Isso é um indicativo que a temperatura de sinterização utilizada pode não ter sido suficiente para completa consolidação dos ímãs, eliminando a porosidade aberta e formando uma microestrutura que favoreça a obtenção de elevados valores de propriedades magnéticas. Entretanto, é possível observar uma tendência de aumento da densidade de acordo com o aumento da velocidade da RC, indicativo que para uma mesma temperatura de sinterização, a variação do tamanho de partícula tem papel relevante na densificação dos ímãs.

A Tabela 8 e Tabela 9 apresentam os valores de densidade para ímãs sinterizados em 1323 e 1363 K, respectivamente. Em ambos os casos foi observado que a densificação dos ímãs ficou acima de 95%, valor no qual é considerado que a porosidade comunicante no interior dos ímãs é eliminada, favorecendo dessa forma o aumento dos valores de propriedades magnéticas. A elevada densificação das amostras observada em ambas as temperaturas são característica de ímãs à base de NdFeB devido à formação de fase líquida durante a sinterização, sendo um indicativo de que o processamento ocorreu em temperatura adequada e com um satisfatório controle de atmosfera, evitando assim a degradação principalmente da fase rica devido à oxidação. Entretanto, as amostras PPI T 631 e PPI T 632 sinterizadas em 1363 K são exceções do comportamento apresentado dos demais ímãs nessa temperatura, apresentando densidade de 6,5 e 6,6 g·cm<sup>3</sup> (densificação de 84,6% e 86,2% respectivamente). A hipótese para explicar esse comportamento inesperado é de que o ímã não foi submetido à temperatura desejada, mas sim a uma temperatura próxima de 1273 K, apresentando uma densificação semelhante às observadas para as amostras PPI T 577 e PPI T 579.

Tabela 7 - Densidade de ímãs sinterizados a 1273 K com pós produzidos em diferentes velocidades da RC.

	<b>PPI T 577</b>	<b>PPI T 579</b>	<b>PPI T 571</b>	<b>PPI T 574</b>	<b>PPI T 575</b>
	<b>10 krpm</b>	<b>15 krpm</b>	<b>20 krpm</b>	<b>30 krpm</b>	<b>40 krpm</b>
<b>Densidade [g·cm<sup>-3</sup>]</b>	6,4	6,7	7,2	7,2	7,5
<b>Densificação*</b>	84,2%	87,5%	94,1%	94,1%	98,0%

\*Considerando a densidade da liga (7,65 g·cm<sup>-3</sup>)

Tabela 8 – Densidade de ímãs sinterizados a 1323 K com pós produzidos em diferentes velocidades da RC.

	<b>PPI T 591</b>	<b>PPI T 593</b>	<b>PPI T 586</b>	<b>PPI T 588</b>	<b>PPI T 590</b>
	<b>10 krpm</b>	<b>15 krpm</b>	<b>20 krpm</b>	<b>30 krpm</b>	<b>40 krpm</b>
<b>Densidade [g·cm<sup>-3</sup>]</b>	7,5	7,3	7,5	7,5	7,4
<b>Densificação*</b>	98,0%	95,4%	98,0%	98,0%	96,7%

\*Considerando a densidade da liga (7,65 g·cm<sup>-3</sup>)

Tabela 9 – Densidade de ímãs sinterizados a 1363 K com pós produzidos em diferentes velocidades da RC.

	<b>PPI T 631</b>	<b>PPI T 632</b>	<b>PPI T 554</b>	<b>PPI T 557</b>	<b>PPI T 562</b>
	<b>10 krpm</b>	<b>15 krpm</b>	<b>20 krpm</b>	<b>30 krpm</b>	<b>40 krpm</b>
<b>Densidade [g·cm<sup>-3</sup>]</b>	6,5	6,6	7,5	7,5	7,5
<b>Densificação*</b>	84,9%	86,2%	98,0%	98,0%	98,0%

\*Considerando a densidade da liga (7,65 g·cm<sup>-3</sup>)

#### 5.4.2 Propriedades magnéticas

Os pós produzidos no moinho de jatos opostos foram submetidos ao alinhamento magnético por campo pulsado antes da compactação isostática, produzindo desta forma, ímãs sinterizados anisotrópicos. Os valores das propriedades magnéticas de remanência, coercividade e produto-energia máximo são apresentados na Tabela 10, para os ímãs sinterizados em 1273 K, Tabela 11 para os ímãs sinterizados em 1323 K e na Tabela 12 para os ímãs sinterizados em 1363 K. As propriedades magnéticas dos ímãs sinterizados foram medidas

com um aparelho histeresígrafo de materiais magnéticos duros produzido pela Brockhaus Messtechnik GmbH & Co. KG.

Tabela 10 - Propriedades magnéticas de ímãs sinterizados em 1273 K a partir de pós produzidos em moinho de jatos opostos.

<b>Amostra (1273 K)</b>	<b>Velocidade da RC (krpm)</b>	<b>Br (T)</b>	<b>H<sub>cJ</sub> (kA·m<sup>-1</sup>)</b>	<b>BH<sub>(máx)</sub> (kJ·m<sup>-3</sup>)</b>
PPI T 577	10	0,89	495	107
PPI T 579	15	0,82	539	125
PPI T 571	20	1,12	1036	228
PPI T 574	30	1,20	1092	263
PPI T 575	40	1,16	1108	245

Tabela 11 - Propriedades magnéticas de ímãs sinterizados em 1323 K a partir de pós produzidos em moinho de jatos opostos.

<b>Amostra (1323 K)</b>	<b>Velocidade da RC (krpm)</b>	<b>Br (T)</b>	<b>H<sub>cJ</sub> (kA·m<sup>-1</sup>)</b>	<b>BH<sub>(máx)</sub> (kJ·m<sup>-3</sup>)</b>
PPI T 591	10	1,14	771	231
PPI T 593	15	1,16	827	242
PPI T 586	20	1,27	935	283
PPI T 588	30	1,29	954	264
PPI T 590	40	1,25	225	110

Tabela 12 – Propriedades magnéticas de ímãs sinterizados em 1363 K a partir de pós produzidos em moinho de jatos opostos.

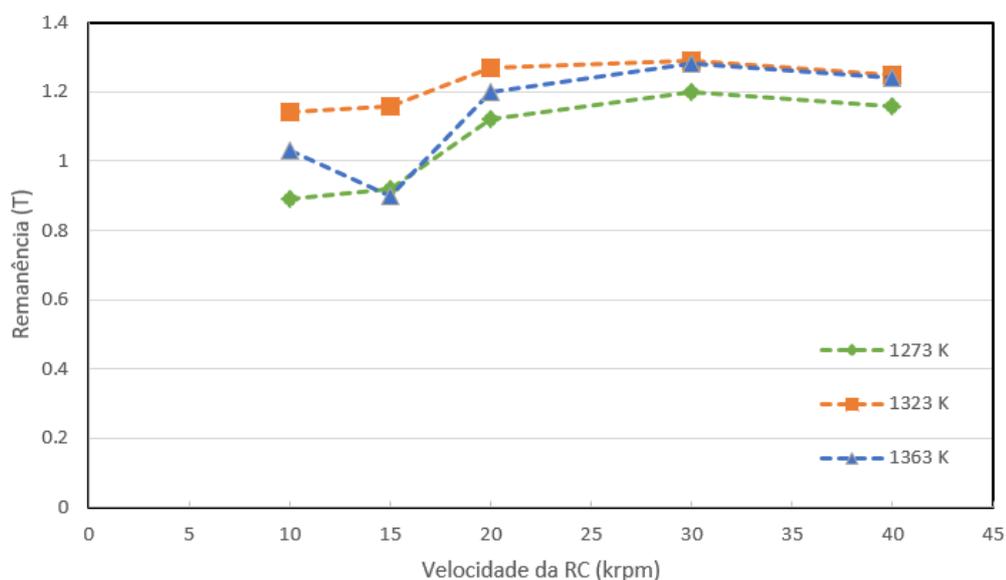
<b>Amostra (1363 K)</b>	<b>Velocidade da RC (krpm)</b>	<b>Br (T)</b>	<b>H<sub>cJ</sub> (kA·m<sup>-1</sup>)</b>	<b>BH<sub>(máx)</sub> (kJ·m<sup>-3</sup>)</b>
PPI T 631	10	1,03	496	143
PPI T 632	15	0,90	704	146
PPI T 554	20	1,20	1148	268
PPI T 557	30	1,28	986	267
PPI T 562	40	1,24	246	115

A variação da remanência em função da velocidade da roda classificadora em diferentes temperaturas de sinterização é apresentada na Figura 34. É possível observar que o valor de  $B_r$  apresenta uma tendência de aumento com o aumento da velocidade da RC até 20 krpm para as três temperaturas de sinterização analisadas, apresentando valor máximo de 1,28 T na amostra PPI T 557 (30 krpm). Entre as amostras produzidas com velocidade da RC acima de 20 krpm ocorre uma estabilização na remanência sem diferença significativa para a mesma temperatura de sinterização.

Ao comparar a influência da temperatura de sinterização para os pós produzidos em diferentes velocidades da RC, nota-se que as amostras sinterizadas em 1273 K apresentaram os maiores valores de remanência quando comparados com as amostras sinterizadas em 1323 K e 1363 K. Esse comportamento se reproduz para todos os pós estudados, com exceção da amostra PPI T 632 cujo comportamento inesperado já foi discutido anteriormente. As amostras sinterizadas em 1363 K apresentaram valores intermediários de remanência e as amostras sinterizadas em 1273 K os menores valores.

Esses resultados mostram que independentemente do tamanho de partícula, a temperatura ideal de sinterização para otimização da remanência está próxima de 1323 K. Entretanto, uma amostra de um pó classificado a 10 krpm e sinterizada a 1323 K pode apresentar valor de  $B_r$  semelhante a uma amostra produzida com pó classificado a 40 krpm e sinterizada a 1273 K.

Figura 34 – Remanência em função da velocidade da RC para diferentes temperaturas de sinterização.



Fonte: Autor

Na Figura 35 são apresentados os valores de  $H_{cJ}$  em função da velocidade da RC para diferentes temperaturas de sinterização. Para as amostras sinterizadas em 1273 K a coercividade apresentou uma tendência de crescimento de acordo com o aumento da velocidade da RC, entretanto, há uma significativa diferença entre as amostras produzidas com 10 e 15 krpm das amostras produzidas com 20, 30 e 40 krpm. Esse comportamento da coercividade para amostras sinterizadas em 1273 K é semelhante ao observado nos resultados de densidade dos ímãs na mesma temperatura, indicativo que a temperatura de sinterização não é satisfatória para os pós produzidos a 10 e 15 krpm.

As amostras sinterizadas em 1323 K apresentaram aumento da coercividade em função do aumento da velocidade da RC entre a amostra PPI T 591 (RC = 10 krpm,  $H_{cJ} = 771 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ ) até a amostra PPI T 558 (RC = 30 krpm), cujo  $H_{cJ} = 954 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ . Na amostra PPI T 590 a coercividade medida é de  $225 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ , denotando uma repentina queda do valor de coercividade, a qual pode ser explicada pela ocorrência de formação de grãos anômalos, causados por coalescimento durante a sinterização, como será investigado na seção 5.4.3 - Análise microestrutural.

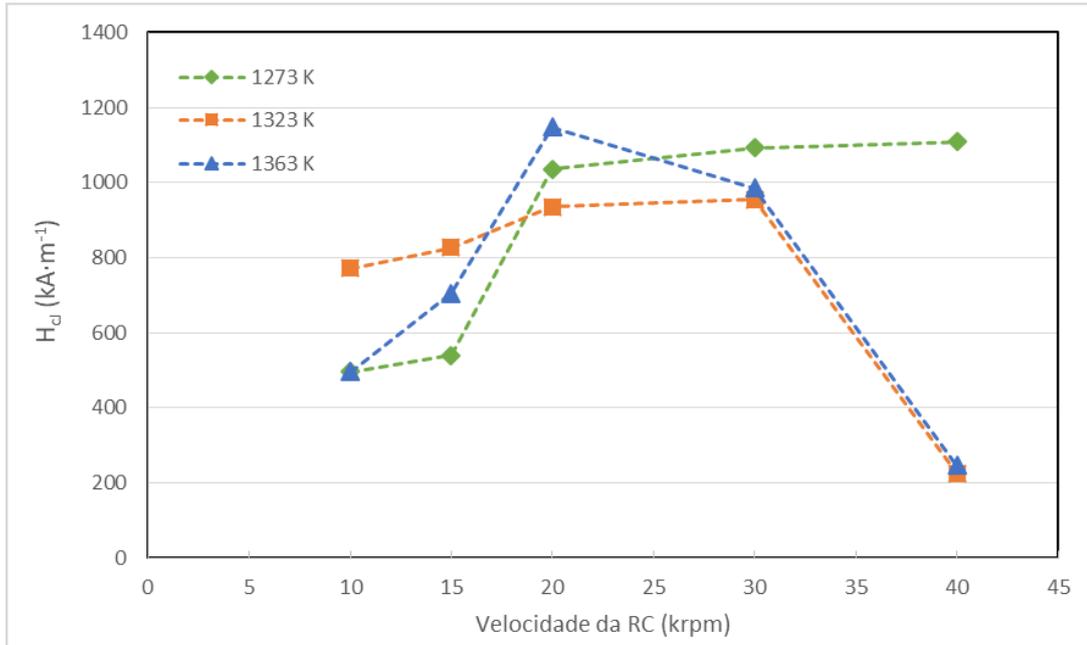
Com a temperatura de sinterização de 1363 K foi identificado um pico no valor da coercividade na amostra PPI T 554 ( $H_{cJ} = 1158 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ ), quando a velocidade da RC é de 20 krpm. Para a amostra PPI T 557 (30 krpm) houve uma redução no valor de coercividade para  $986 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$  sendo observado novamente uma queda repentina da amostra sinterizada com pó produzido a 40 krpm, similar ao ocorrido na temperatura de 1323 K. Essa redução do valor medido de coercividade, a partir de 30 krpm, também pode ser atribuída ao crescimento anômalo de grãos devido à elevada temperatura de sinterização em pós com menor tamanho médio de partícula.

A Figura 36 apresenta o valor de produto-energia máximo dos ímãs de acordo com a velocidade da RC para diferentes temperaturas de sinterização. Independente da temperatura de sinterização adotada, observou-se que os ímãs produzidos com pós PPI M 91 e PPI M 93, de velocidade da RC de 20 e 30 krpm, respectivamente, apresentaram os maiores valores de produto-energia máximo.

Ao analisar a influência da temperatura de sinterização em relação ao produto-energia máximo pode-se observar um comportamento semelhante ao observado para a remanência, com a sinterização em 1323 K apresentando os valores mais elevados, a temperatura de 1363 K com resultados intermediários e temperatura de 1273 K produzindo os menores valores. As amostras

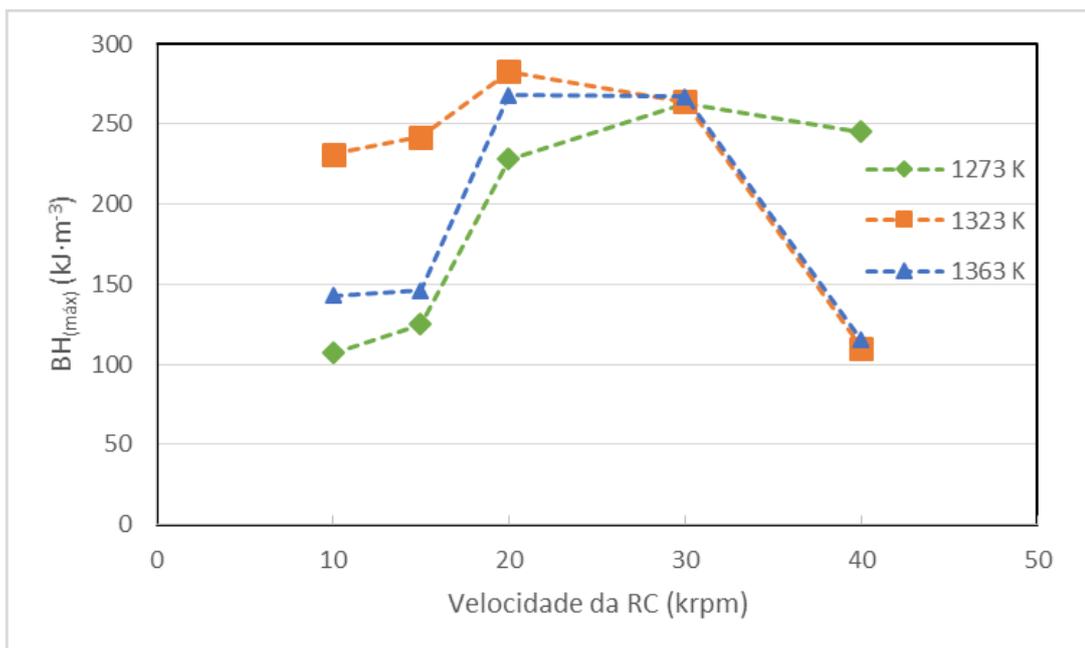
produzidas a partir do pó PPI M 95 (40 krpm) são exceção, sendo a amostra sinterizada em 1273 K a que apresentou maior valor de produto-energia máximo.

Figura 35 – Coercividade em função da velocidade da RC para diferentes temperaturas de sinterização.



Fonte: Autor

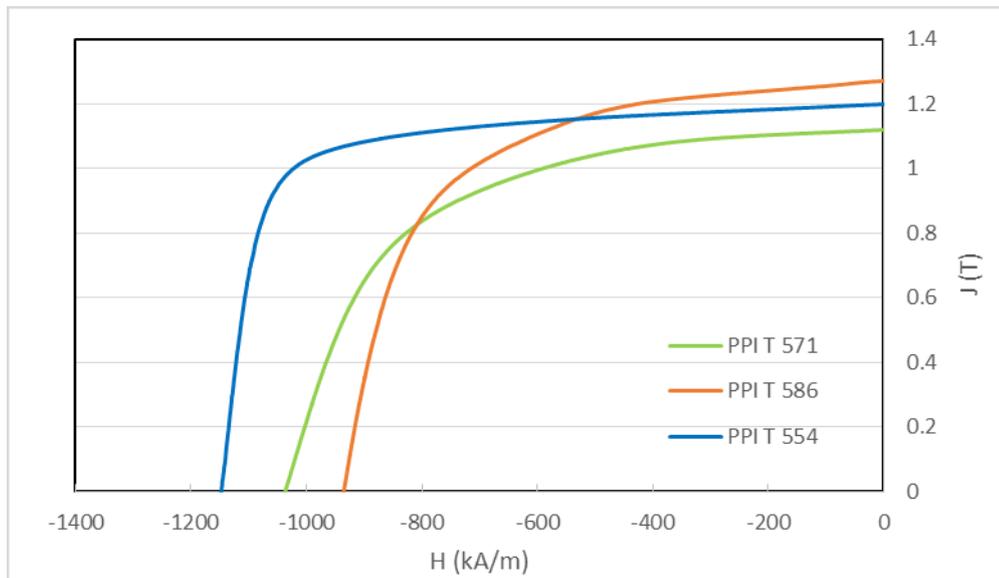
Figura 36 – Produto energia máximo em função da velocidade da RC para diferentes temperaturas de sinterização.



Fonte: Autor.

Na Figura 37 são apresentadas as curvas de desmagnetização das amostras produzidas com o pó PPI M 91 (20 krpm) em diferentes temperaturas de sinterização. A amostra PPI T 571 (verde) sinterizada em 1273 K, PPI T 586 (laranja) sinterizada em 1323 K e PPI T 554 (azul) sinterizada em 1363 K. mostram diferentes comportamentos de remanência, coercividade e fator de quadratura quando variada a temperatura de sinterização para um ímã produzido a partir do mesmo pó.

Figura 37 – Curvas de desmagnetização de amostras provenientes do pó PPI M 91 (20 krpm) produzidas com diferentes temperaturas de sinterização.



Fonte: Autor.

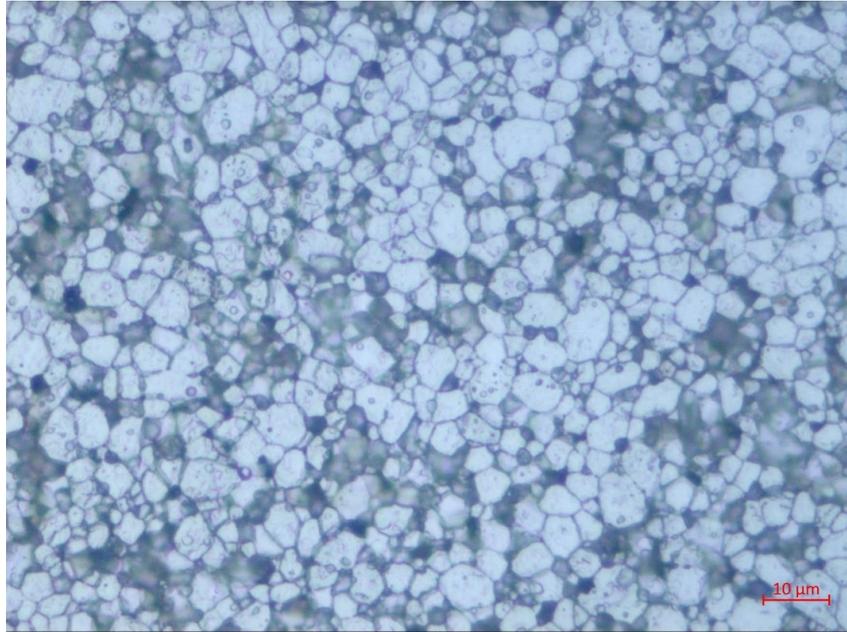
### 5.4.3 Análise microestrutural

As propriedades extrínsecas analisadas nesse estudo, especialmente a remanência e coercividade possuem forte dependência da microestrutura do ímã. Dessa forma, com a análise de micrografias de ímãs sinterizados foi possível se obter subsídios para melhor entendimento de como os parâmetros de processo, em especial a moagem, podem influenciar no comportamento magnético de um ímã sinterizado.

Na Figura 38 é apresentada a micrografia da seção transversal da amostra PPI T 554 sinterizada em 1363 K e produzida a partir do pó PPI M 91 (20 krpm), sendo a amostra com maior valor de coercividade produzida nesse estudo. Nota-se uma microestrutura uniforme, com baixa distribuição no tamanho dos grãos, com grãos de aspecto arredondado e ausência de grãos anômalos. Os maiores grãos encontrados para essa amostra possuem em torno de 10  $\mu\text{m}$  e o cálculo de tamanho médio resultou em 4,3  $\mu\text{m}$ . A medição do tamanho dos grãos foi

realizada pelo método dos interceptos de acordo com orientações da norma técnica ASTM E112.

Figura 38 – Micrografia da amostra PPI T 554, sinterizada a 1363 K a partir do pó PPI M 91 com velocidade da RC de 20 krpm. Imagem adquirida por microscopia ótica, ataque Nital 2%.

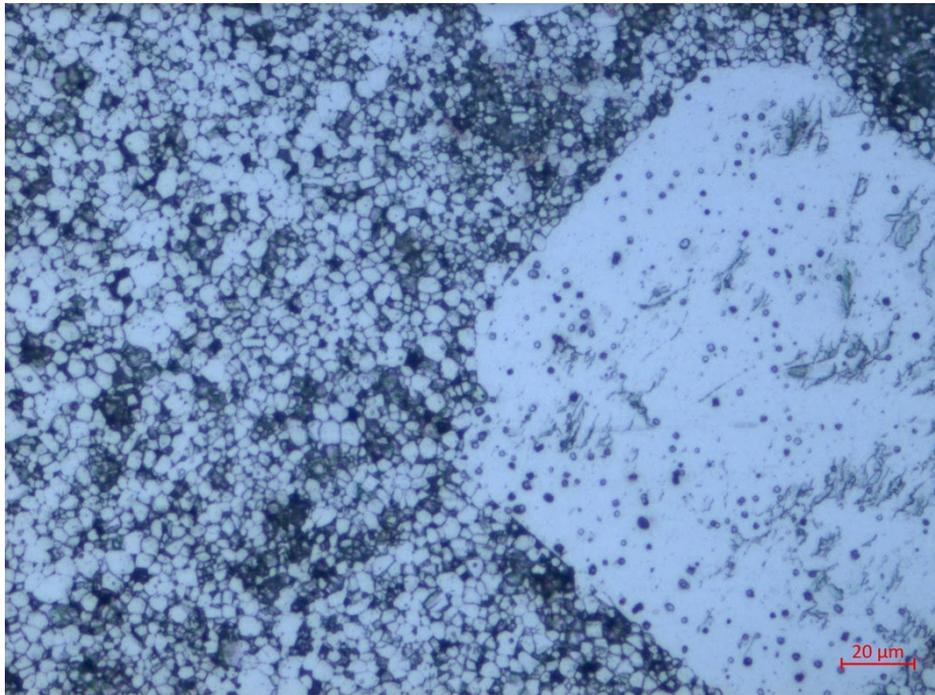


Fonte: Autor.

A amostra PPI T 557 produzida com pó PPI M 93 (30 krpm) seguiu, em parte, o comportamento observado na amostra PPI T 554 apresentada anteriormente, considerando uma pequena redução no tamanho de grãos devido à redução do tamanho de pó utilizado em sua produção. Entretanto, foi possível observar a ocorrência de grãos anômalos, cuja largura chegou a valores próximos a 300  $\mu\text{m}$ , distribuídos ao longo da amostra como apresentado na Figura 39. A formação de grãos anômalos explica a redução no valor de coercividade na amostra para  $986 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ , quando comparada com a amostra PPI T 554 cuja coercividade é de  $1148 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ .

Apesar da variação da coercividade, a ocorrência de grãos anômalos não influenciou significativamente a remanência das amostras observadas. Esse comportamento foi apresentado por Xianglian e Shouzeng (2007) que explicaram que a formação de grãos anômalos em ímãs à base de NdFeB sinterizados possui pouca influência na redução de remanência devido a cinética de formação de grãos anômalos ocorrer preferencialmente na mesma direção de alinhamento dos grãos.

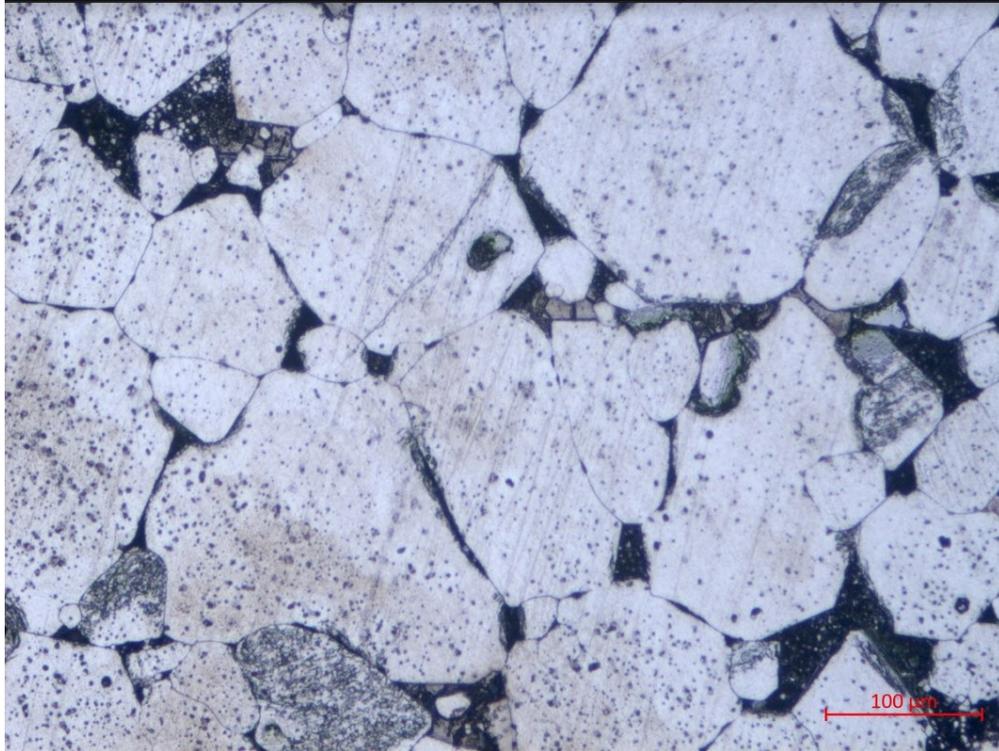
Figura 39 – Micrografia da amostra PPI T 557, sinterizada a 1363 K a partir do pó PPI M 93 com velocidade da RC de 30 krpm. Imagem adquirida por microscopia ótica, ataque Nital 2%.



Fonte: Autor.

A amostra PPI T 562 produzida a partir do pó PPI M 95 (40 krpm) apresenta crescimento de grãos anômalos em todo volume do ímã. Como apresentado na Figura 40, foi necessário o uso de uma menor ampliação se comparado com as micrografias anteriores para que fosse possível observar o tamanho de grãos, que tiveram tamanho médio de 86,1  $\mu\text{m}$ , sendo observados grãos maiores que 200  $\mu\text{m}$ . De forma similar a amostra PPI T 557, a ocorrência de grãos anômalos está relacionada à redução nos valores de coercividade da amostra PPI T 562, onde a coercividade apresentou valor de 246  $\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ , entretanto, sem variação significativa na remanência cujo valor medido foi 1,24 T.

Figura 40 - Micrografia da amostra PPI T 562, sinterizada a 1363 K a partir do pó PPI M 95 com velocidade da RC de 40 krpm. Imagem adquirida por microscopia ótica, ataque Nital 2%.

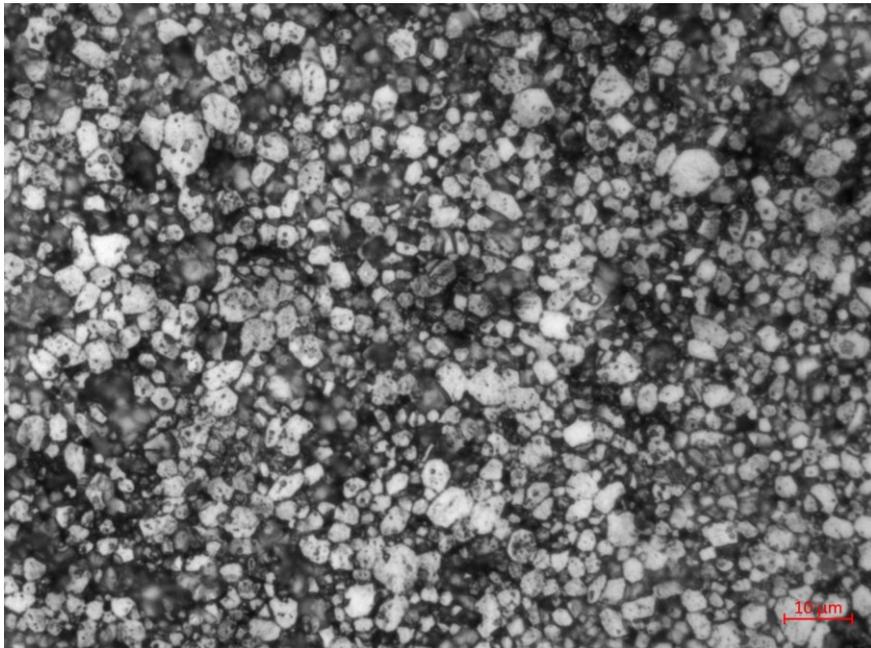


Fonte: Autor.

A ocorrência de crescimento anômalo de grãos em parte da amostra PPI T 557 e em toda amostra PPI T 562 pode ser explicado pela combinação de uma série de fatores que favorecem sua formação. Entre as justificativas mais plausíveis pode-se citar a redução no tamanho de partícula e seu conseqüente aumento de energia de superfície que, aliado ao baixo ângulo de contato entre os grãos, tornaram o tempo de patamar e a temperatura de sinterização aplicados muito altos para evitar a formação de grãos anômalos.

Nas Figura 38, Figura 39 e Figura 40 foi observado que, para uma determinada temperatura de sinterização, a ocorrência de grãos anômalos é dependente da velocidade da RC e, conseqüentemente, do tamanho inicial de partículas. Todavia, ao se reduzir a temperatura de sinterização para 1273 K evitou-se a formação de grãos anômalos mesmo para a amostra PPI T 575 produzida a partir do pó PPI M 95 (40 krpm), como apresentado na Figura 41. A baixa distribuição no tamanho de grãos, cujo tamanho médio calculado é de 5,1  $\mu\text{m}$ , e a ausência de grãos anômalos justificam a coercividade medida de 1108  $\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ .

Figura 41 - Micrografia da amostra PPI T 575, sinterizada a 1273 K a partir do pó PPI M 95 com velocidade da RC de 40 krpm. Imagem adquirida por microscopia ótica, ataque Nital 2%.



Fonte: Autor.

## 6 CONCLUSÃO

A liga utilizada neste estudo apresenta microestrutura característica da produção por lingotamento de tiras, com dendritas de fase  $\Phi$  separadas por uma fase intergranular rica em neodímio, e com espessura média das tiras em torno de 250  $\mu\text{m}$ . Com a curva de magnetização obtida via VSM foi possível identificar o  $J_s$  da liga de 1,43 T, indicando o máximo valor possível de remanência de um ímã produzido com a partir dessa liga.

Após a decrepitação por hidrogênio, foi observado que fragmentação ocorre de forma não uniforme, formando partículas que variam entre 200 e 01  $\mu\text{m}$ . Entretanto, as partículas de maior tamanho, apesar de não fraturarem por completo devido à expansão causada pela inserção de hidrogênio, apresentaram trincas distribuídas por seu volume, fragilizando-as e facilitando assim a posterior etapa de moagem.

A moagem por moinho de jatos opostos em leite fluidizado promoveu a redução no tamanho médio de partículas de acordo com a velocidade de rotação aplicada na roda classificadora. A redução foi detectada por permeamtria indicando uma variação no número Fisher entre 2,45  $\mu\text{m}$  para pós produzidos com 10 krpm e 1,5  $\mu\text{m}$  para os pós produzidos com 30 krpm. A redução no tamanho médio de partículas também foi observada na análise de micrografias dos pós obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Todavia, não foi possível separar apenas com as análises realizadas neste estudo os efeitos de moagem e classificação como fatores de redução no tamanho médio de partículas.

Observando as curvas obtidas via PPMS, não foi identificada redução na polarização de saturação dos pós após a etapa de moagem, indicando ausência de eventuais transformações de fases ou oxidação da fase  $\Phi$ . Também não foi identificada diferença significativa no comportamento da magnetização dos pós selecionados acima de 15 krpm indicando que a partir desse valor a monocristalinidade das partículas está otimizada. Essa suposição foi corroborada posteriormente com análises de remanência de ímãs sinterizados a partir destes pós.

A sinterização de amostras produzidas a partir dos pós obtidos no moinho de jatos opostos permitiu correlações relevantes entre características dos pós, temperatura de sinterização e as propriedades magnéticas dos ímãs. Foi observado que a redução no tamanho médio de partículas causada pelo aumento da velocidade da RC apresentou aumento na remanência para amostras produzidas com pós obtidos a 10, 15 e 20 krpm. Entretanto, a partir de 20 krpm (número Fisher 1,95  $\mu\text{m}$ ) não foi observada mudança significativa nos valores

medidos de remanência, sendo isso um indicativo de que a monocristalinidade do pó já esteja otimizada a partir desse valor.

As duas características que apresentaram maior influência na coercividade dos ímãs sinterizados foram a densificação dos ímãs, que quando abaixo de 90% resultou em ímãs com  $H_{cJ}$  abaixo de  $750 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ , e o crescimento anômalo de grãos que reduziu a coercividade dos ímãs sinterizados em 1363 K de  $1148 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$  para  $246 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ .

Ao variar a temperatura de sinterização, foi observado que em 1323 K foram obtidos os melhores valores de remanência, independentemente do pó utilizado. Entretanto, não pôde ser definida uma temperatura ideal para otimização da coercividade dos ímãs sem levar em consideração o tamanho de partículas. A densificação e crescimento anômalo de grãos desempenharam papel fundamental na definição da coercividade mostrando a forte dependência dessa propriedade com a microestrutura do material.

## REFERÊNCIAS

AIC MAGNETICS. **How Neodym Magnets are made?**. [s. l.], 2020. Disponível em: <http://www.aicmag.com/2013/02/21/how-ndfeb-magnets-are-made/>. Acesso em: 29 ago. 2019.

BAHETI, V.; ABBASI, R.; MILITKY, J. Ball milling of jute fibre wastes to prepare nanocellulose. **World Journal of Engineering**, v. 9, n. 1, p. 45–50, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1260/1708-5284.9.1.45>

BITTNER, F.; WOODCOCK, T. G.; SCHULTZ, L.; SCHWÖBEL, C.; GUTFLEISCH, O.; ZICKLER, G. A.; FIDLER, J.; ÜSTÜNER, K.; KATTER, M. Normal and abnormal grain growth in fine-grained Nd-Fe-B sintered magnets prepared from He jet milled powders. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 426, n. July 2016, p. 698–707, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.139>

BUSCHOW, K. H. J. **Chapter 4 Magnetism and processing of permanent magnet materials**. [S. l.: s. n.] Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1567-2719\(97\)10008-7](https://doi.org/10.1016/S1567-2719(97)10008-7)

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: An introduction (eight edition)**. [S. l.: s. n.]. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0261-3069\(91\)90101-9](https://doi.org/10.1016/0261-3069(91)90101-9)

CHAMAYOU, A.; DODDS, J. A. Air Jet Milling. *In: Handbook of Powder Technology*. [S. l.]: Elsevier B.V., 2007. v. 12p. 421–435. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0167-3785\(07\)12011-X](https://doi.org/10.1016/S0167-3785(07)12011-X)

COEY, J. M. D. Introduction. *In: Magnetism and Magnetic Materials*. [S. l.]: Cambridge University Press, 2012. p. 1–23. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1017/cbo9780511845000.002>. Acesso em: 15 nov. 2020.

COEY, J. M. D. Perspective and Prospects for Rare Earth Permanent Magnets. **Engineering**, v. 6, n. 2, p. 119–131, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.11.034>

COLLEGE OF ENGINEERING AND PHYSICAL SCIENCES. **Magnetic Materials: History**. [s. l.], 2020.

DEPARTMENT OF ENGINEERING PHYSICS. **Semester 2**. [s. l.], 2020. Disponível em: [http://eresources.gitam.edu/Engg\\_Phys/semester\\_2/](http://eresources.gitam.edu/Engg_Phys/semester_2/). Acesso em: 30 ago. 2019.

ENGELMANN, H. J.; KIM, A. S.; THOMAS, G. Microstructure and Magnetic Effects of Small Cu Additions to (Nd,Dy)FeB Magnets. **Scripta Materialia**, v. 36, n. 1, p. 55–62, 1997.

FARIA, R. N.; LIMA, L. F. C. P. **Introdução ao Magnetismo dos Materiais**. São

Paulo: Editora Livraria da Física, 2005.

FILIP, O.; HERMANN, R.; GERBETH, G.; PRIEDE, J.; BISWAS, K. Controlling melt convection - An innovation potential for concerted microstructure evolution of Nd-Fe-B alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 413–414, p. 302–305, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.08.156>

HARRIS, I. R. The potential of hydrogen in permanent magnet production. **Journal of The Less-Common Metals**, v. 131, n. 1–2, p. 245–262, 1987. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(87\)90524-8](https://doi.org/10.1016/0022-5088(87)90524-8)

HERBST, J. **R2Fe14B materials: Intrinsic properties and technological aspects.** [S. l.: s. n.] Disponível em: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.63.819>

JILES, D. **Introduction to Magnetism and Magnetic Materials.** Boston, MA: Springer US, 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-3868-4>

KHADKA, P.; RO, J.; KIM, H.; KIM, I.; KIM, J. T.; KIM, H.; CHO, J. M.; YUN, G.; LEE, J. Pharmaceutical particle technologies: An approach to improve drug solubility, dissolution and bioavailability. **Asian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 9, n. 6, p. 304–316, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ajps.2014.05.005>

KIANVASH, A.; HARRIS, I. R. The influence of free iron on the hydrogen decrepitation capability of some Nd(Pr)-Fe-B alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 279, n. 2, p. 245–251, 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00652-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00652-5)

KULLABS. **Magnetic Materials.** [s. l.], 2020. Disponível em: <https://www.kullabs.com/classes>. Acesso em: 15 nov. 2020.

LALL, C. **Soft Magnetism: Fundamentals for Powder Metallurgy and Metal Injection Molding.** [S. l.]: MPIF, 1992.

LOPES, L. U. **Caracterização da estabilidade térmica das propriedades magnéticas de ímãs compósitos à base de Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B.** 2008. - Universidade Federal de Santa Catarina, [s. l.], 2008.

LYNCH, A. J.; ROWLAND, C. A. **The History of Grinding.** Littleton: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., 2015.

MAGNETIC MATERIALS. **A Brief History.** [s. l.], 2020. Disponível em: <https://www.magnetic-magnets.co.nz/technical/A-Brief-History.html>. Acesso em: 14 nov. 2020.

MARKETS AND MARKETS. **Permanent Magnet Market worth \$22.7 billion by 2021.** [s. l.], 2016. Disponível em:

<https://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/permanent-magnet.asp>. Acesso em: 13 nov. 2020.

MCGUINNESS, P. J.; HARRIS, I. R.; ROZENDAAL, E.; ORMEROD, J.; WARD, M. The production of a Nd-Fe-B permanent magnet by a hydrogen decrepitation/attritor milling route. **Journal of Materials Science**, v. 21, n. 11, p. 4107–4110, 1986. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02431659>

MIO, H.; KANO, J.; SAITO, F.; KANEKO, K. Effects of rotational direction and rotation-to-revolution speed ratio in planetary ball milling. **Materials Science and Engineering A**, v. 332, n. 1–2, p. 75–80, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01718-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01718-X)

NEIKOV, O. D.; NABOYCHENKO, S. S.; DOWSON, G. (org.). **Handbook of Non-Ferrous Metal Powders**. 1st. ed. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2009.

NIED, R. Fine classification with vaned rotors: At the outer edge of the vanes or in the interior vane free area? **International Journal of Mineral Processing**, v. 74, n. SUPPL., p. 137–145, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2004.07.029>

NIELS BOHR INSTITUTE. **Inspiration from Europe - plans in Copenhagen**. [s. l.], 2020. Disponível em: <https://www.nbi.ku.dk/hhh/hco/oersted/uddannelsen/>. Acesso em: 15 nov. 2020.

ORMEROD, J. The physical metallurgy and processing of sintered rare earth permanent magnets. **Journal of The Less-Common Metals**, v. 111, n. 1–2, p. 49–69, 1985. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(85\)90168-7](https://doi.org/10.1016/0022-5088(85)90168-7)

ORMEROD, J. **Is there an optimum price-performance metric for permanent magnet materials?**. [s. l.], 2017. Disponível em: <https://www.linkedin.com/pulse/optimum-price-performance-metric-permanent-magnet-john-ormerod/>. Acesso em: 16 nov. 2020.

RAMAKRISHNEGOWDA, N. **Development of Layered Mg-Ti Composites for Biomedical Applications**. 2016. - Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, [s. l.], 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4330.7929>

SAGAWA, M.; FUJIMURA, S.; TOGAWA, N.; YAMAMOTO, H.; MATSUURA, Y. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe. **Journal of Applied Physics**, v. 2083, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1984610>

SKOMSKI, R.; COEY, J. M. D. **Permanent magnetism**. Londres: Institute of Physics Publishing, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(96\)00712-0](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(96)00712-0)

SKOMSKI, R.; SELLMYER, D. J. Intrinsic and Extrinsic Properties of Advanced

Magnetic Materials. **Handbook of Advanced Magnetic Materials**, p. 1–57, 2008. Disponível em: [https://doi.org/10.1007/1-4020-7984-2\\_1](https://doi.org/10.1007/1-4020-7984-2_1)

TOKUHARA, K.; OHTSU, Y.; ONO, F.; YAMADA, O.; SAGAWA, M.; MATSUURA, Y. Magnetization and Torque Measurements on Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B single crystals. **Solid State Communications**, v. 56, n. 1, p. 1–8, 1985. Disponível em: <https://ejournal.poltektegal.ac.id/index.php/siklus/article/view/298%0Ahttp://repositorio.unan.edu.ni/2986/1/5624.pdf%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.jana.2015.10.005%0Ahttp://www.biomedcentral.com/1471-2458/12/58%0Ahttp://ovidsp.ovid.com/ovidweb.cgi?T=JS&P>

WOODCOCK, T. G.; ZHANG, Y.; HRKAC, G.; CIUTA, G.; DEMPSEY, N. M.; SCHREFL, T.; GUTFLEISCH, O.; GIVORD, D. Understanding the microstructure and coercivity of high performance NdFeB-based magnets. **Scripta Materialia**, v. 67, n. 6, p. 536–541, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.05.038>

XIANGLIAN, L.; SHOUZENG, Z. Grain Growth Behavior in Sintered Nd-Fe-B Magnets. **Journal of Rare Earths**, v. 25, n. 3, p. 329–335, 2007. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(07\)60431-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60431-1)

YAMAMOTO, K.; MATSUURA, M.; SUGIMOTO, S. Microstructure Formation in Strip-Cast RE-Fe-B Alloys for Magnets. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 48, n. 7, p. 3482–3489, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11661-017-4124-8>

YU, L. Q.; YAN, M.; WU, J. M.; LUO, W.; CUI, X. G.; YING, H. G. On the cooling rate of strip cast ingots for sintered NdFeB magnets. **Physica B: Condensed Matter**, v. 393, n. 1–2, p. 1–5, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.11.042>