AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**PREPARAÇÃO DE ÍMÃS HÍBRIDOS AGLOMERADOS COM MISTURA DE PÓS
À BASE DE TR-Fe-B E FERRITE**

BRUNO FERREIRA ANTUNES DA SILVA

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Hidetoshi Takiishi

São Paulo
2012

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**PREPARAÇÃO DE ÍMÃS HÍBRIDOS AGLOMERADOS COM MISTURA DE
PÓS À BASE DE TR-Fe-B E FERRITE**

BRUNO FERREIRA ANTUNES DA SILVA

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientador:

Prof. Dr. Hidetoshi Takiishi

SÃO PAULO

2012

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus.

Aos meus pais Orlando e Natalia, pelos esforços dedicados à minha formação.

Aos meus irmãos Orlando Júnior e Murilo pelo grande apoio, pelo incentivo e principalmente por servirem de exemplo, cada um à sua maneira.

À minha querida Raquel Ramos, por toda confiança e imenso apoio.

Ao Teodoro, minha principal fonte de motivação.

Ao Dr. Hidetoshi Takiishi pela orientação, motivação e amizade.

À Dra. Suzilene Janasi pela amizade e pela inestimável colaboração durante a realização deste trabalho.

Ao Dr. Daniel Rodrigues pelas proveitosas sugestões e pelo grande apoio.

À Dra. Catia Fredericci pela amizade e colaboração com as análises de DRX e MEV.

Ao Israel Cruz pela amizade, incentivo e colaboração em várias etapas desse trabalho.

Ao Mariano Castagnet (CCTM) pelo apoio nos ensaios de compressão.

Ao IPEN/CNEN-SP pela oportunidade e suporte financeiro.

Ao IPT pela utilização de suas instalações.

Aos colegas do grupo: Dra. Suelanny Carvalho, Dra. Luzinete Barbosa, Msc. Edson Soares, Msc.Éliner Affonso, Msc. José Hélio e Msc Julio Casini, pelo apoio técnico e motivação.

Às minhas cunhadas Claudia e Isis, e sobrinhas Lorena e Valentina, pelo apoio e incentivo.

Aos meus amigos Alan Barros, Breno Gentil, Ivan Ferreira, Fernando Cambetas, Denigés Régis, Thiago Farias, Henrique Ferrarese, Cesar Loureiro, Leonardo Perez, Gregório Soares, Camila Soares, Paula Antunes, Diego Nazarre, João Provin, Arthur Santiago, Fernando Mesbla, Thiago Campos, Alexandre Adomaitis, Rodrigo Müller, Gabriel Paiva, David Alexandre, Ricardo Dal Mas e meu primo Julio Rossi, pelos incentivos e ensinamentos por tanto tempo.

A todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho.

PREPARAÇÃO DE ÍMÃS HÍBRIDOS AGLOMERADOS COM MISTURA DE PÓS À BASE DE TR-Fe-B E FERRITE

BRUNO FERREIRA ANTUNES DA SILVA

RESUMO

Ímãs híbridos aglomerados foram preparados por compactação uniaxial de pós magnéticos e curados ao ar e sob vácuo. Correlações entre tratamentos de cura, propriedades mecânicas e propriedades magnéticas foram estabelecidas com base em resultados obtidos por Histeresigrafia, Magnetometria de Amostra Vibrante, ensaios de Compressão e análises de Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura. Parâmetros como pressão de compactação, tempo e influência da temperatura e da atmosfera de cura nas propriedades mecânicas e magnéticas de ímãs aglomerados utilizados como padrão de referência, preparados com pós MQEP de NdFeB (partículas magnéticas impregnadas com resina epóxi), foram discutidos na primeira parte deste trabalho. A melhor condição de cura foi à temperatura de 200°C por cinco horas, sob vácuo. O produto de energia máximo ($BH_{Máx}$) obtido para os ímãs padrão, curados ao ar e sob vácuo, foi de 76,2 KJ/m³ e 80,5 KJ/m³, respectivamente. Na segunda parte deste trabalho, ímãs híbridos foram produzidos a partir da mistura do pó MQEP aditivado com diferentes quantidades de pós de ferrite de estrôncio e NdFeB reprocessado por HDDR. O melhor resultado de $BH_{Máx}$ obtido para os ímãs híbridos de MQEP com ferrite de estrôncio e MQEP com pó reprocessado por HDDR, curados sob vácuo, foi de 73,2 KJ/m³ e 78,3 kJ/m³, respectivamente. Ímãs híbridos de MQEP com pó reprocessado por HDDR apresentaram melhor desempenho magnético que os ímãs híbridos de MQEP com pós de ferrite de estrôncio.

PREPARATION OF BONDED HYBRID MAGNETS WITH MIXTURE OF POWDERS BASED ON TR-Fe-B AND FERRITE

BRUNO FERREIRA ANTUNES DA SILVA

ABSTRACT

Bonded hybrid magnets were prepared by uniaxial pressing of magnetic powders cured in air and under vacuum. Correlations between cure treatments, mechanical properties and magnetic properties were established based on results obtained by Hysteresigraphy, Vibrating Sample Magnetometry, Compression tests, Optical Microscopy and Scanning Electron Microscopy. Parameters such as compaction pressure and the influence of time, temperature and atmosphere during the curing step in the mechanical and magnetic properties of the bonded magnets used as reference patterns, produced with NdFeB MQEP powder (epoxy encapsulated magnetic particles) were discussed in the first part of this work. The better cure condition was that performed at 200 °C for 5 hours under vacuum. The maximum energy product (BH_{Max}) obtained for the patterns bonded magnets cured in air and under vacuum was 76.2 KJ/m³ and 80.5 KJ/m³, respectively. In the second part of this work, hybrid bonded magnets were produced by the mixture of MQEP powder with different amounts of strontium ferrite powder and NdFeB powder reprocessed by HDDR. The best results of BH_{Max} obtained for the hybrid MQEP magnets with strontium ferrite powder and NdFeB reprocessed by HDDR, cured under vacuum were 73.2 KJ/m³ and 78.3 kJ/m³, respectively. Hybrid MQEP bonded magnets produced with the addition of HDDR reprocessed powder presented better magnetic performance than that obtained with strontium ferrite powders.

SUMÁRIO

	Página
AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
1. INTRODUÇÃO	01
1.1. Histórico sobre o magnetismo	01
1.2. Aplicações dos ímãs permanentes	06
1.3. Reprocessamento de ímãs de NdFeB via HDDR	07
1.4. Importância dos ímãs híbridos aglomerados	07
2. OBJETIVO	09
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
3.1. O magnetismo dos materiais	10
3.1.1. Domínios Magnéticos	11
3.2. Propriedades magnéticas	12
3.2.1. Remanência – B_r	13
3.2.2. Coercividade Intrínseca – H_{ci}	14
3.2.3. Produto de Energia Máximo – $BH_{Máx}$	15
3.2.4. Temperatura de Curie (T_c)	15
3.2.5. Unidades Magnéticas	15
3.3. Caracterização magnética	16
3.3.1. Magnetometria de Amostra Vibrante – MAV	16
3.3.2. Histeresigrafia	17
3.3.3. Campo Pulsado	17

3.4.	Ímãs Permanentes	18
3.4.1.	Ímãs de Alnico	18
3.4.2.	Ímãs de Ferrite	19
3.4.3.	Ímãs de Samário Cobalto	20
3.4.4.	Ímãs de Neodímio Ferro Boro	21
3.5.	Processo HDDR	23
3.6.	Ímãs Aglomerados	25
3.7.	Ímãs Híbridos Aglomerados	26
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1.	Preparações dos ímãs	28
4.2.	Reprocessamento de ímãs por HDDR	31
4.3.	Compactação e cura dos ímãs	33
4.4.	Caracterização magnética dos ímãs	34
4.4.1.	Magnetometria de Amostra Vibrante – MAV	34
4.4.2.	Histeresigrafia	35
4.5.	Caracterização Mecânica e Microestrutural dos ímãs	37
4.5.1.	Ensaio de Limite de Resistência à Compressão (LR)	38
4.5.2.	Caracterização microestrutural dos ímãs	38
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1.	Estudo do padrão	39
5.1.1.	Compressibilidade	42
5.1.2.	Tempo de Tratamento de Cura	45
5.1.3.	Limite de resistência à compressão (LR)	47
5.1.4.	Variação da temperatura e da atmosfera de cura do ímã Padrão	48
5.2.	Reprocessamento de ímã comercial via HDDR	52
5.2.1.	Propriedades magnéticas dos ímãs reprocessados	56
5.3.	Preparação dos pós de ferrite	57
5.3.1.	Separação dos pós de ferrite	58
5.4.	Propriedades Magnéticas dos pós utilizados	61
5.5.	Preparação dos Ímãs híbridos	62
5.5.1.	Propriedades Mecânicas e Magnéticas dos ímãs híbridos de NdFeB (MQEP) com ferrite de estrôncio sem peneiramento	62

5.5.2. Propriedades mecânicas dos ímãs híbridos de NdFeB (MQEP) com ferrite de estrôncio peneirado e NdFeB reprocessado via HDDR	65
5.5.3. Propriedades magnéticas dos ímãs híbridos de NdFeB (MQEP) com ferrite de estrôncio peneirado e NdFeB reprocessado via HDDR	68
6. CONCLUSÕES	75
Apêndice A – Micrografias dos Ímãs Híbridos	76
Referências Bibliográficas	89

1. INTRODUÇÃO

1.1. Histórico sobre o magnetismo

Em 1958, foi realizado um estudo sobre o histórico dos ímãs permanentes. Neste estudo, foi mencionado que o único ímã permanente conhecido pelos antigos era uma pedra cuja tradução de seu nome é *pedra de força* ou *pedra de carga* (*loadstone* ou *lodestone*). Trata-se de uma variação da magnetita, Fe_3O_4 , que é magnética quando encontrada em seu estado natural. O ímã ou magneto recebeu seu nome clássico *magnes* porque foi encontrado na Magnésia, um distrito de Tessália na Grécia. Tales de Mileto (séc. VI a.C) mencionou ter observado propriedades anormais neste material e sua capacidade de atração é mencionada por vários dos grandes filósofos gregos do período IV - II a.C. Mais tarde, Lucrécio, em *De rerum natura* (Sobre a Natureza das coisas, séc. I a.C), registrou repulsões de pequenas peças de ferro natural por pedras magnéticas, sem noções muito precisas do que estava em questão (Andrade, 1958).

Por volta do ano 1200, na França, foi mencionado no poema satírico *La Bible*, uma bússola feita com uma determinada agulha friccionada, sustentada por uma palha flutuando em água (Andrade, 1958).

Peter Peregrinus, em 1269, publicou que um pedaço retangular de ferro friccionado com uma magnetita, se orientava na direção dos pólos terrestres se estivesse flutuando em um pedaço de madeira. Além disso, também mencionou que este fato era de conhecimento de todos aqueles que haviam realizado tal teste (Andrade, 1958).

Sabe-se que os chineses já conheciam a bússola e dominavam a navegação muito antes dos europeus. Porém, apesar das evidências relacionadas ao conhecimento dos mares e exploração do comércio em outros continentes, diferente dos europeus que visavam à colonização, pouco se possui quanto a registros que comprovem o pioneirismo nos estudos e no desenvolvimento dos ímãs permanentes por parte dos chineses (Andrade, 1958).

A primeira grande obra sistemática sobre o ímã foi descrita pelo médico e cientista inglês William Gilbert no famoso *De Magnete, Magneticisque Corporibus, et de Magno Magnete Tellure* (Sobre os ímãs, os corpos magnéticos e o grande ímã terrestre) publicado em 1600. Este é um dos grandes clássicos da física experimental e seu valor foi imediatamente reconhecido por grandes cientistas, como por exemplo, Galileu (Andrade, 1958).

Os ímãs com maior potencial energético do tempo de Gilbert ainda eram magnetitas. Ele descreveu como aumentar sua capacidade de atração anexando tampas de ferro nas extremidades de cada ímã e acoplando uns nos outros (Fig. 1.1).

FIGURA 1 – Esquema de ímãs de magnetita (*lodestones*) de Gilbert. Com tampas de ferro acopladas em suas extremidades e unidos para obtenção de potencial magnético amplificado.

Este é o primeiro exemplo de utilização de ferro como peça polar. Com uma magnetita em particular, Gilbert relata que anexar peças polares aumentou em aproximadamente cinco vezes o peso do ferro que o ímã inicial podia levantar por atração magnética (Andrade, 1958).

Para a fabricação de ímãs artificiais de aço, Gilbert apresentou três maneiras pelas quais o magnetismo permanente (ou *verticity* como chamou) podia ser dado.

O primeiro método descrito foi o da magnetização por fricção entre uma única agulha de aço e a magnetita, através de um atrito suave entre as duas partes, até que a peça adquirisse o magnetismo.

O segundo método foi forjando a amostra horizontalmente posicionada na direção norte e sul da Terra. Ele também mencionou que as barras de ferro tornavam-se magnéticas se colocadas, durante o processo, na direção norte-sul mas não na direção leste-oeste.

Gilbert foi bastante claro ao dizer que um calor incandescente destrói o magnetismo. Porém, relatou que uma barra de ferro em brasa, deixada para esfriar na direção do campo da Terra, tornava-se permanentemente magnética. E barras de ferro, ainda que não aquecidas à direção do campo da Terra, ao longo de vinte anos ou mais também adquiriam *verticity*. Esta magnetização por longa exposição ao campo da Terra, sem deformação plástica, constitui um terceiro procedimento, e estes três métodos gerais abrangem todos os que foram usados até que o electroímã fosse introduzido em 1825 (Andrade, 1958).

Os estudos sobre o magnetismo não avançaram significativamente durante o século XVII, apenas o método de acoplar magnetitas foi melhorado pelo enquadramento das extremidades e aplicações de placas de ferro em forma adequada, o que aumentou a força de atração sobre o ferro em contato (Fig. 1.2).

Boyle, em 1675, observou que a destruição do magnetismo por calor, sem qualquer alteração aparente no metal mostrava que o magnetismo era uma questão relacionada à propriedades internas do ferro, e em confirmação à descoberta geral de Gilbert, mencionou que pinças de ferro e afins, que fossem aquecidas e expostas ao campo magnético da Terra, ao esfriar, tornavam-se magnéticas (Andrade, 1958).

FIGURA 1.2 – 1687. *Loadstones* acopladas. (Andrade, 1958).

Servington Savery, em 1730, desenvolveu ímãs permanentes mais fortes e descreveu seu método como sendo um arranjo de ímãs menores, magnetizados por fricção e acoplados em um pacote hexagonal. Estes ímãs eram capazes de levantar massas de ferro doze vezes mais pesadas que seu próprio peso (Andrade, 1958).

Em 1758 William Arderon afirmou que, em determinadas circunstâncias, o latão podia ser magnético e esclareceu que o efeito não era devido a traços de ferro. Em particular, ele descobriu que o latão não magnético poderia ser convertido em latão magnético por martelamento e posterior contato com magnetita (Andrade, 1958).

Em 1938, na Inglaterra, uma publicação no Jornal da Instituição de Engenheiros Eletricos (*Journal of the Institution of Electrical Engineers*), fazia referência a um novo tipo de ímã permanente preparado no Japão a partir de óxidos em pó por *Kato* e *Takei*. No entanto, tais ímãs foram feitos por Gowin Knight, publicada em 1779 por Benjamin Wilson (Andrade, 1958).

William Sturgeon, quem fez o primeiro eletroímã em 1825, realizou extensas investigações das propriedades magnéticas de ligas metálicas.

No século XX, muitas das ligas de ímãs permanentes dos anos 40 e 50, por exemplo Alnicos e Alcomaxes, possuíam percentagens substanciais de alumínio e cobre, além de conterem ferro, níquel e cobalto. Posteriormente, de modo acelerado a partir dos anos 50, outras ligas magnéticas foram preparadas e os desenvolvimentos de suas propriedades são exemplos da aplicação de conhecimento acumulado que os métodos da metalurgia e física aplicada produziram (Andrade, 1958).

Os ímãs de alnico foram desenvolvidos e comercializados no início dos anos 1940. Os ímãs de ferrite, também chamados “cerâmicos” foram inicialmente comercializados em 1952. Ímãs de samário-cobalto foram introduzidos em 1961 (SmCo_5) e tiveram sua composição aprimorada ($\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$), fornecida no início dos anos 1970. Finalmente em 1984, foram desenvolvidos os ímãs de neodímio-ferro-boro (Sagawa et al., 1994). Estes, junto aos ímãs de samário-cobalto pertencem à família dos ímãs de terras-raras.

Atualmente, dentre diversos materiais com propriedades magnéticas permanentes, quatro são predominantemente usados: alnico; ferrite; samário-cobalto (SmCo) e neodímio-ferro-boro (NdFeB). Na Fig. 1.3 é apresentada uma comparação de tamanhos de ímãs com mesmo potencial magnético, evidenciando a evolução dos materiais magnéticos ao longo dos anos.

FIGURA 1.3 – Comparação de tamanhos, do maior para o menor: ímã de magnetita (*loadstone*); ímã de ferrite de estrôncio e ímã de NdFeB (Harris & Williams, 1999).

Além destes ímãs, foram criados na década de 1970, os ímãs aglomerados, originalmente produzidos a partir de pós de ferrite e em forma flexível. Estes ímãs são fabricados com utilização de materiais poliméricos como elemento de polimerização do pó em corpos rígidos ou flexíveis e não necessitam da etapa de sinterização (PFEIFFER et al., 1992; HOPSTOCK, 1987).

A finalidade principal é diminuir custos com matéria-prima na produção de dispositivos cujo funcionamento se dá em razão dos ímãs. Assim, ímãs aglomerados de terras-raras também passaram a ser produzidos com resinas e materiais poliméricos, considerando que inúmeras aplicações não necessitam de ímãs com propriedades magnéticas tão elevadas como as fornecidas por um ímã de NdFeB sinterizado.

1.2. Aplicações dos ímãs permanentes

Há tempos, materiais magnéticos permanentes vêm sendo muito utilizados na sociedade moderna. Atuando em dispositivos como motores, sensores, atuadores, transdutores acústicos, entre outros. Eles também são usados em aplicações domésticas, alto-falantes, equipamentos de automação, equipamentos de diagnósticos em laboratórios médicos e muitos outros. É estimado, por exemplo, que um automóvel típico use cerca de 100 ímãs permanentes por toda sua estrutura, em motores (limpadores de para-brisa, partida, bombas de combustível, por exemplo), ajustadores de assentos, atuadores de travas, sensores, medidores e outros (Ormerod & Constantinides, 1997; Croat, 1997).

Cada material magnético possui propriedades particulares que o torna mais adequado para determinadas aplicações do que outros. Os critérios de seleção incluem: força magnética, custo, constância de rendimento magnético sob temperaturas extremas, resistência à corrosão, resistência à desmagnetização e propriedades mecânicas como densidade ou flexibilidade.

O crescimento global do uso de microcomputadores, cujo mercado consome grande quantidade de componentes à base de NdFeB, destinados principalmente à aplicações em unidades de discos rígidos (HDs), reflete a procura por ímãs desse tipo.

Devido às suas boas propriedades, ímãs aglomerados de terras-raras (particularmente os de NdFeB) têm sido usados cada vez mais.

Esses ímãs aglomerados de terras raras também têm aplicações em setores como: automotivo, telecomunicações, aparelhos eletrônicos de uso comum, eletrônica e instrumentação, astro e aeroespacial, médico e aplicações industriais, tais como motores de corrente contínua, robótica e separadores magnéticos (Sugimoto, 2011).

1.3. Reprocessamento de ímãs de NdFeB via HDDR

Em consequência ao grande crescimento do consumo e da produção de dispositivos que utilizam componentes à base de NdFeB, houve o aumento de descarte destes materiais, aumentando a poluição ambiental e gerando um grande aumento no preço da matéria-prima no mercado mundial.

Essa condição motivou pesquisadores a buscarem alternativas para reciclar ímãs de NdFeB, gerando bons resultados como os pós obtidos através da aplicação do processo HDDR (Janasi et al., 2010; Perigo et al., 2012).

1.4. Importância dos ímãs híbridos aglomerados

Ímãs aglomerados são ideais para aplicações de baixo custo combinadas com formas precisas e complexas, sabendo-se que não há etapa de sinterização e que o elemento de polimerização do material possibilita que o ímã seja moldado em seu formato final.

A compreensão dos fenômenos físicos e mecanismos relacionados ao controle das propriedades magnéticas destes materiais são questões fundamentais para o aprimoramento do desempenho e dos métodos de produção destes ímãs.

Embora a maioria dos ímãs produzidos à base de terras-raras possua excelentes propriedades magnéticas, os ímãs de ferrite apresentam menor custo de produção e por esta razão ainda são amplamente utilizados. Além disso, os ímãs de ferrite possuem melhores propriedades térmicas e melhor resistência à corrosão em relação aos ímãs de NdFeB. Entretanto, as propriedades magnéticas

destes ímãs são as menores dentre os ímãs comerciais. Os ímãs aglomerados de NdFeB possuem custo elevado, porém oferecem boas propriedades magnéticas e com bom custo-benefício para diversas aplicações (Wang et al., 2006; Bueno-Báques et al., 2004).

Os ímãs de NdFeB apresentam baixas propriedades térmicas, isto significa que estes ímãs não podem trabalhar em temperaturas elevadas. Sendo assim, ímãs produzidos com a mistura dos pós de NdFeB e ferrite, chamados ímãs híbridos, apresentam melhores propriedades térmicas que ímãs feitos puramente com pós de NdFeB e portanto podem trabalhar em temperaturas mais altas (Schneider & Knehans-Schmidt, 1996).

A mistura de pós de NdFeB com ferrite pode proporcionar vantagens na produção de ímãs para atender requisitos especiais formando uma nova rede de ímãs com precisão em tolerâncias dimensionais e melhores propriedades mecânicas e magnéticas, além de relativo baixo custo, características que não são facilmente obtidas com ímãs sinterizados (Plusa et al., 2004, 2006; Zhenghe et al., 2006). O uso simultâneo de materiais magnéticos diferentes pode possibilitar a criação de uma gama de ímãs poliméricos.

Estes ímãs híbridos, de acordo com as proporções de seus constituintes, podem preencher lacunas intermediárias relativas a propriedades magnéticas existentes entre ímãs sinterizados de ferrite de estrôncio e de NdFeB (Silva et al, 2011).

Aplicações dos ímãs híbridos de NdFeB com misturas de pós permitem miniaturizar motores e dispositivos guiados por estes motores (Sugimoto, 2011; Slusarek et al., 2007).

A proposta deste trabalho é discutir o efeito da adição de pós magnéticos de ferrite de estrôncio e NdFeB reprocessado por HDDR nas propriedades mecânicas e magnéticas de ímãs aglomerados preparados à base de NdFeB.

2. OBJETIVO

Investigar o melhor processo de preparação de ímãs aglomerados utilizando o pó MQEP (*Magnequench*), composto por partículas magnéticas de neodímio-ferro-boro impregnadas com resina epóxi, variando pressão de compactação, tempo, atmosfera e temperatura de cura, para sua utilização como padrão.

Obter pó reprocessado de NdFeB sinterizado através do processo HDDR, para sua utilização como aditivo na preparação de ímãs híbridos.

Preparar ímãs híbridos aglomerados a partir de misturas de diferentes teores de ferrite de estrôncio e de NdFeB reciclado via HDDR, adicionados às bases de NdFeB MQEP (*Magnequench*), e discutir o efeito destes aditivos nas propriedades mecânicas e magnéticas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. O magnetismo dos materiais

Os átomos se comportam como minúsculos ímãs permanentes devido ao movimento orbital dos elétrons que circulando ao redor do núcleo, formam um anel eletrônico e produzem campos magnéticos. O momento magnético do átomo é a soma vetorial de todos os momentos eletrônicos e isso permite duas possibilidades. A primeira, própria de materiais diamagnéticos, consiste no fato de que os movimentos orbitais dos elétrons são organizados de tal modo que todos os momentos magnéticos se anulam mutuamente, produzindo um momento nulo para o átomo como um todo. A segunda possibilidade ocorre quando o cancelamento dos momentos dos elétrons do átomo é somente parcial, de modo que a soma vetorial final resulte em um momento magnético diferente de zero. Substâncias constituídas por este tipo de átomos são denominadas paramagnéticas, ferromagnéticas, antiferromagnéticas ou ferrimagnéticas (Faria & Lima, 2005).

Em substâncias diamagnéticas e paramagnéticas, ocorre um alinhamento dos momentos magnéticos quando o material é submetido a um campo magnético externo. Neste caso, ocorre indução magnética devido ao campo aplicado e a indução será mantida enquanto o campo externo estiver sendo aplicado, entretanto após a retirada deste campo, os momentos magnéticos voltam a se desalinhar fazendo com que a soma de momentos no material como um todo volte a resultar em um momento magnético nulo (Faria & Lima, 2005).

O ferromagnetismo é o fenômeno atuante em materiais cuja capacidade é manter um magnetismo permanente mesmo sem a presença de campo externo. Estes materiais podem apresentar magnetização espontânea, esta evidência é observada pela existência de ímãs permanentes à base de ferro na natureza (Faria & Lima, 2005).

Com resultantes magnéticas inferiores às do ferromagnetismo, existem as substâncias ferrimagnéticas e antiferromagnéticas. Para esta última, o magnetismo externo apresentado é muito pequeno ou mesmo nulo devido ao comportamento de interação de troca entre átomos de sua composição (Faria & Lima, 2005).

3.1.1. Domínios Magnéticos

Materiais ferromagnéticos podem existir tanto no estado magnetizado quanto no estado desmagnetizado, isto se deve ao arranjo das orientações magnéticas pela estrutura do material, em que os átomos espontaneamente se alinham paralelamente a seus vizinhos por regiões desse material. Estas regiões, onde predomina uma única orientação de alinhamento magnético, são chamadas de domínios magnéticos (Faria & Lima, 2005). Na Fig. 3.1 é mostrada uma microestrutura de ímã de NdFeB com domínios magnéticos revelados por luz polarizada em microscópio óptico.

FIGURA 3.1 – Domínios magnéticos de um ímã de NdFeB revelados com luz polarizada (Yan et al., 2009).

3.2. Propriedades magnéticas

Parte das propriedades magnéticas de maior interesse em um ímã, pode a princípio ser determinada através da curva de histerese do material em questão. Na Fig. 3.2 são mostrados os comportamentos provenientes de campos magnetizante e desmagnetizante nos ciclos de histerese, considerando a curva de polarização magnética em razão do campo magnético H ($J \times H$) e indução magnética em razão do campo magnético H ($B \times H$).

FIGURA 3.2 – Curva de histerese típica de ímã (curvas $B \times H$ e $J \times H$).

As grandezas envolvidas neste ciclo são: campo aplicado ($\mu_0 H$), indução magnética (B) e polarização magnética (J). Estas grandezas se relacionam da maneira apresentada na equação 3.1:

$$B = \mu_0 H + J \quad (3.1)$$

As unidades destas grandezas no SI são: Tesla (T) para B e J; e Ampère por metro (A/m) para H. O segundo quadrante da curva de histerese, como apresentado na Fig. 3.3 representa a desmagnetização do material magnético.

FIGURA 3.3 – Curvas de desmagnetização J x H (intrínseca) e B x H (indutiva).

Das curvas de desmagnetização podem ser obtidas informações referentes à remanência (B_r), coercividade intrínseca (H_{ci}) e indutiva (H_c) e produto de energia máximo ($BH_{Máx}$) (Faria & Lima, 2005; Cullity & Graham, 2009).

3.2.1. Remanência – B_r

Esta propriedade corresponde à magnetização restante apresentada pelo ímã após a retirada do campo magnético externo. Uma vez saturada, a polarização do ímã decresce de J_s para J_r e se mantém neste nível mesmo sem campos de excitação. Além da saturação do material, o limite superior desta propriedade depende da orientação cristalográfica ($\langle \cos\theta \rangle$) relacionada à orientação média dos grãos do material e à direção de fácil magnetização. A densidade e a fração volumétrica da fase magnética (f) também influenciam na remanência de um material, sendo assim, a remanência ou indução remanente de um material pode ser dada pela equação 3.2 (Faria & Lima, 2005):

$$B_r = \langle \cos\theta \rangle f P \mu_0 M_s \quad (3.2)$$

Onde o fator P relaciona a densidade teórica com a densidade real do material (ρ_t/ρ_r), μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo e M_s é a magnetização de saturação, propriedade intrínseca do material.

Para esta propriedade também se considera a seguinte relação (equação 3.3):

$$B_r = J_r = 4\pi M_r. \text{ (CGS)} \quad (3.3)$$

3.2.2. Coercividade Intrínseca – H_{ci}

A coercividade de um material representa sua resistência à desmagnetização quando submetido a um campo magnético reverso. Quanto maior for a coercividade, maior será o campo necessário para desmagnetizar o ímã.

Fatores como orientação cristalográfica, tamanho de grão, separação e isolamento magnética entre grãos e tratamentos térmicos que modifiquem contornos de grão influenciam consideravelmente a coercividade intrínseca do ímã. A coercividade está fortemente relacionada com a movimentação das paredes de domínio no material magnético. Os domínios crescem na medida em que as paredes se movem, fazendo com que os domínios orientados na direção de magnetização se expandam. As paredes se movem facilmente em monocristais, mas não passam de um grão para o outro devido ao isolamento magnético entre eles. Além disso, existem dois mecanismos relacionados à coercividade. São fenômenos típicos em ímãs à base de terras raras e metais de transição, esses fenômenos são: ancoramento (*pinning*) e nucleação (*nucleation*) das paredes de domínio. No primeiro caso, a coercividade é determinada pelo aprisionamento ou ancoramento das paredes de domínio em defeitos presentes no material. Quanto maior for a dificuldade de movimentação das paredes dentro do material, devido a estas imperfeições, maior será a coercividade do ímã. Já para o mecanismo de nucleação, a coercividade é determinada pelo surgimento ou nucleação de domínios reversos. Uma vez que, um domínio com orientação contrária nuclear na fase magneticamente dura, a parede dele percorrerá instantaneamente o grão revertendo sua magnetização. Assim, maior coercividade será obtida em materiais que apresentem maior dificuldade para o aparecimento de domínios reversos.

Discordâncias e defeitos do material também dificultam o movimento das paredes de domínios reversos. Portanto, existem ímãs com microestruturas preparadas com essas discordâncias ou defeitos cuja finalidade é impedir o

movimento de paredes de domínio e dificultar a formação de domínios reversos. (Faria & Lima, 2005).

3.2.3. Produto de Energia Máximo $BH_{Máx}$

O produto de energia máximo de um ímã revela sua intensidade energética, portanto é uma medida útil para a avaliação de desempenho do ímã.

Em uma curva indutiva de desmagnetização ($B \times H$), o produto máximo obtido pela multiplicação dos valores de indução magnética (B) pelos respectivos campos desmagnetizantes (H) é denominado $BH_{Máx}$ e tomado como densidade de energia ou energia de referência para o ímã.

Esta propriedade é inversamente proporcional ao volume de material magnético, sendo portanto, um importante fator para avaliações de possíveis reduções de tamanho e peso de dispositivos guiados por estes ímãs (Mendes, 2011).

3.2.4. Temperatura de Curie (T_c)

As propriedades magnéticas dos materiais ferromagnéticos diminuem em função do aumento da temperatura. Sendo assim, cada material ferromagnético possui uma temperatura em que se desmagnetiza por completo. Essa temperatura é chamada Temperatura de Curie (T_c). Portanto, abaixo dessa temperatura, ocorre magnetização espontânea (característica a cada material) e acima dessa temperatura, ocorre a desorientação dos domínios magnéticos pela estrutura, de modo a ficarem direcionados aleatoriamente, fazendo com que a magnetização desapareça (Cullity & Graham, 2009).

3.2.5. Unidades Magnéticas

Apesar de o sistema CGS (ou sistema gaussiano) ser tradicionalmente usado para definir propriedades magnéticas, atualmente tem sido solicitado cada vez mais o uso do Sistema Internacional de Unidades (SI). Sendo assim, faz-se necessário o uso de tabelas de conversões entre unidades desses diferentes

sistemas. Na Tab. 3.1 são apresentadas conversões de valores para as principais unidades magnéticas entre CGS e SI.

TABELA 3.1 – Conversão de algumas unidades entre os sistemas CGS e SI.

Grandeza Magnética	<u>CGS</u>	<u>SI</u>	<u>Conversão</u>
H	Oersted (Oe)	A/m	1 Oe = 79,577 A/m
$\mu_0 H$	Oersted (Oe)	Tesla (T)	1 Oe = 10^{-4} T
B	Gauss (G)	Tesla (T)	1 G = 10^{-4} T
BH _{Máx}	MGOe	kJ/m ³	1 MGOe = 7,9577 kJ/m ³

3.3. Caracterização magnética

3.3.1. Magnetometria de Amostra Vibrante – MAV

O Magnetômetro de Amostra Vibrante é um sistema constituído por um conjunto de instrumentos. Uma fonte variável aplica corrente (muitas vezes de altas intensidades) em um eletroímã gerando campos magnéticos da ordem de 2 T. A amostra é acoplada a um dispositivo vibratório que a faz vibrar entre bobinas sensoras posicionadas na região de campo máximo gerado pelo eletroímã. Essas bobinas fazem a leitura de uma tensão alternada, induzida pelo material como sinal de resposta, que corresponde à magnetização da amostra e é amplificada por um circuito adequado (um amplificador Lock-in, por exemplo) e posteriormente armazenado pelo computador. Simultaneamente a esse processo, um gaussímetro faz a leitura dos campos magnetizante e desmagnetizante e também envia os dados ao computador. O princípio de funcionamento desse sistema é relativamente simples, trata-se de um sinal de tensão induzida, gerado devido à vibração de um material magnético submetido a campos variáveis de magnetização ou desmagnetização. As vantagens desse tipo de equipamento são a confiabilidade nas medições (podendo gerar resultados com erros da ordem de 2%) e a facilidade na preparação das amostras (pois permite que sejam medidos materiais em pó ou em forma de agulhas com massa na ordem de dezenas de miligramas). Porém, o tempo de análise é relativamente longo e é necessária uma balança analítica para medir a massa da amostra com precisão.

3.3.2. Histeresigrafia

Este método consiste na realização de medições magnéticas em circuito fechado. O sistema de um Histeresígrafo é constituído basicamente por um eletroímã com peças polares e bobinas sensoras para leituras tanto de campo magnético gerado pelo eletroímã, como de indução magnética gerada pelo material.

As leituras são feitas na medida em que ocorre variação do campo magnético aplicado. Ou seja, uma tensão é gerada na bobina sensora, como sinal de resposta da amostra em análise, de acordo com aumentos dos campos magnetizantes e desmagnetizantes pelo eletroímã. A captação dessa tensão é feita por um fluxímetro (ou integrador), que integra analogicamente o sinal e o envia ao computador em valores proporcionais à indução magnética (B).

A variação aparente da indução magnética entre dois instantes t_1 e t_2 é dada por:

$$\Delta B_{ap} = B_2 - B_1 = \frac{1}{AN} \int_{t_1}^{t_2} U dt$$

Onde:

B_2 é a indução magnética no instante t_2 em teslas.

B_1 é a indução magnética no instante t_1 em teslas.

A é a seção reta do corpo de prova em m^2 .

N é o número de espiras na bobina sensora.

$\int_{t_1}^{t_2} U dt$ é a integral da tensão induzida na bobina sensora.

O corpo de prova deve ter um formato simples como um cilindro reto ou um paralelepípedo, com seção reta uniforme no comprimento. As faces das peças polares devem ser posicionadas de modo que fiquem paralelas entre si e perpendiculares ao eixo do corpo de prova.

3.3.3. Campo Pulsado

Um sistema de campo pulsado consiste em um banco de capacitores paralelos entre si e conectados a uma bobina na qual ao centro será posicionada a amostra. Uma corrente elétrica de alta intensidade é então descarregada na

bobina, gerando um campo magnético da ordem de 5 T a 7 T por alguns segundos, magnetizando a amostra. Esse dispositivo é importante porque, em muitos casos, permite que a saturação magnética da amostra seja obtida. Garantindo que durante a medição do segundo quadrante do ciclo de histerese do material em questão, sejam obtidas as máximas propriedades magnéticas atingíveis para este material.

3.4. Ímãs Permanentes

3.4.1. Ímãs de Alnico

Os ímãs de Alnico (também chamados *Alcomax*) começaram a ser comercializados no início da década de 1940 (Sugimoto, 2011). Os primeiros estudos sobre propriedades magnéticas desse material datam de 1931 e são atribuídas ao professor Tokushichi Mishima, da Universidade Imperial de Tóquio (Cullity & Graham, 2009).

O nome Alnico é uma sigla que se refere a uma liga composta de ferro com principalmente alumínio (Al), níquel (Ni) e cobalto (Co), portanto “Al-Ni-Co”. Ligas de Alnico possuem boa remanência (B_r), podendo ser superior a 1,2 T, e boa temperatura de operação, sendo acima de 500°C. Por isso, antes do desenvolvimento de ímãs de terras raras em 1970, era o tipo mais forte de ímã. Um diferencial interessante para esses ímãs é o fato de serem eletricamente condutivos (característica não encontrada em outros tipos de ímãs).

Ímãs Alnico são produzidos por processos de fundição ou sinterização. Na Tab. 3.2. são apresentados intervalos de composição química típica para os Alnicos.

TABELA 3.2 – Composição química típica para os Alnicos.

% Al	% Ni	% Co	% Cu	% Nb	% Ti	% Fe
6 - 13	13 - 18	0 - 42	2 - 6	0 - 3	0 - 9	Bal.

As misturas podem ser fundidas e vazadas em moldes com formatos desejados, ou podem ter o produto de fusão pulverizado, misturado com ingredientes adicionais e compactado em matrizes e sinterizado.

Atualmente, os ímãs de Alnico têm sido aplicados em sistemas que operam em altas temperaturas e em aplicações que requerem baixa coercividade.

Tanto os sinterizados como os fundidos passam por um tratamento de homogeneização a cerca de 1250°C. Este tratamento é seguido de resfriamento controlado que pode ser sob campo magnético (no caso dos ímãs anisotrópicos). O campo magnético tem por objetivo alinhar cristalograficamente as partículas de fase magnética em precipitação. A etapa final é um revenimento a cerca de 620°C.

Os principais benefícios desse tipo de ímã são a excelente estabilidade térmica, temperatura de Curie relativamente alta (da ordem de 800°C), indução residual (B_r) elevada (acima de 1,2 T) e imunidade à corrosão. Entretanto, as fragilidades desse tipo de ímã são atribuídas à baixa coercividade (da ordem de 30 kA/m), o que significa que eles são facilmente desmagnetizados; ao preço, pois são relativamente caros, uma vez que contêm níquel e cobalto e à estrutura extremamente dura, quebradiça e difícil de manusear.

As pesquisas em Alnico cessaram em grande parte na década de 1970, quando as propriedades notáveis dos compostos de terras-raras foram descobertas. Desde então, os ímãs de Alnico tiveram poucas melhorias em suas propriedades (Cullity & Graham, 2009).

3.4.2. Ímãs de Ferrite

Ímãs de ferrite, também conhecidos como ímãs cerâmicos, foram introduzidos como material magnético comercial em 1952 na Holanda. Esses ímãs podem ser feitos com uso de bário ou estrôncio, com fórmulas dadas por $BaO.6Fe_2O_3$ e $SrO.6Fe_2O_3$, respectivamente. A principal matéria-prima utilizada para a fabricação de ímãs de ferrite é o óxido de ferro ($\alpha-Fe_2O_3$), o que proporciona um baixo custo de matéria-prima, fazendo com que esse tipo de material seja o mais comum entre os ímãs utilizados até hoje (Cullity & Graham, 2009).

Os métodos utilizados para fabricação desse tipo de ímãs, tanto de ferrite de bário, quanto de estrôncio são iguais. Carbonato de bário (ou estrôncio) é misturado a Fe_2O_3 e a mistura é calcinada a 1200°C para formar o ferrite. O material obtido é moído para que o tamanho médio das partículas seja reduzido

e então possa ser compactado de forma seca ou úmida na matriz, sendo sinterizado em seguida em temperatura de aproximadamente 1200°C. Os ímãs compactados a seco (isotrópicos) são diferenciados dos ímãs feitos por compactação úmida (anisotrópicos) pela utilização de campo magnético durante a compactação dos pós úmidos. Isso é feito para que as direções de fácil magnetização das partículas fiquem alinhadas paralelamente ao eixo do campo aplicado, resultando em melhores propriedades magnéticas no produto final.

Os benefícios apresentados por esse tipo de material são a imunidade à corrosão e o custo benefício, pois apesar de não apresentar notável valor de $BH_{Máx}$ (aproximadamente 28 kJ/m³), são muito menos custosos em relação a ímãs de outros materiais. Já os pontos fracos desses ímãs são justamente as propriedades magnéticas (relativamente baixas) e a estrutura frágil e quebradiça.

3.4.3. Ímãs de Samário Cobalto

Os ímãs de Samário-cobalto foram desenvolvidos pelo Dr. Karl J. Strnat nos EUA em 1966. Ele ainda aprimorou a sua fórmula de $SmCo_5$ para Sm_2Co_{17} (conhecidas como séries 1:5 e 2:17, respectivamente) em 1972. Entretanto estes ímãs tiveram pouco uso devido a seu alto custo (Cullity & Graham, 2009).

Samário-cobalto foi o primeiro ímã de terra-rara a ser desenvolvido e é geralmente classificado de forma semelhante em força aos ímãs de neodímio, porém, possui maior temperatura de transição magnética e maior coercividade. Esses ímãs têm produtos energéticos máximos ($BH_{Máx}$) que variam de aproximadamente 140 kJ/m³ a 200 kJ/m³.

De modo geral, esse tipo de ímã é feito de um modo semelhante aos ímãs de Alnico. As matérias-primas são fundidas num forno de indução preenchido com gás argônio. O material fundido é vazado num molde e arrefecido com água para formar um lingote. O lingote é pulverizado e as partículas são adicionalmente moídas para reduzir ainda mais o tamanho de partícula para tamanhos médios de 10 µm. O pó resultante é compactado num molde com forma desejada sob campo magnético para que as partículas sejam alinhadas cristalograficamente ao eixo de fácil magnetização. O pó compactado é submetido a temperaturas acima de 1000°C, para ser sinterizado. Em seguida, o ímã é usinado e magnetizado em campo pulsado.

Dentre os benefícios apresentados por este material, o produto energético máximo ($BH_{Máx}$) é relativamente elevado, com valores acima de 200 kJ/m^3 ; a temperatura de operação pode chegar a até 300°C aproximadamente e o material desse tipo de ímã não precisa ser protegido contra a oxidação. Por outro lado, os elementos samário e cobalto são pouco abundantes, o que eleva o custo de fabricação desses ímãs e a estrutura desse tipo de material é muito frágil e de difícil manuseio.

Durante a década de 1980, Samário-cobalto foi substituído por NdFeB, porém, continua sendo usado até hoje em aplicações que envolvem temperaturas elevadas e a necessidade de altas propriedades magnéticas (Cullity & Graham, 2009).

3.4.4. Ímãs de Neodímio Ferro Boro

Em 1984, após esforços dedicados à procura de um material magnético permanente e de menor custo, ímãs de NdFeB com praticamente a mesma composição porém consolidados com técnicas diferentes, foram desenvolvidos quase que ao mesmo tempo no Japão (Sagawa et al., 1994) e nos Estados Unidos (Croat et al., 1997).

Utilizando técnicas diferentes, *melt-spinning* por Croat e metalurgia do pó por Sagawa, foi desenvolvida a fase tetragonal $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Fig. 3.4.) com valores de $BH_{Máx}$ superiores a 288 kJ/m^3 , polarização de saturação (J_s) de $1,61 \text{ T}$ e temperatura de Curie superior a 300°C . A principal vantagem dos ímãs de NdFeB em relação aos ímãs de SmCo, além das melhores propriedades magnéticas, é o menor custo. Fe é mais barato que Co, Nd é mais barato que Sm e NdFeB contém relativamente menor quantidade de terra-rara (Cullity & Graham, 2009).

As principais desvantagens da família NdFeB são a relativamente baixa temperatura de Curie ($T_c \sim 300^\circ\text{C}$) ,o que corresponde a uma dependência de desempenho magnético em razão da temperatura, e alta suscetibilidade à corrosão em atmosferas úmidas. Para solucionar o problema da corrosão, existem diversos revestimentos metálicos e não-metálicos (Cullity & Graham, 2009).

FIGURA 3.4 – Célula unitária de estrutura tetragonal da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Sagawa et al., 1994).

Existem duas técnicas bem estabelecidas para a fabricação desse tipo de ímãs, sendo a Metalurgia do Pó que consiste em pulverizar um produto de fusão, sinterizando corpos preparados por compactação sob campos magnéticos, como os ímãs de SmCo , utilizada para obter ímãs anisotrópicos com densidade máxima e alta performance; e Melt-spinning que consiste em vaziar um produto de fusão em uma roda com baixa temperatura superficial, girando em alta velocidade, de modo a resfriar rapidamente o material vazado formando fitas ou pós (Fig. 3.5) (Croat et al., 1984; Brown et al., 2006). Este método é amplamente utilizado para produzir pós para ímãs aglomerados.

FIGURA 3.5 – Unidade de melt spinning em operação¹.

Outra técnica consiste num processo composto pelas etapas de hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (HDDR) que incluem uma série de tratamentos térmicos em hidrogênio e sob vácuo (Takeshita & Nakayama, 1991).

O processo HDDR tem demonstrado ser um efetivo e econômico modo de obtenção de pós para uso em ímãs anisotrópicos aglomerados de alta performance (Sugimoto, 2011).

Devido às suas propriedades magnéticas superiores e menor custo, os ímãs de NdFeB substituíram rapidamente os ímãs de SmCo (com exceção das aplicações para altas temperaturas, devido à T_c relativamente baixa da fase $Nd_2Fe_{14}B$). Desde então, ímãs de NdFeB têm sido produzidos comercialmente com aprimoramentos de composições de ligas, atingindo $BH_{Máx}$ superiores a 450 kJ/m^3 (Sugimoto, 2011; Yang, 2006).

3.5. Processo HDDR

A técnica de HDDR (Hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação) desenvolvida em 1991 por Takeshita e Nakayama, possibilita a obtenção de pós de NdFeB *magneticamente anisotrópicos* obtidos pelo aquecimento de uma liga de composição $Nd_2Fe_{14}B$ sob hidrogênio seguido por

um processo de tratamento térmico sob vácuo. Devido à sua natureza anisotrópica, o pó produzido por HDDR apresenta melhores propriedades magnéticas do que o pó isotrópico (McGUINNESS et al., 1992; Morimoto et al., 2005). Embora as propriedades magnéticas do pó produzido por HDDR sejam superiores às dos pós produzidos por *melt spinning*, sua aplicação em ímãs aglomerados ainda não foi bem desenvolvida.

O processo HDDR convencional é apresentado de forma esquemática na Fig. 3.6.

FIGURA 3.6 – Representação esquemática do processo HDDR convencional (Gutfleisch, 2000).

O processo HDDR é uma reação que possibilita o refinamento do grão da fase ϕ ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), propiciando, desta maneira, a utilização do material para a preparação de ímãs com propriedades magnéticas consideráveis. Este processo constitui-se basicamente de quatro etapas: a primeira é a hidrogenação, na qual o hidrogênio difunde-se pelas estruturas cristalinas e reage com os elementos formadores de hidretos (temperatura ambiente até 150°C), formando o hidreto de neodímio no contorno de grão e um hidreto com a fase matriz $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ (x varia de 0 a 5,5); a segunda é a desproporção, na qual ocorre expansão da célula unitária e quebra das estruturas cristalinas devido à formação de novos

compostos (NdH_2 e Fe_2B), a terceira é a dessorção, onde após o aquecimento sobre o mesmo sistema, o hidrogênio é retirado, e conseqüentemente há ocorrência da quarta etapa, de recombinação dos átomos, formando o composto original ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), porém com partículas do tamanho do monodomínio da fase matriz (Willians et al., 1996; Faria et al., 2000; Takiishi, 2001; Silva, 2007).

Observando os altos preços de elementos de terras-raras no mercado mundial, processos de reciclagem de ímãs de NdFeB descartados foram avaliados (Kim et al., 2004; Machida et al., 2004; Zakotnik et al., 2008). A possibilidade de se aplicar a técnica HDDR para a recuperação desses materiais também foi investigada e as propriedades magnéticas obtidas são superiores às de quaisquer ferrites conhecidas. Embora ainda sejam produzidos em escala laboratorial, os pós magnéticos reprocessados via HDDR representam uma boa alternativa para a produção de ímãs aglomerados, além de proporcionar benefício ecológico (Janasi et al., 2010; Perigo et al., 2012).

3.6. Ímãs aglomerados

Também conhecidos como *bondeds*, ímãs aglomerados são materiais compostos, ou compósitos de matriz polimérica. A fase polimérica possibilita a conformação e determina as propriedades mecânicas, enquanto que as propriedades magnéticas são, determinadas pelas partículas magnéticas.

Os ímãs aglomerados isotrópicos moldados por compactação contêm cerca de 78% em volume de NdFeB e os moldados por injeção contêm cerca de 62% em volume de NdFeB. Devido à presença do polímero, a remanência, B_r , e o produto de energia máximo, $BH_{\text{Máx}}$, destes ímãs são sempre inferiores aos dos respectivos ímãs sinterizados, mas em contrapartida apresentam vantagens econômicas e técnicas, relacionadas principalmente ao menor custo e à possibilidade de obtenção de ímãs com formatos complexos e boa precisão dimensional, não necessitando de operações de acabamento (retífica, por exemplo)(DOSER & RIBITCH, 1991). Por estas razões, ímãs aglomerados têm se tornado exigência em projetos de aplicações nos quais essas características são de extrema importância. Ímãs aglomerados de NdFeB podem proporcionar uma redução significativa de tamanho e peso, além de melhor desempenho em

comparação com os ímãs sinterizados mais usados, como os de ferrite. Por isso, a relação custo-benefício deve ser cuidadosamente avaliada (Ma et al., 2001).

3.7. Ímãs Híbridos Aglomerados

Em 1996, Schneider e Schimidt estudaram o comportamento magnético de ímãs preparados com misturas de pós de NdFeB, ferrite de estrôncio, ferrocarbonila e resina epoxy. Essa mistura consolidava um tipo de ímãs híbridos aglomerados ou *Bonded hybrid magnets*. Na ocasião foram preparados ímãs com bases de NdFeB e aditivos em diferentes quantidades de ferrite e ferrocarbonila que apresentaram propriedades magnéticas intermediárias que, segundo Schneider, poderiam preencher a lacuna energética entre ímãs sinterizados de ferrite e ímãs aglomerados de NdFeB. Estes ímãs híbridos também apresentaram melhor desempenho sob temperaturas elevadas em função do teor de ferrite na mistura. Outra observação importante em relação às misturas de pós com diferentes características feita nesse estudo foi que o aprimoramento de B_r está correlacionado com a diminuição de H_{ci} e vice-versa (Schneider & Knehans-Schmidt, 1996).

Considerando que, apesar de apresentarem propriedades magnéticas inferiores, ímãs de ferrite possuem melhores propriedades térmicas que os de NdFeB, Slusarek constatou que a aplicação de misturas de pós de ferrite em bases de NdFeB também permitiria o aprimoramento de propriedades térmicas, como o coeficiente térmico de coercividade (conhecido como coeficiente β) dos ímãs híbridos. Além disso, o desempenho dos ímãs híbridos foi avaliado em motores DC, apresentando melhorias na capacidade energética de até 120% na substituição de um ímã de ferrite por um ímã com 75% de NdFeB e 25% de ferrite de estrôncio em massa. Esse tipo de substituição pode, por exemplo, diminuir o tamanho de dispositivos como esses motores feitos com ímãs de ferrite (Slusarek et al., 2002).

A densidade (ρ) é uma propriedade que exerce grande influência em ímãs híbridos aglomerados. Algumas variáveis envolvidas nesse processo são, por exemplo: a pressão de compactação, a temperatura de cura, a quantidade de resina, a quantidade dos diferentes componentes na mistura e o tamanho das partículas. Em 2004, Yamashita observou que a densidade de ímãs aglomerados

não aumenta necessariamente em função da diminuição dos tamanhos de partículas, mostrando que ambos, $BH_{Máx}$ e ρ decrescem em função do tamanho de partícula quando o tamanho de partícula é menor que 150 μm (Yamashita et al., 2004).

Em 2006 foi realizado, por Plusa e colaboradores, um estudo sobre interação dipolar entre componentes de ímãs híbridos. Nessa ocasião foram preparados ímãs com misturas de pós de NdFeB com aditivos de pós de ferro. A diminuição da remanência B_r e da coercividade H_{ci} em função do aumento da quantidade de ferro não foi simplesmente atribuída à uma simples regra de misturas, mas à existência de uma interação magnética entre os componentes. No caso, as partículas de ferro sofriam facilmente a rotação do vetor de magnetização sob altos campos reversos (típico de material magnético mole), contribuindo com o processo de desmagnetização nas partículas de NdFeB. Por outro lado, é necessário maior intensidade energética para dar início ao processo de desmagnetização em ímãs feitos com 100% de NdFeB (Plusa et al., 2006).

Resultados similares aos apresentados por Schneider, com diferenças atribuídas ao processo utilizado, foram obtidos posteriormente por Wang et al. (2006) e Zhenghe et al. (2007) para ímãs híbridos de NdFeB e ferrite de estrôncio, evidenciando o fato de que as propriedades térmicas (como coeficiente β) também são obtidas de forma intermediária para as misturas.

Aprimorando o trabalho apresentado em 2006, Plusa e colaboradores, apresentaram em 2008 um estudo realizado em ímãs híbridos de NdFeB com ferrite de estrôncio e NdFeB com Alnico mostrando que o principal mecanismo do processo de magnetização reversa nos ímãs com 100% de NdFeB e nos híbridos de NdFeB com ferrite de estrôncio é o ancoramento (pinning) das paredes de domínios nos contornos de grãos dos componentes de NdFeB. Para os ímãs híbridos de NdFeB com Alnico, além do ancoramento nas paredes de domínio dos grãos de NdFeB, a rotação do vetor de magnetização nos grãos de Alnico desempenha um papel importante no processo de magnetização reversa (Plusa et al., 2008).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental deste trabalho foi realizada nos Laboratórios de Materiais Magnéticos do Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), no Laboratório de Materiais Magnéticos e Cerâmicos (LMMC) e no Laboratório de Metrologia Elétrica (LME) do Centro de Metrologia Mecânica e Elétrica (CME) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT).

Os materiais utilizados foram:

- Ímã sinterizado comercial N42 (Brasil Magnets);
- Pó de NdFeB MQEP (*Magnequench*) comercial, produzido por *melt spinning* com partículas magnéticas impregnadas com resina epóxi;
- Pó de ferrite de estrôncio $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ anisotrópico (Ugimag).

O ímã utilizado como padrão de referência para comparação com os ímãs híbridos foi produzido com o pó MQEP (*Magnequench*).

4.1. Preparações dos ímãs

Ímãs aglomerados foram preparados com o uso do pó MQEP (*Magnequench*) para a definição de um padrão de referência. Os parâmetros sugeridos pelo fabricante foram inicialmente utilizados, sendo: densidade final de aproximadamente 6 g/cm^3 e temperatura de cura de 200°C . O procedimento final utilizado para preparação dos ímãs foi definido através de um estudo realizado com a finalidade de se determinar a pressão de compactação, o tempo, a temperatura e a atmosfera de cura, envolvidos na etapa de solidificação dos ímãs.

As amostras de ímãs híbridos avaliadas neste estudo foram preparadas a partir de misturas, realizadas em almofariz de ágata, com base em pó comercial isotrópico MQEP (*Magnequench*) com adições em porcentagem de massa feitas de pós de ferrite de estrôncio e de NdFeB reprocessado via HDDR, conforme esquema apresentado na Fig. 4.1.

FIGURA 4.1 – Porcentagens de aditivos (pós de ferrite de estrôncio ou de NdFeB reprocessado via HDDR) misturados à base MQEP.

O pó MQEP possuía tamanho médio de partícula de 100 μm . Os pós de ferrite de estrôncio utilizados nas misturas foram selecionados de três maneiras: sem peneiramento (da maneira como é fornecido) e separados em duas faixas por peneiramento, sendo -200# (partículas menores que 74 μm) e +200# (partículas maiores que 74 μm). Para os pós de NdFeB reprocessados, os tamanhos de partícula foram menores que 74 μm .

Foram preparados quatro corpos de prova para cada composição. As misturas foram realizadas sem compensação de resina para a quantidade de aditivo utilizado.

Na Fig. 4.2 é ilustrada esquematicamente a sequência de procedimentos para a preparação dos pós e obtenção dos ímãs híbridos.

FIGURA 4.2 – Diagrama esquemático mostrando as etapas de preparação dos ímãs híbridos.

4.2. Reprocessamento de ímãs por HDDR

Na Fig. 4.3 é ilustrado o fluxograma de reprocessamento por HDDR, realizado para os ímãs N42 de NdFeB comercial sinterizado da Brasil Magnets.

FIGURA 4.3 – Fluxograma do processo HDDR para reprocessamento de ímãs sinterizados.

Após a retirada da camada de níquel, o ímã N42 foi fragmentado em pedaços de aproximadamente 5 mm de diâmetro e levado ao forno para realização do reprocessamento via HDDR. Na Fig. 4.4 é ilustrada a variação de temperatura em razão do tempo e o momento em que o sistema foi submetido ao vácuo para a realização da recombinação.

FIGURA 4.4 – Esquema da variação de temperatura em função do tempo no processo HDDR.

Ao final do processo, a retorta do forno é resfriada com auxílio de uma serpentina com fluxo de água. O material foi retirado do tubo, moído em almofariz e peneirado em malha de 200 mesh ($\sim 74 \mu\text{m}$). Na Fig. 4.5 são ilustrados os componentes do sistema utilizado nos tratamentos HDDR desse trabalho.

FIGURA 4.5 – Sistema completo para realização do processo HDDR sendo: (1) Tubulação de hidrogênio, (2) Bomba de Vácuo Mecânica, (3) Controlador programável de temperatura e pressão, (4) Retorta ou tubo e (5) Forno resistivo.

4.3. Compactação e cura dos ímãs

Os ímãs foram compactados em forma cilíndrica com secção transversal de 1 cm^2 e altura de aproximadamente 6 mm. As compactações foram feitas sob temperatura ambiente, uniaxialmente e sem campo magnético de orientação em prensa EMIC DL 10000 com pressões entre 400 MPa e 900 MPa, de acordo com o esquema apresentado na Fig. 4.6.

FIGURA 4.6 – Esquema ilustrando a etapa de compactação para produção de ímãs.

Os ímãs compactados foram curados em forno tubular resistivo COMBUSTOL (4 kW) com controlador THERMA TH 9090 P e sistema de vácuo. O sistema completo para tratamentos térmicos é apresentado na Fig. 4.7.

FIGURA 4.7 – (1) Forno tubular resistivo, (2) controlador e (3) sistema de vácuo acoplado ao tubo.

Os tempos de cura variaram de 3, 5, 7 e 9 horas e as temperaturas utilizadas foram de 160 °C, 180 °C e 200 °C. Outro efeito observado nos tratamentos de cura foi o da influência da atmosfera oxidante no tubo do forno. Portanto, após verificar qual seria a temperatura e o tempo de cura mais adequados para a preparação dos ímãs aglomerados, foi também verificada a diferença entre curas feitas ao ar e sob vácuo. Para isso foi utilizado um sistema de vácuo mecânico, gerando pressões da ordem de $1,5 \times 10^{-2}$ mBar na parte interna do tubo.

4.4. Caracterização magnética dos ímãs

As propriedades magnéticas dos ímãs foram obtidas em magnetômetro de amostra vibrante e histeresígrafo a partir do valor médio de quatro leituras para cada composição.

4.4.1. Magnetometria de Amostra Vibrante – MAV

Os pós magnéticos foram caracterizados em Magnetômetro de Amostra Vibrante.

As amostras foram pesadas com massas de 10 mg a 20 mg, em balança analítica.

Antes de executar cada medição, foi necessário fazer o ajuste de calibração instantâneo do sistema utilizando um padrão de níquel. Este ajuste consiste em conciliar o valor de saturação magnética (J_s) apresentado pelo medidor MAV com o valor teórico declarado para o níquel. Para isso, utilizamos o padrão de níquel (agulhas com 1 mm² de seção transversal e 5 mm de comprimento), fornecido pelo *Laboratório de Magnetos da Universidade de Dayton*, identificado como INCO-XPM-1284, com pureza de 99,995%.

Os equipamentos utilizados nos ensaios de Magnetometria de Amostra Vibrante foram:

- Magnetômetro de Amostra Vibrante MAV GLOBALMAG, modelo MAV-IPT-01.
- Unidade de Vibração (freq. 90 Hz) GLOBALMAG.

- Gaussímetro com sensor hall MAGNETIC INSTRUMENTATION, modelo 7305.
- Power Supply 50 Amp. Precision Magnet Controller APPLIED MAGNETICS, modelo 50A120V-1.
- Eletroímã KJS, modelo 6H2-45.
- Software de aquisição de dados VSM GLOBALMAG.
- Balança Analítica METLER TOLEDO, modelo AB204-S.
- Porta amostra de acrílico.
- Sistema de refrigeração à água, desenvolvido pelo IPT.

Na Fig 4.8 são apresentadas as partes de geração e leituras de campos e induções magnéticas dos ensaios de Magnetometria de Amostra Vibrante.

FIGURA 4.8 – (1) Eletroímã, (2) Sensor Hall, (3) Bobinas sensoras e (4) unidade vibratória.

4.4.2. Histeresigrafia

Os ímãs foram caracterizados por Histeresigrafia. Os corpos de prova possuíam formato cilíndrico reto, com seção reta uniforme de 1 cm² e altura de 6 mm.

Os equipamentos utilizados nos ensaios de Histeresigrafia deste trabalho foram os seguintes:

- Integrador GLOBALMAG, modelo HG 500.
- Eletroímã KJS, modelo 6H2-45.
- Sistema de refrigeração à água, desenvolvido pelo IPT.
- Power Suply 50 Amp. Precision Magnet Controller APPLIED MAGNETICS, modelo 50A120V-1.
- Software de aquisição de dados HST GLOBALMAG.
- Micrômetro MITUTOYO, modelo IP65.

Na Fig. 4.9 é apresentado o sistema utilizado para os ensaios de Magnetometria de Amostra Vibrante e Histeresigrafia. Este conjunto de equipamentos pode ser configurado convenientemente ao ensaio a ser executado.

FIGURA 4.9 – Sistema completo e configurável para realizações de ensaios de Histeresigrafia e Magnetometria de Amostra Vibrante.

O sistema do Histeresígrafo também exige o ajuste de calibração instantânea com padrão de níquel. O padrão utilizado neste caso foi uma cápsula

de níquel com 11 mm de diâmetro por 6 mm de altura, fornecido pelo *Laboratório de Magnetos da Universidade de Dayton*, identificado como INCO-XPM-1284, com pureza de 99,995%.

As medidas foram feitas em campo máximo de 3 T, à temperatura ambiente, em ímãs previamente magnetizados em campo pulsado de aproximadamente 5,5 T.

Para realizar magnetizações em campo pulsado, foi utilizado um Banco de capacitores WALKER SCIENTIFIC, Modelo XHE 14000.

4.5. Caracterização Mecânica e Microestrutural dos ímãs

As amostras foram caracterizadas mecanicamente quanto aos valores de densidade geométrica (método preferencialmente escolhido ao método hidrostático devido à suscetibilidade a oxidação no material e à sua considerável porosidade) e limite de resistência à compressão ou LR.

A determinação da densidade geométrica foi feita a partir da simples razão entre massa e volume ($\rho = \frac{m}{V}$) das amostras e para as medições de dimensões e massas (quatro leituras para cada amostra), foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Micrômetro MITUTOYO, modelo IP65.
- Paquímetro MITUTOYO, modelo 500-197-20B.
- Balança Analítica METLER TOLEDO, modelo AB204-S.

Também foram realizadas, com uso de balança analítica, análises de variação de massa, entre ímãs verdes e curados, em razão dos tratamentos térmicos executados. A fórmula utilizada para esta avaliação foi:

$$\% \Delta m = \left(\frac{m_f - m_i}{m_i} \right) \times 100$$

Onde:

m_i massa inicial

m_f massa final

4.5.1. Ensaio de Limite de Resistência à Compressão (LR)

O ensaio de resistência à compressão, neste trabalho, consistiu em determinar a pressão máxima suportada pelo material antes de ser fraturado, desse modo é possível avaliar a resistência mecânica dos ímãs preparados e avaliar a influência da diminuição da quantidade de resina, de acordo com a porcentagem de aditivos nas composições.

Os limites de resistência à compressão foram obtidos a partir do valor médio de três leituras por composição em amostras cilíndricas com área de 1 cm² e altura de 6 mm. As medições foram realizadas em equipamento INSTRON 4400 com célula de carga com capacidade para 10 Toneladas (1000 MPa). As amostras foram fraturadas com o eixo em paralelo à força aplicada.

4.5.2. Caracterização microestrutural dos ímãs

As análises de Difratomia de Raios-X foram realizadas nos pós utilizados como matéria-prima para as preparações dos ímãs híbridos. A finalidade desses testes foi verificar as presenças das principais fases magnéticas de cada um dos constituintes ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ e $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). Os difratogramas foram obtidos com utilização de radiação $k\alpha$ em tubo de Co, em Difratomômetro de Raios-X SHIMADZU, modelo XRD – 6000.

As caracterizações microestruturais e micrografias foram obtidas por meio de microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) equipado com EDS (Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios-X). Estas análises foram realizadas com a finalidade de observar tamanhos de partículas, porosidades e homogeneidades nas estruturas dos ímãs, além de realizar mapeamentos e análises de EDS das composições. Os equipamentos utilizados para estas caracterizações foram:

- Microscópio Óptico NIKON, modelo Epiphot 200.
- Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL, modelo JSM 6300 acoplado a um EDS) – Sistema Noran.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Estudo do padrão

Na Fig. 5.1 é apresentado o aspecto geral, obtido por MEV, do pó MQEP antes de ser compactado em ímãs sólidos.

FIGURA 5.1 – Visão geral do pó MQEP obtida por MEV.

Na Fig. 5.2 é apresentado o mapeamento espectral da composição do pó MQEP, obtidos por EDS.

FIGURA 5.2 – Mapeamento espectral da composição do pó MQEP. Sendo: (a) aspecto normal do material, (b) distribuição de carbono (componente da resina), (c) distribuição de ferro e (d) distribuição de neodímio.

Na Fig. 5.3 são apresentadas análises de EDS realizadas em regiões distintas (1 e 2) do pó MQEP.

FIGURA 5.3 – Visão geral do pó MQEP com análises de EDS correspondentes às regiões 1 e 2.

Com base nas análises de EDS feitas do pó MQEP, foi possível observar as concentrações de neodímio e ferro (com exceção de boro, que não pode ser detectado por essa técnica). Além disso, foram detectadas concentrações de

carbono e oxigênio, indicando a presença da resina impregnada nas partículas do pó.

Na Fig. 5.4 é apresentado o padrão de difração de raios-X do pó MQEP.

FIGURA 5.4 – Difratoograma de raios X do pó MQEP.

A análise de difração de raios-X foi realizado para verificação da presença da fase ϕ (Nd₂Fe₁₄B). Essa fase foi identificada com base na comparação do difratograma obtido para o pó MQEP em comparação com o padrão da ficha 39-0473.

5.1.1. Compressibilidade

Na Fig. 5.5 é apresentada a curva de compressibilidade, correlacionando densidade geométrica em razão da pressão de compactação, determinada para o pó MQEP. As densidades geométricas foram medidas em amostras verdes.

FIGURA 5.5 – Curva de compressibilidade do material padrão MQEP (densidade geométrica em razão da pressão de compactação).

A Tabela 5.1 apresenta os valores detalhados das densidades obtidas nesta etapa.

TABELA 5.1 – Valores de densidades geométricas (ρ) obtidas de acordo com a pressão de compactação aplicada.

<u>Pressão (MPa)</u>	<u>ρ (g/cm³)</u> ($\pm 0,3\%$)
400	5,55
500	5,64
600	5,79
650	5,83
700	5,87
750	5,90
800	5,92
850	5,96
900	5,97

Com base na curva da Fig. 5.5, foi verificado que a taxa de aumento dos valores de densidade diminuiu a partir de 700 MPa e a maior densidade foi obtida nos ímãs compactados a 900 MPa. Entretanto, essa pressão de 900 MPa não foi selecionada para a sequência do trabalho porque exigia que a máquina e o molde fossem operados em seu limite de força.

Para evitar sobrecargas e desgaste excessivo nos instrumentos utilizados para compactação dos ímãs, foi aplicada a menor pressão de compactação possível, desde que fossem obtidos bons valores de densidade e resistência à compressão. Portanto, para a sequência do trabalho, foram selecionadas as pressões de 600 MPa e 700 MPa por apresentarem bons valores de densidade sem exigir carga máxima dos equipamentos de compactação.

As figuras 5.6 e 5.7 mostram as microestruturas, obtidas em microscópio óptico, dos ímãs compactados a 600 MPa e 700 MPa curados a 200°C por 9 horas ao ar.

FIGURA 5.6 – Superfície do ímã compactado à pressão de 600 MPa curado a 200°C por 9 horas ao ar.

FIGURA 5.7 – Superfície do ímã compactado à pressão de 700 MPa curado a 200°C por 9 horas ao ar.

Na Fig. 5.7 foi observado que o ímã compactado a 700 MPa apresenta melhor preenchimento (de partículas magnéticas) em relação ao ímã feito a 600 MPa (Fig. 5.6). Portanto, é esperado que esta condição apresente melhores propriedades mecânicas e magnéticas. Foi também verificado, em ambas as imagens, que as partículas sofrem diversas fraturas no processo de compactação. Inicialmente esse fato pode não representar problemas para as propriedades magnéticas dos ímãs, entretanto, durante o processo de cura, pode ocorrer maior oxidação nas partículas magnéticas considerando o aumento de sua superfície de contato, devido às fraturas, e a alta afinidade do neodímio com o oxigênio, diminuindo suas propriedades magnéticas (Périgo et al., 2012).

5.1.2. Tempo de Tratamento de Cura

Ímãs compactados nas pressões de 600 MPa e 700 MPa foram preparados com diferentes tempos de cura e com a temperatura fixada em 200°C.

Sabe-se que o ímã MQEP, sem tratamento de cura, apresenta maior densidade e melhores propriedades magnéticas, porém possui baixa resistência mecânica por não ter sido polimerizado adequadamente.

Na Fig. 5.8 são apresentadas as densidades obtidas em função do tempo de cura em atmosfera oxidante (ao ar).

FIGURA 5.8 – Variações de densidades geométricas de ímãs compactados à 600 MPa e 700 MPa em razão do tempo de cura a 200°C ao ar. Os pontos sem preenchimento correspondem a valores obtidos por extrapolação.

Na Tabela 5.2 são apresentados os valores de densidade geométrica determinados para os ímãs compactados a 600 MPa e 700 MPa.

TABELA 5.2 – Valores de densidade geométrica (ρ) em razão do tempo de cura.

Pressão de Compactação (MPa)	Tempo de cura (horas)	Densidade geométrica ρ (g/cm ³) ($\pm 0,2\%$)
600	0 (Verde)	5,79
700		5,89
600	3	5,72
700		5,80
600	5	5,74
700		5,86
600	7	5,73
700		5,81
600	9	5,73
700		5,81

A diminuição de densidade dos ímãs curados em comparação aos ímãs verdes pode ser atribuída a reações de expansão da resina impregnada nas partículas sob aquecimento. Dentre os ímãs curados, os melhores valores de densidade foram obtidos nas curas realizadas pelo tempo de cinco horas (tanto para ímãs compactados à 600 MPa, quanto para 700 MPa).

5.1.3. Limite de resistência à compressão (LR)

Na Fig. 5.9 é apresentada a variação do limite de resistência à compressão (LR) em função do tempo de cura a 200°C em atmosfera oxidant e (ao ar) para os ímãs compactados à 600 MPa e 700 MPa.

FIGURA 5.9 – Curva de limite de resistência a compressão (LR) em função do tempo de cura para ímãs compactados à 600 MPa e 700 MPa. Os pontos sem preenchimento correspondem a valores obtidos por extrapolação.

Com base na Fig. 5.8 e na 5.9, foi verificado que os comportamentos das curvas (de densidade geométrica e limite de resistência à compressão em razão do tempo de cura) são similares entre si, tanto para os ímãs compactados à 600 MPa quanto para os compactados à 700 MPa. Entretanto, os melhores resultados para essas duas características foram superiores nos ímãs compactados a 700 MPa curados por cinco horas. Portanto, essa condição foi utilizada na sequência do trabalho.

5.1.4. Variação da temperatura e da atmosfera de cura do ímã Padrão

Após a definição da pressão de compactação e tempo de cura a serem utilizados nas curas dos ímãs, foram avaliadas as influências de temperatura e atmosfera nas propriedades dos ímãs. Embora a temperatura de cura indicada pelo fabricante do pó MQEP seja de 190°C ou 200°C, outras temperaturas de cura foram avaliadas. Segundo a literatura consultada, foram obtidas boas propriedades mecânicas e magnéticas em estudo similar com curas feitas a 160°C (Zhang et al., 2009).

Sendo assim, ímãs foram compactados com 100% de pó MQEP à pressão de 700 MPa e curados por cinco horas ao ar e sob vácuo em temperaturas de 160°C, 180°C e 200°C.

Na Fig. 5.10 é mostrada a variação de densidade em razão da temperatura, para ímãs curados ao ar e sob vácuo.

FIGURA 5.10 – Variação da densidade em razão da temperatura de cura de ímãs 100% MQEP (ao ar e sob vácuo).

As curvas indicam que não há diferenças significativas entre curas feitas ao ar e sob vácuo, apesar da melhora da densidade com o aumento da temperatura de cura.

Na Fig. 5.11 são apresentadas as curvas de limites de resistência à compressão (LR) em razão da temperatura e atmosfera de cura.

FIGURA 5.11 – Variação da resistência à compressão em razão da temperatura de cura de ímãs 100% MQEP (ao ar e sob vácuo).

Na Tab. 5.3 são apresentados os valores de densidade geométrica e limites de resistência à compressão em razão da temperatura, para ímãs 100% MQEP curados ao ar e sob vácuo.

TABELA 5.3 – Densidade geométrica (ρ) e limite de resistência à compressão (LR) de ímãs 100% MQEP curados ao ar e sob vácuo.

Temperatura de cura (°C)	ρ (g/cm ³) ($\pm 0,2\%$)		LR (MPa) ($\pm 2\%$)	
	ar	vácuo	ar	vácuo
160	5,83	5,85	160,6	163,3
180	5,85	5,85	169,5	166,4
200	5,86	5,85	178,2	165,3

Foi observado que para ímãs curados ao ar, ocorreu uma melhora de aproximadamente 12% na resistência à compressão com o aumento da temperatura de cura (160° a 200°C). Também foi observado que os ímãs curados em temperatura de 200°C sob vácuo são aproximadamente 7% menos resistentes à compressão do que ímãs curados nesta mesma temperatura ao ar.

Na Tab. 5.4 são apresentadas as variações de densidades, massas e volumes após o tratamento de cura (de verde para curado) ao ar e sob vácuo.

Foi observado que essas variações são menores para os ímãs curados sob vácuo devido à menor interação com a atmosfera no tubo do forno.

TABELA 5.4 – Porcentagem de variações de: densidades; massas e volume em razão do tratamento de cura.

Temperatura de cura (°C)	$\Delta\rho$ (%)		Δm (%)		$\Delta Vol.$ (%)	
	ar	vácuo	ar	vácuo	ar	vácuo
160	-0,84	-0,66	0,20	0,03	1,06	0,70
180	-0,67	-0,47	0,15	0,01	0,82	0,48
200	-0,63	-0,75	0,18	0,01	0,81	0,76

Na Fig. 5.12 é mostrada a influência da atmosfera nos valores de $BH_{Máx}$ em função da temperatura de cura.

FIGURA 5.12 – Variação do $BH_{Máx}$ em razão da temperatura de cura ao ar e sob vácuo em ímãs 100% MQEP em comparação ao valor de $BH_{Máx}$ do ímã verde (linha tracejada em vermelho) .

O $BH_{Máx}$ diminui nos ímãs curados ao ar e aumenta nos ímãs curados sob vácuo com o aumento da temperatura de cura. Uma possível razão para esse fato é que a oxidação das partículas de NdFeB ocorre em diferentes proporções de acordo com a atmosfera de cura, ou seja, obviamente ocorrerá menor oxidação na cura feita sob vácuo. A oxidação dessas partículas piora as propriedades magnéticas dos ímãs de NdFeB (Périgo et al., 2012).

Na Fig. 5.13 são apresentadas as curvas de desmagnetização dos ímãs com 100% MQEP curados ao ar e sob vácuo, utilizados como padrão.

FIGURA 5.13 – Curvas de desmagnetização dos ímãs com 100% NdFeB MQEP curados ao ar e sob vácuo (padrão).

Na Tab. 5.5 são apresentados os valores de J_r , H_{ci} e $BH_{Máx}$ obtidos em razão da temperatura, para ímãs 100% MQEP curados ao ar e sob vácuo.

TABELA 5.5 – Propriedades magnéticas dos ímãs 100% MQEP curados ao ar e sob vácuo.

Temperatura de cura (°C)	J_r (mT) (± 2%)		H_{ci} (kA/m) (± 2%)		$BH_{Máx}$ (kJ/m³) (± 2%)	
	ar	vácuo	ar	vácuo	ar	vácuo
160	694	698	783,9	777,7	77,9	78,0
180	691	698	786,6	784,2	76,9	80,2
200	688	698	788,4	789,5	76,2	80,5

Não foram observadas variações significativas da remanência (J_r) dos ímãs 100% MQEP (Tabela 5.5) em função da temperatura e atmosfera de cura, com uma pequena diminuição entre ímãs curados ao ar e constante para os ímãs curados sob vácuo (698 mT).

A coercividade intrínseca (H_{ci}) aumentou em ambos os casos (ao ar e sob vácuo) com o aumento da temperatura de cura. A maior variação de H_{ci} em função da temperatura de cura ocorreu para os ímãs curados sob vácuo.

Com os resultados apresentados nas Tabelas 5.3 e 5.5 e nas Figuras 5.9, 5.11 e 5.12, obtidos para os ímãs compactados a 700 MPa e curados ao ar e sob vácuo, foi observado que o ímã verde apresenta o melhor $BH_{Máx}$ (82,9 kJ/m³), porém baixa resistência à compressão (LR), como mencionado anteriormente. Por outro lado, o ímã curado a 200°C por cinco horas ao ar, apresentou melhor LR, mas o pior $BH_{Máx}$ dentre os ímãs observados. Os ímãs curados sob vácuo apresentaram bons valores de densidade, LR e $BH_{Máx}$ sendo que o $BH_{Máx}$ obtido para a cura realizada a 200°C foi superior. Por isso, o tratamento térmico considerado mais eficiente foi a cura dos ímãs a 200°C por cinco horas sob vácuo.

Com base nos estudos sobre condições de cura, realizados com o pó MQEP, a pressão de compactação de 700 MPa e o tempo de cura de cinco horas à 200°C sob vácuo foram definidos como parâmetros para preparação dos ímãs híbridos.

5.2. Reprocessamento de ímã comercial via HDDR

O ímã N42, de NdFeB comercial sinterizado, foi reprocessado por HDDR para que a viabilidade de sua utilização como aditivo na fabricação de ímãs aglomerados híbridos de NdFeB fosse avaliada.

Durante o processo de HDDR do ímã N42, a hidrogenação ocorreu sob temperatura de aproximadamente 100°C, a desproporção ocorreu durante a segunda etapa de aquecimento, entre 100°C e 860°C. A amostra foi submetida a vácuo (aproximadamente $1,6 \cdot 10^{-2}$ mBar) imediatamente após o sistema atingir 860°C, de modo que ocorresse a dessorção do hidrogênio e a recombinação da liga em grãos finos, como observado em Fig. 5.14 e 5.15.

FIGURA 5.14 – Imagem obtida por MEV do pó de NdFeB reprocessado via HDDR.

FIGURA 5.15 – Imagem obtida por MEV do pó de NdFeB reprocessado via HDDR.

Na Fig 5.16 é apresentado o mapeamento espectral da composição do pó HDDR, obtidos por EDS. A análise mostra a distribuição de ferro e neodímio similar à distribuição do material MQEP, apresentada na Fig. 5.2, indicando a composição do material, a presença e a distribuição dos elementos formadores da fase ϕ ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) obtida após a etapa de recombinação no processo HDDR.

FIGURA 5.16 – Mapeamento (imagens espectrais) do pó HDDR. Sendo: (a) Aspecto normal do material, (b) distribuição de ferro e (c) distribuição de neodímio.

Na Fig. 5.17 são mostradas duas análises de EDS feitas em regiões diferentes do pó de NdFeB reprocessado via HDDR. Essas análises apresentam semelhança com as análises feitas para o pó MQEP (Fig. 5.3), além de mostrar similaridade nas composições entre as partículas obtidas.

FIGURA 5.17 – Visão geral do pó HDDR com análises de EDS correspondentes às regiões 1 e 2 do pó HDDR.

Na Fig. 5.18 é apresentado o padrão de difração obtido para o pó HDDR.

FIGURA 5.18 – Padrão de difração de raios-X do pó de NdFeB produzido por HDDR.

A análise de difração de raios-X foi realizado para verificação da presença da fase ϕ (Nd₂Fe₁₄B). Essa fase foi identificada com base na comparação do difratograma obtido para o pó HDDR em comparação com o padrão da ficha 39-0473.

5.2.1. Propriedades magnéticas dos ímãs reprocessados

Os ímãs comerciais de NdFeB sinterizados (N42) foram caracterizados antes e depois do reprocessamento.

Na Fig. 5.19 são apresentadas as curvas de segundo quadrante obtidas para o ímã N42 sinterizado (do modo como é fornecido), medido em histeresígrafo, e para o pó obtido após o reprocessamento deste ímã por HDDR, medido em MAV.

FIGURA 5.19 – Curvas de desmagnetização do ímã de NdFeB sinterizado (N42) e do mesmo material após reprocessamento via HDDR.

Na Tab. 5.6 são apresentados os valores de J_r , H_{ci} e $BH_{Máx}$ dos materiais, antes e depois do reprocessamento por HDDR.

TABELA 5.6 – Propriedades magnéticas dos materiais, antes e depois do reprocessamento por HDDR.

<u>Ímã de NdFeB</u>	J_r (T) ($\pm 2\%$)	H_{ci} (kA/m) ($\pm 2\%$)	$BH_{Máx}$ (kJ/m ³) ($\pm 2\%$)
N42 sinterizado	1,30	1076,5	323,0
N42 Reprocessado	0,57	738,6	45,8

5.3. Preparação dos pós de ferrite

Inicialmente, o pó de ferrite de estrôncio foi submetido à análise de difratometria de raios-X para que fosse verificada a presença da fase magnética $SrFe_{12}O_{19}$.

Na Fig. 5.20 é apresentado o padrão de difração obtido para o pó de ferrite de estrôncio.

FIGURA 5.20 – Padrão de difração de raios-X do pó de ferrite de estrôncio.

A fase SrFe₁₂O₁₉ foi identificada com base na comparação do difratograma obtido para o pó de ferrite em comparação com o padrão da ficha 33-1340.

5.3.1. Separação dos pós de ferrite

Os pós de ferrite passaram por um ensaio de peneiramento antes de sua aplicação nas misturas. A finalidade desse procedimento foi realizar a separação granulométrica desse material para que a avaliação das propriedades magnéticas dos ímãs híbridos preparados fosse feita também em razão da faixa granulométrica desses aditivos, além de suas quantidades adicionadas.

Na Fig. 5.21 são apresentadas as concentrações, em porcentagem de massa, dos pós de ferrite em razão da faixa granulométrica.

FIGURA 5.21 – Distribuição do pó de ferrite de estrôncio utilizado.

O pó foi dividido em duas faixas, sendo: +200 mesh ($>74\ \mu\text{m}$) e - 200 mesh ($<74\ \mu\text{m}$), em razão das grandes concentrações observadas em torno dessas faixas.

As aplicações dos pós de ferrite nas misturas realizadas durante a etapa de preparação dos ímãs híbridos foram feitas separadamente em três condições: sem peneiramento; peneirado e separado na faixa de -200 mesh e peneirado e separado na faixa de + 200 mesh.

Posteriormente foi verificado que o tamanho médio dessas partículas (aproximadamente $3\ \mu\text{m}$) era inferior à menor malha utilizada (400 mesh), indicando que o ensaio de peneiramento realizado apenas separou aglomerados do pó de ferrite. Entretanto, esses resultados foram mantidos e as aplicações foram realizadas, pois ainda assim apresentaram variações em função dessa separação, nas propriedades mecânicas e magnéticas dos ímãs híbridos.

Na Fig. 5.22 e na Fig. 5.23 são apresentadas regiões com concentrações de ferrite em microestruturas de ímãs híbridos.

FIGURA 5.22 – Região de concentração de ferrite na superfície do ímã com 25% de ferrite peneirado na faixa de -200#.

FIGURA 5.23 – Região de concentração de ferrite na superfície do ímã com 25% de ferrite peneirado na faixa de +200#.

5.4. Propriedades Magnéticas dos pós utilizados

Uma comparação entre as propriedades magnéticas dos pós utilizados para a obtenção dos ímãs híbridos é mostrada na Fig. 5.24, que apresenta as curvas de desmagnetização, obtidas por Magnetometria de Amostra Vibrante, dos pós puros de MQEP NdFeB, NdFeB reprocessado por HDDR e ferrite de estrôncio.

FIGURA 5.24 – Curvas de desmagnetização ($J \times H$) obtidas por Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV) para os pós iniciais: MQEP-NdFeB (material padrão), NdFeB reprocessado via HDDR e Ferrite de estrôncio.

As curvas obtidas mostram que o material MQEP apresenta as melhores propriedades magnéticas seguido do material reprocessado via HDDR. O pó magnético reprocessado, apesar de possuir J_r e H_{ci} relativamente similares aos do pó MQEP, é magneticamente inferior porque possui menor capacidade de retenção da magnetização em sua estrutura, o que pode ser visto comparando as curvas mostradas na Fig. 5.24. O pó reprocessado por HDDR apresenta um valor de $BH_{Máx}$ de $45,8 \text{ kJ/m}^3$, inferior ao valor apresentado pelo pó MQEP de $62,6 \text{ kJ/m}^3$ (medidos em MAV). Em seguida, com propriedades inferiores a esses dois pós, está o pó de ferrite de estrôncio com $BH_{Máx}$ de $6,3 \text{ kJ/m}^3$.

5.5. Preparação dos Ímãs híbridos

5.5.1. Propriedades Mecânicas e Magnéticas dos ímãs híbridos de NdFeB (MQEP) com ferrite de estrôncio sem peneiramento

Os primeiros ímãs híbridos a serem analisados foram os de NdFeB (MQEP) com adições de ferrite de estrôncio sem peneiramento. As curas foram feitas a 200°C por cinco horas ao ar e sob vácuo. O tratamento de cura ao ar também foi realizado para esta série de ímãs para que fosse avaliada a hipótese de que se a cura sob vácuo traz melhorias às propriedades magnéticas dos ímãs 100% MQEP, o mesmo aconteceria aos ímãs híbridos.

Na Fig. 5.25 são apresentadas as curvas de limites de resistência à compressão (LR) em razão da temperatura e atmosfera de cura.

FIGURA 5.25 – Variação da resistência à compressão em função da porcentagem de aditivo em massa dos ímãs híbridos contendo ferrite curados a 200°C ao ar e sob vácuo em comparação com os valores obtidos para os ímãs 100% MQEP curados nas mesmas condições.

A resistência à compressão diminuiu com o aumento do teor de ferrite. Isso ocorreu pela não compensação de resina nas misturas, indicando que, com o aumento da quantidade de ferrite no ímã híbrido, diminui-se a quantidade de pó MQEP e consequentemente de resina, enfraquecendo a estrutura do ímã. Além disso, observa-se que os ímãs curados ao ar apresentaram maior resistência à compressão, evidenciando que a resina adquire maior resistência se curada ao ar.

Na Tab. 5.7 são apresentados os valores de densidades e limites de resistência à compressão.

TABELA 5.7 – Densidade geométrica e resistência à compressão de ímãs híbridos de NdFeB com ferrite curados a 200°C ao ar e sob vácuo.

% de aditivo em massa	ρ (g/cm ³) ($\pm 0,2\%$)		LR (MPa) ($\pm 2\%$)	
	ar	vácuo	ar	vácuo
5%	5,76	5,76	157,3	144,0
10%	5,64	5,65	139,6	133,2
15%	5,54	5,52	128,3	122,9
20%	5,40	5,39	124,0	111,4
25%	5,28	5,26	110,6	106,5

Na Tab. 5.8 são apresentadas as porcentagens de variações de densidades, massas e volumes entre amostras verdes e curadas em razão da atmosfera de cura.

TABELA 5.8 – Porcentagem de variações de: densidades; massas e volumes em função do tratamento de cura entre amostras verdes e curadas.

% de aditivo em massa	$\Delta\rho$ (%)		$\Delta m.$ (%)		$\Delta Vol.$ (%)	
	ar	vácuo	ar	vácuo	ar	vácuo
5%	-0,53	-0,52	0,14	-0,01	0,67	0,52
10%	-0,59	-0,66	0,13	-0,05	0,72	0,62
15%	-0,64	-0,67	0,09	-0,02	0,73	0,66
20%	-0,58	-0,67	0,04	-0,03	0,62	0,64
25%	-0,55	-0,55	0,01	-0,04	0,56	0,51

As densidades dos ímãs híbridos não apresentaram diferenças significativas com a variação da atmosfera. Entretanto, como a densidade do ferrite é menor que a densidade do NdFeB, ocorreu a diminuição das densidades dos ímãs de acordo com o aumento da porcentagem de ferrite nas misturas.

A variação volumétrica dos ímãs curados sob vácuo é menor que a dos curados ao ar. Esse resultado é importante porque pode garantir melhor precisão dimensional no processo de fabricação de ímãs.

Na Fig. 5.26 é mostrada a influência da atmosfera nos valores de $BH_{Máx}$ em função da temperatura de cura.

FIGURA 5.26 – Variação do $BH_{Máx}$ em função da percentagem de aditivo em massa dos ímãs híbridos contendo ferrite curados a 200°C ao ar e sob vácuo em comparação com os valores obtidos para os ímãs 100% MQEP curados nas mesmas condições.

Na Tab. 5.9 são apresentados os valores de J_r , H_{ci} e $BH_{Máx}$ dos ímãs híbridos de ferrite não peneirado em razão do teor de aditivo e da atmosfera de cura.

TABELA 5.9 – Propriedades magnéticas dos ímãs híbridos contendo ferrite não peneirado curados a 200°C ao ar e sob vácuo.

% de aditivo em massa	J_r (mT) ($\pm 2\%$)		H_{ci} (kA/m) ($\pm 2\%$)		$BH_{Máx}$ (kJ/m³) ($\pm 2\%$)	
	ar	vácuo	ar	vácuo	ar	vácuo
5%	661	670	780,7	776,4	69,0	73,2
10%	633	642	777,2	771,4	63,6	65,4
15%	598	609	770,9	765,9	56,1	58,4
20%	565	574	760,6	759,2	49,4	51,1
25%	542	530	750,9	745,6	45,1	43,8

Foi verificado que para as mesmas condições de cura (atmosfera), J_r , H_{ci} e $BH_{Máx}$ diminuem com o aumento do teor de ferrite nas misturas (Silva, 2012; Rodrigues, 2012). Para todas as porcentagens de adições de ferrite, os valores de H_{ci} das amostras curadas ao ar foram superiores aos das amostras curadas sob vácuo. Por outro lado, o efeito contrário ocorreu para os valores de J_r , em que as amostras curadas sob vácuo foram superiores.

Com exceção dos ímãs com 25% de ferrite, os ímãs híbridos curados sob vácuo apresentaram uma sensível melhora em $BH_{Máx}$ em comparação com os ímãs curados ao ar (Figura 5.26). Observa-se também que o híbrido com 5% de ferrite curado sob vácuo, possui $BH_{Máx}$ 6% superior em relação ao mesmo híbrido curado ao ar, e 4% inferior em relação ao ímã 100% MQEP curado ao ar.

5.5.2. Propriedades mecânicas dos ímãs híbridos de NdFeB (MQEP) com ferrite de estrôncio peneirado e NdFeB reprocessado via HDDR

As próximas séries de ímãs híbridos foram feitas com adições de pós de ferrite peneirado (-200# e +200#) e NdFeB reprocessado via HDDR. Todos os ímãs dessas séries foram curados somente na condição de 200°C por cinco horas sob vácuo mecânico, pois foi observado que o efeito da atmosfera de cura (sob vácuo) também é positivo nas propriedades magnéticas dos ímãs híbridos. Além disso, não foi possível fazer a cura ao ar nos ímãs híbridos de MQEP com pó reprocessado via HDDR porque esse tipo de pó entra em combustão se submetido à temperatura acima de 150°C em atmosfera normal.

As microestruturas desses ímãs são apresentadas no Apêndice A. Podem ser observadas as distribuições dos aditivos nas bases de MQEP. Os ímãs híbridos feitos com adições do pó de ferrite <74µm apresentaram menor porosidade em comparação aos híbridos feitos com adições do pó de ferrite >74µm.

Na Figura 5.27 são apresentadas as densidades de todas as séries de ímãs híbridos preparados. Sendo: NdFeB MQEP com ferrite de estrôncio sem peneiramento curados ao ar e sob vácuo; NdFeB MQEP com ferrite de estrôncio +200# (>74µm), NdFeB MQEP com ferrite de estrôncio -200# (<74µm) e NdFeB MQEP com NdFeB reprocessado via HDDR curados sob vácuo.

FIGURA 5.27 – Densidades dos ímãs híbridos curados em função da variação de aditivo em porcentagem de massa.

Na Fig. 5.28 são apresentadas comparações de limite de resistência à compressão (LR) entre todas as séries de ímãs híbridos.

FIGURA 5.28 – Variação da resistência à compressão em função das porcentagens de aditivos nos ímãs híbridos.

Foi observado que o LR diminui em todos os ímãs devido à diminuição de resina na medida em que crescem as porcentagens de aditivos nas misturas.

Nas Tabelas a seguir (Tab. 5.10, 5.11 e 5.12) são apresentadas as propriedades mecânicas das séries de ímãs híbridos preparados com pós de ferrite peneirado e NdFeB reprocessado via HDDR.

TABELA 5.10 – Densidade geométrica, resistência à compressão e porcentagens de variações de densidade (ρ), massa e volume de ímãs híbridos de NdFeB com ferrite peneirado (-200#), curados a 200°C sob vácuo.

% de aditivo em massa	ρ (g/cm ³) ($\pm 0,2\%$)	LR (MPa) ($\pm 2\%$)	$\Delta\rho$ (%)	Δm (%)	$\Delta Vol.$ (%)
5% Ferrite -200#	5,74	136,8	-0,47	0,01	0,48
10% Ferrite -200#	5,64	125,8	-0,65	0,01	0,66
15% Ferrite -200#	5,50	113,4	-0,85	-0,01	0,85
20% Ferrite -200#	5,36	97,8	-0,88	-0,03	0,86
25% Ferrite -200#	5,24	93,1	-0,82	-0,04	0,79

TABELA 5.11 – Densidade geométrica, resistência à compressão e porcentagens de variações de densidade (ρ), massa e volume de ímãs híbridos de NdFeB com ferrite peneirado (+200#), curados a 200°C sob vácuo.

% de aditivo em massa	ρ (g/cm ³) ($\pm 0,2\%$)	LR (MPa) ($\pm 2\%$)	$\Delta\rho$ (%)	Δm (%)	$\Delta Vol.$ (%)
5% Ferrite +200#	5,68	147,5	-0,46	0,16	0,62
10% Ferrite +200#	5,54	133,6	-0,49	0,01	0,50
15% Ferrite +200#	5,40	121,0	-0,64	0,01	0,66
20% Ferrite +200#	5,26	109,6	-0,47	0,01	0,47
25% Ferrite +200#	5,12	98,7	-0,39	0,01	0,40

TABELA 5.12 – Densidade geométrica, resistência à compressão e porcentagens de variações de densidade (ρ), massa e volume de ímãs híbridos de NdFeB com NdFeB reprocessado via HDDR, curados a 200°C sob vácuo.

% de aditivo em massa	ρ (g/cm ³) ($\pm 0,2\%$)	LR (MPa) ($\pm 2\%$)	$\Delta\rho$ (%)	Δm (%)	$\Delta Vol.$ (%)
5% HDDR	5,83	150,2	-0,53	0,11	0,64
10% HDDR	5,82	142,0	-0,63	0,20	0,83
15% HDDR	5,82	136,4	-0,50	-0,04	0,46
20% HDDR	5,80	128,6	-0,72	0,09	0,81
25% HDDR	5,80	128,8	-0,65	-0,13	0,52

As densidades obtidas para os ímãs híbridos de MQEP com ferrites diminuíram com o aumento das quantidades de ferrite, que possuem densidade inferior à densidade do padrão. Por outro lado, as densidades dos híbridos de NdFeB reprocessado mantiveram um valor praticamente constante, mesmo com aumento de aditivos nas misturas, pois possuem densidades semelhantes.

5.5.3. Propriedades magnéticas dos ímãs híbridos de NdFeB (MQEP) com ferrite de estrôncio peneirado e NdFeB reprocessado via HDDR

As Figuras abaixo (Fig. 5.29 – 5.33) apresentam separadamente as curvas de desmagnetizações de todas as séries de ímãs híbridos (com 5%, 15% e 25% de aditivos) em comparação à curva de desmagnetização do ímã padrão curado sob vácuo.

FIGURA 5.29 – Curvas de desmagnetização dos ímãs híbridos de NdFeB MQEP com aditivos de ferrite de estrôncio na faixa de -200#, curados sob vácuo, em comparação ao ímã padrão (100% MQEP sob vácuo).

FIGURA 5.30 – Curvas de desmagnetização dos ímãs híbridos de NdFeB MQEP com aditivos de ferrite de estrôncio na faixa de +200#, curados sob vácuo, em comparação ao ímã padrão (100% MQEP sob vácuo).

FIGURA 5.31 – Curvas de desmagnetização dos ímãs híbridos de NdFeB MQEP com aditivos de ferrite de estrôncio sem peneiramento, curados ao ar, em comparação ao ímã padrão (100% MQEP sob vácuo).

FIGURA 5.32 – Curvas de desmagnetização dos ímãs híbridos de NdFeB MQEP com aditivos de ferrite de estrôncio sem peneiramento, curados sob vácuo, em comparação ao ímã padrão (100% MQEP sob vácuo).

FIGURA 5.33 – Curvas de desmagnetização dos ímãs híbridos de NdFeB MQEP com aditivos de NdFeB reprocessado via HDDR, curados sob vácuo, em comparação ao ímã padrão (100% MQEP sob vácuo).

As variações das propriedades magnéticas J_r (T), $BH_{Máx}$ (kJ/m³) e H_{ci} (kA/m) obtidas para os ímãs híbridos em função da quantidade de aditivo são apresentadas em Fig. 5.34, 5.35 e 5.36, respectivamente.

FIGURA 5.34 – Valores de remanência J_r obtidos para os ímãs híbridos. Medições realizadas em Histeresígrafo KJS.

FIGURA 5.35 – Valores de produto de energia máximo $BH_{Máx}$ obtidos para os ímãs híbridos. Medições realizadas em Histeresígrafo KJS.

FIGURA 5.36 – Valores de coercividade intrínseca H_{ci} obtidos para os ímãs híbridos. Medições realizadas em Histeresígrafo KJS.

Nas Tabelas a seguir (Tab. 5.13, 5.14 e 5.15) são apresentados os valores das propriedades magnéticas, J_r , H_{ci} e $BH_{Máx}$, e densidades dos ímãs híbridos.

TABELA 5.13 – Propriedades magnéticas e densidades dos padrões (NdFeB MQEP curados ao ar e sob vácuo) e dos ímãs híbridos de NdFeB com ferrite peneirado (-200#) curados a 200°C por 5 horas sob vácuo.

% massa aditivos	J_r (mT) ($\pm 2\%$)	H_{ci} (kA/m) ($\pm 2\%$)	$BH_{Máx}$ (kJ/m ³) ($\pm 2\%$)	ρ (g/cm ³) ($\pm 0,2\%$)
Padrão (vácuo)	698	789,5	80,5	5,85
Padrão (ar)	688	788,4	76,2	5,86
5% Ferrite -200#	665	779,7	71,9	5,74
10% Ferrite -200#	637	772,1	65,0	5,64
15% Ferrite -200#	603	765,0	57,0	5,50
20% Ferrite -200#	570	754,8	51,0	5,36
25% Ferrite -200#	534	740,9	44,4	5,24

TABELA 5.14 – Propriedades magnéticas e densidades dos padrões (NdFeB MQEP curados ao ar e sob vácuo) e dos ímãs híbridos de NdFeB com ferrite peneirado (+200#) curados a 200°C por 5 horas sob vácuo.

% massa aditivos	J_r (mT) ($\pm 2\%$)	H_{ci} (kA/m) ($\pm 2\%$)	$BH_{Máx}$ (kJ/m ³) ($\pm 2\%$)	ρ (g/cm ³) ($\pm 0,2\%$)
Padrão (vácuo)	698	789,5	80,5	5,85
Padrão (ar)	688	788,4	76,2	5,86
5% Ferrite +200#	661	774,7	70,5	5,68
10% Ferrite +200#	620	766,3	62,0	5,54
15% Ferrite +200#	586	756,4	54,4	5,40
20% Ferrite +200#	553	743,1	48,2	5,26
25% Ferrite +200#	517	729,4	41,4	5,12

TABELA 5.15 – Propriedades magnéticas e densidades dos padrões (NdFeB MQEP curados ao ar e sob vácuo) e dos ímãs híbridos de NdFeB com NdFeB reprocessado via HDDR curados a 200°C por 5 horas sob vácuo.

% massa aditivos	J_r (mT) ($\pm 2\%$)	H_{ci} (kA/m) ($\pm 2\%$)	$BH_{Máx}$ (kJ/m ³) ($\pm 2\%$)	ρ (g/cm ³) ($\pm 0,2\%$)
Padrão (vácuo)	698	789,5	80,5	5,85
Padrão (ar)	688	788,4	76,2	5,86
5% HDDR	694	777,5	78,3	5,83
10% HDDR	681	771,5	75,0	5,82
15% HDDR	674	765,4	71,9	5,82
20% HDDR	661	761,5	69,0	5,80
25% HDDR	656	754,7	67,4	5,80

Os comportamentos magnéticos assumiram uma tendência praticamente linear em razão da quantidade de aditivos. Comportamentos similares foram observados em trabalhos anteriores (Sharma et al., 2008).

Com base nos resultados apresentados em Fig. 5.34 e 5.5 foi observado que ocorreu um aprimoramento de J_r e $BH_{Máx}$ para a amostra preparada com 5% de pó HDDR, apresentando valores superiores em relação às mesmas propriedades do ímã padrão curado ao ar.

De acordo com o aumento de aditivos nas misturas, foi observado que ocorreu a diminuição do aglomerante, acarretando em um isolamento entre partículas cada vez menor. Portanto, a diminuição do H_{ci} em razão do aumento de aditivos pode ser atribuída não só à crescente concentração de material com propriedades magnéticas inferiores, como também ao pior isolamento entre as partículas magnéticas.

6. CONCLUSÕES

Os ímãs curados ao ar apresentaram maiores limites de resistência à compressão (LR) provavelmente devido ao melhor desempenho da resina quando curada nessa condição.

Os ímãs curados sob vácuo apresentaram bons valores de densidade, LR e $BH_{Máx}$, comparados aos ímãs curados ao ar.

Os ímãs curados a 200°C, por cinco horas sob vácuo, apresentaram melhores propriedades magnéticas, provavelmente devido à menor oxidação das partículas magnéticas durante a cura.

A utilização do ciclo HDDR para reprocessamento de ímãs comerciais sinterizados de NdFeB é uma alternativa viável para a obtenção de pós com boas propriedades magnéticas.

A resistência à compressão dos ímãs híbridos diminuiu com o aumento do teor de aditivos pela não compensação de resina nas misturas.

Ímãs híbridos apresentam propriedades magnéticas intermediárias e podem substituir ímãs convencionais em diversas aplicações.

Dentre os ímãs híbridos de MQEP com ferrite, os maiores $BH_{Máx}$ foram obtidos para os ímãs com ferrite sem peneiramento curados sob vácuo.

Os ímãs híbridos de MQEP com pó reprocessado por HDDR apresentaram melhor desempenho magnético que os ímãs híbridos de MQEP com pós de ferrite de estrôncio.

Considerando a redução nos custos na fabricação de ímãs aglomerados de NdFeB, a preparação de ímãs híbridos de NdFeB com ferrite ou com NdFeB reprocessado é uma boa alternativa.

Apêndice A. Micrografias dos ímãs híbridos

FIGURA A.1 – Micrografia do ímã híbrido de MQEP com 5% de ferrite de estrôncio (<74µm). Aumento de 90x.

FIGURA A.2 – Micrografia do ímã híbrido de MQEP com 5% de ferrite de estrôncio (<74µm). Região de contorno. Aumento de 2000x

FIGURA A.3 – Micrografia do ímã híbrido de MQEP com 5% de ferrite de estrôncio (>74µm). Aumento de 90x.

FIGURA A.4 – Micrografia do ímã híbrido de MQEP com 5% de ferrite de estrôncio (>74µm). Aumento de 450x.

FIGURA A.5 – Micrografia do ímã híbrido de MQEP com 15% de ferrite de estrôncio (<74µm). Aumento de 90x.

FIGURA A.6 – Micrografia do ímã híbrido de MQEP com 15% de ferrite de estrôncio (<74µm). Aumento de 200x.

FIGURA A.7 – Micrografia do ímã híbrido de MQEP com 15% de ferrite de estrôncio (>74µm). Aumento de 90x.

FIGURA A.8 – Micrografia do ímã híbrido de MQEP com 15% de ferrite de estrôncio (>74µm). Aumento de 200x.

FIGURA A.9 – Micrografia do ímã híbrido de MQEP com 20% de ferrite de estrôncio ($<74\mu\text{m}$). Aumento de 90x.

FIGURA A.10 – Micrografia do ímã híbrido de MQEP com 20% de ferrite de estrôncio ($<74\mu\text{m}$). Aumento de 200x.

FIGURA A.11 – Micrografia do ímã híbrido de MQEP com 20% de ferrite de estrôncio ($>74\mu\text{m}$). Aumento de 90x.

FIGURA A.12 – Micrografia do ímã híbrido de MQEP com 20% de ferrite de estrôncio ($>74\mu\text{m}$). Aumento de 200x.

FIGURA A.13 – Micrografia do ímã híbrido de MQEP com 25% de ferrite de estrôncio (<74µm). Aumento de 90x.

FIGURA A.14 – Micrografia do ímã híbrido de MQEP com 25% de ferrite de estrôncio (<74µm). Aumento de 200x.

FIGURA A.15 – Micrografia do ímã híbrido de MQEP com 25% de ferrite de estrôncio (>74µm). Aumento de 90x.

FIGURA A.16 – Micrografia do ímã híbrido de MQEP com 25% de ferrite de estrôncio (>74µm). Aumento de 200x.

FIGURA A.17 – Micrografia do ímã híbrido de MQEP com 5% de NdFeB reprocessado por HDDR. Aumento de 90x.

FIGURA A.18 – Micrografia do ímã híbrido de MQEP com 5% de NdFeB reprocessado por HDDR. Região de contorno. Aumento de 450x.

FIGURA A.19 – Micrografia do ímã híbrido de MQEP com 10% de NdFeB reprocessado por HDDR. Aumento de 90x.

FIGURA A.20 – Micrografia do ímã híbrido de MQEP com 10% de NdFeB reprocessado por HDDR. Aumento de 450x.

FIGURA A.21 – Micrografia do ímã híbrido de MQEP com 15% de NdFeB reprocessado por HDDR. Aumento de 90x.

FIGURA A.22 – Micrografia do ímã híbrido de MQEP com 15% de NdFeB reprocessado por HDDR. Aumento de 450x.

FIGURA A.23 – Micrografia do ímã híbrido de MQEP com 20% de NdFeB reprocessado por HDDR. Aumento de 90x.

FIGURA A.24 – Micrografia do ímã híbrido de MQEP com 20% de NdFeB reprocessado por HDDR. Aumento de 450x.

FIGURA A.25 – Micrografia do ímã híbrido de MQEP com 25% de NdFeB reprocessado por HDDR. Aumento de 90x.

FIGURA A.26 – Micrografia do ímã híbrido de MQEP com 25% de NdFeB reprocessado por HDDR. Aumento de 450x.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, E.N.C. The early history of the permanent magnet. *Endeavour*, v.17, n.65, p.1-9, 1958.

BROWN, D. N.; CHEN, Z.; GUSCHL, P.; CAMPBELL, P. Developments with melt spun RE-Fe-B powder for bonded magnets, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 303, p. e371-e374, 2006.

BUENO-BÁQUES, D.; PADRÓN HERNANDEZ, E.; MATUTES-AQUINO, J.; REZENDE, S.M.; CORNEJO, D.R. Study of magnetization reversal in hybrid magnets. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 369, p. 158-161, 2004.

CROAT, J.J., HERBST, J.F., LEE, R.W, PINKETON, F.E. Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: a new class of high performance permanent magnets, *Journal of Applied Physics*, v. 55, n.6, p. 2078-2080, 1984.

CROAT, J.J. Current status and future outlook for bonded neodymium permanent magnets (invited). *Journal of Applied Physics*, v. 81, n. 8, p. 4804-4809, 1997.

CULLITY, B.D.; GRAHAM, C.D. *Introduction to Magnetic Materials*, Second Edition, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2009.

DOSER, M.; RIBITCH. Bonded anisotropic Nd-Fe-B magnets from rapidly solidified powders. *Journal of Applied Physics*, v.69, n.8, p.5835-5837, 1991.

FARIA, R.N.; DAVIES, B.E.; BROWN, D.N., HARRIS, J.R. Microstructural and magnetic studies of cast and annealed Nd and PrFeCoBZr alloys and HDDR materials. *Journal of Alloys and Compounds*, v.296, p.223-228, 2000.

FARIA, R. N.; LIMA, L.F.C.P. *Introdução ao Magnetismo dos Materiais*. São Paulo, S.P.: Livraria da Física, 2005.

GUTFLEISCH, O. Controlling the properties of high energy density permanent magnetic materials by different processing routes. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v.33, p.R157-R172, 2000.

HARRIS, R.; WILLIAMS, A.J. Rare earth magnets. *Materials World*, v.7, n.8, p.478-481, 1999.

HOPSTOCK, D.M. Current status of thermoplastic and elastomer bonded neodymium-iron-boron magnets. In: 9th INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, p. 667-674, august 31 - september 2, 1987, Bad Soden, FRG.

http://www.ifam-dd.fraunhofer.de/en/Sintered_and_composite_materials/Nanostrukturierte_Werkstoffe.html (acessado em 17/11/2012)

JANASI, S.R.; SILVA, B.F.A.; RODRIGUES, D.; LANDGRAF, F.J.G.; TAKIISHI, H.; CAMPOS, M.F. Obtenção de pós de NdFeB por HDDR a partir de ímãs sinterizados. In: 19^o CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS – CBECiMat, p. 6261-6268, novembro 21-25, 2010, Campos do Jordão, SP.

KIM, A.S.; KIM, D.H.; NAMKUNG, S.; JANG, T.S.; LEE, D.H.; KWON, H.W.; HWANG, D.H. Development of high coercivity powder from the NdFeB sintered magnet scrap, *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 40, n. 4, p. 2877-2879, 2004.

MA, B.M.; HERCHENROEDER, J.W.; SMITH, B.; SUDA, M.; BROWN, D.N.; CHEN, Z. Recent development in bonded NdFeB magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.239, p. 418-423, 2002.

MACHIDA, K.; MASUDA, M.; SUZUKI, S.; ITOH, M.; HORIKAWA, T. Effective Recovery of Nd–Fe–B Sintered Magnet Scrap Powders as Isotropic Bonded Magnets. *Chemistry Letters* v.32, n.7, p. 628-629, 2003.

McGUINNESS, P.J.; SHORT, C.L.; HARRIS, I.R. Anisotropic HDDR epoxy bonded from NdFeBZr. *IEEE Transactions on Magnetics*, v.28, n.5, p.2160-2162, 1992.

MENDES, T. *Estudo microestrutural e propriedades magnéticas em ímãs permanentes sinterizados à base de PrFeCoBNb com adições de elementos de liga*. 2011. Tese (Doutorado) – IPEN, São Paulo.

MORIMOTO, K.; IGARASHI, K.; KATO, K.; NAKAYAMA, R.; YAGI, M. Anisotropic HDDR-treated Nd-Fe-B alloy flakes for mechanically oriented composite magnets. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 393, p. 311-315, 2005.

ORMEROD, J.; CONSTANTINIDES, S. Bonded permanent magnets: Current status and future opportunities (invited). *Journal of Applied Physics*, v. 81, n. 8, p. 4816-4820, 1997.

PERIGO, E.A.; CAMPOS, M.F.; FARIA, R.N.; LANDGRAF, F.J.G. The effects of the pressing step on the microstructure and aging of NdFeB bonded magnets. *Powder Technology, Elsevier*, 2012.

PERIGO, E.A.; SILVA, S.C.; MARTIN, R.V.; TAKIISHI, H.; LANDGRAF, F.J.G. Properties of hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination NdFeB powders prepared from recycled sintered magnets. *Journal of Applied Physics*, v. 111, n. 07A725, p. 1-3, 2012.

PFEIFFER, J.; EBELING, R.; EVRENS, W. Plastic-bonded permanent magnets. **Advanced Ceramics, pmi**, v. 24, n. 3, p.180-185, 1992.

PLUSA, D.; DOSPIAL, M.; SLUSAREK, B.; MYDLARZ, T. Magnetization reversal mechanisms in hybrid resin-bonded Nd-Fe-B magnets. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 306, 302-308, 2006.

PLUSA, D.; DOSPIAL, M.; SLUSAREK, B.; KOTLARCZYK, U.; MYDLARZ, T. On the magnetic properties of bonded magnets made from a mixture of Nd(Fe,Co)B and strontium ferrite or alnico powder. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 18, p. 541-544, 2008.

RODRIGUES, D.; SILVA, B. F. A.; JANASI, S. R.; de CAMPOS, M. F. Rare-earth bonded hybrid magnets produced with the addition of strontium ferrite powders, In: EURO PM CONGRESS & EXHIBITION, Basel, 2012. **Proceedings...EPMA**, in press.

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. 55, p. 2083-2087, 1994.

SCHNEIDER, J.; KNEHANS-SCHMIDT, R. Bonded Hybrid magnets. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 157, p. 27-28, 1996.

SHARMA, P.; HSU, J.; VERMA, A. Implementing mixture design to predict magnetic properties oh hybrid-bonded magnets. **IEEE Transactions on Magnetics**, v.44, n.11, p.4262-4265, 2008.

SILVA, B.F.A.; JANASI, S.R.; SANTOS, P.B.; RODRIGUES, D.; TAKIISHI, H. Use of strontium ferrite powders in the production of hybrid rare-earth bonded magnets. In: EIGHT INTERNATIONAL LATIN-AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY, novembro 6-9, 2011, Florianópolis, SC, Brasil. Submetido para publicação.

SILVA, S.C. **Estudo da influência da temperatura nas propriedades magnéticas e na microestrutura nos ímãs permanentes à base de Pr-Fe-B-Nb-Co obtidos com Hidrogênio**. 2007. Dissertação (Mestrado) – IPEN, São Paulo.

SLUSAREK, B.; DUDZIKOWSKI, I. Application of permanent magnets from NdFeB powder and from mixtures of powders in DC motors. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 239, p. 597-599, 2002.

SUGIMOTO, S. Current status and recent topics of rare-earth permanent magnets. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 44, n. 064001, p. 1-11, 2011.

TAKESHITA, T.; NAKAYAMA, R. Magnetic properties and microstructure of the NdFeB magnetic powder produced by hydrogen treatment. **Journal of Applied Physics**, v. 70, n.7, p.3770-3774, 1991.

TAKIISHI, H. ***Estudo da microestrutura e propriedades de ligas magnéticas e ímãs permanentes de Terras Raras – Metais de Transição – Boro processados com hidrogênio***. 2001. Tese (Doutorado) – IPEN, São Paulo.

WANG, X.F.; LEE D.; JIANG, Z.L. Magnetic properties of hybrid polymer bonded Nd-Fe-B/ferrite magnets. ***Journal of Applied Physics***, v. 99, n. 08B513, p.1-3, 2006.

WILLIAMS, A.J.; GUTFLEISCH, O.; HARRIS, I.R. S-HDDR induced cavitation in NdFeB. ***Journal of Alloys and Compounds***, v.232, p.L22-L26, 1996.

YAMASHITA, F.; WATANABE, A.; TSUTSUMI, S.; FUKUNAGA, H.; Highly dense rare-earth hybrid bonded-magnet consolidated under heat and transverse field configuration. ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, v.272-276, p.e1965-1866, 2004.

YAN, G.; MCGUINNESS, P.J.; FARR, J.P.G.; HARRIS, I.R. Environmental degradation of NdFeB magnets. ***Journal of Alloys and Compounds***, v.478, n.1-2, p.188-192, 2009.

YANG, L. Development of NdFeB Magnet Industry In New Century. In: 19th INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, Beijing, 1-11, 2006.

ZAKOTNIK, Z., HARRIS, I.R., WILLIAMS, A.J. Possible methods of recycling NdFeB-type sintered magnets using HD/degassing process, ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 450, p. 525-531, 2008.

ZHENGHE, H.; SHANDONG, L.; ZHIDA, H.; DUNHUI, W.; WEI, Z.; BENXI, G.; UM, L.; JIANRONG, Z.; YOUWEI, D. Magnetic properties and intergranular action in bonded hybrid magnets. ***Journal of Rare Earths***, v. 25, p. 336-340, 2007.