



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Influência do disprósio nas propriedades magnéticas dos ímãs permanentes
à base de NdFeB obtidos por HD**

MARCELA ENAILE DE MELO FARIA

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

**Orientador:
Prof. Dr. Luis Gallego Martinez**

**São Paulo
2023**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Influência do disprósio nas propriedades magnéticas dos imãs
permanentes à base de NdFeB obtidos por HD

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

MARCELA ENAILE DE MELO FARIA

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

Orientador:
Prof. Dr. Luis Gallego Martinez

São Paulo

2023

Fonte de Financiamento: CAPES

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

DE MELO FARIA, M. E. ***Influência do disprósio nas propriedades magnéticas dos ímãs permanentes à base de NdFeB obtidos por HD.*** 2023. 80 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

de Melo Faria, Marcela Enaile
Influência do disprósio nas propriedades magnéticas dos ímãs permanentes à base de NdFeB obtidos por HD / Marcela Enaile de Melo Faria; orientador Luis Gallego Martinez. -- São Paulo, 2023.
80 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2023.

1. ligas magnéticas. 2. ímãs de NdFeB. 3. variação de Dy.
4. variações de processamento. I. Gallego Martinez, Luis, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Marcela Enaile de Melo Faria

Título: Influência do disprósio nas propriedades magnéticas dos ímãs permanentes à base de NdFeB obtidos por HD.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Data:

Banca Examinadora

Prof. Dr.:

Instituição: Julgamento:

Prof. Dr.:

Instituição: Julgamento:

Prof. Dr.:

Instituição: Julgamento:

Prof. Dr.:

Instituição: Julgamento:

*Aos meus pais (Marcelo e Elaine),
ao meu irmão (Marco), às minhas
avós (Luzia e Maria), à minha
família e ao meu namorado. Os
quais foram os meus maiores
apoiadores na minha jornada.*

Agradecimentos

Ao Professor Luis Gallego Martinez pela orientação e conversas durante o café, por me permitiram aprofundar os meus conhecimentos sobre materiais magnéticos e principalmente por todo auxílio que me foi oferecido durante esse período de mestrado.

A Dra. Suelanny Silva, que foi uma grande amiga e me ajudou imensamente durante meu trabalho. Ela me ensinou muito sobre os ímãs e foi fundamental para que eu pudesse concluir meu trabalho com êxito.

Ao Dr. Hidetoshi Takiishi pelo aconselhamento e por me lembrar que com calma e paciência tudo pode ser resolvido. Também agradeço por toda atenção e paciência em me explicar os assuntos relacionados aos ímãs magnéticos.

Ao Dr. Xabier Turrillas do *Institut de Ciència de Materials de Barcelona* (ICMAB), que foi igualmente importante nesta jornada, não só pela amizade, mas também pela incrível paciência em me ensinar sobre cristalografia e sobre o refinamento de *Rietveld*, para que eu pudesse ampliar ainda mais meus conhecimentos.

Ao Dr. Jesualdo Luiz Rossi por ceder o laboratório para o polimento, bem como os materiais para realização do embutimento e por toda a simpatia fornecida.

Ao MSc. Jorge Costa Silva Filho, por todas as conversas, apoio e motivação para que eu pudesse finalmente concluir o mestrado.

Ao Dr. Luiz Alberto Tavares Pereira pelas conversas, ensinamentos e ideias que me auxiliaram na realização deste trabalho.

Ao Dr. Rodolfo Politano, pelas conversas durante as horas de polimento, que me foram muito esclarecedoras acerca dos materiais magnéticas. Momentos que além de me auxiliar me deram clareza para continuar minha jornada.

Ao Dr. Edson Pereira Soares, pelas conversas durante o café, pelo apoio e auxílio que me foram fornecidos. Conversas que me propuseram novas rotas e caminhos a serem seguidos, que foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

À UFABC, cujo espaço e equipamento foram utilizados para finalizar as caracterizações dos ímãs.

Agradeço também a todo o grupo de pesquisa de materiais magnéticos do IPEN, pois cada um de seus integrantes foi fundamental para meu desenvolvimento pessoal e para o desenvolvimento do meu projeto de pesquisa. Quero destacar em especial a ajuda da Dra. Suzilene e da Dra. Nazareth, que foram fundamentais para que eu pudesse concluir meu trabalho e entender mais sobre cada uma das etapas de fabricação dos ímãs.

Agradeço aos meus amigos do IPEN, Aline Zotti, Paulo Victor e Jânio Castro, por todas as conversas, almoços e parceria durante as disciplinas, que fez com que cada um de nós pudesse evoluir ainda mais. Todas as conversas foram muito importantes e esclarecedoras também, e me ajudaram a construir meu conhecimento.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES).

RESUMO

FARIA, Marcela E. M. ***Influência do disprósio nas propriedades magnéticas dos ímãs permanentes à base de NdFeB obtidos por HD.*** 2022. 84 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, - IPEN/CNEN/SP. São Paulo.

Os ímãs de terras-raras mostraram-se importantes no desenvolvimento de dispositivos eletromagnéticos. Embora estes ímãs tenham promovido avanços, a baixa temperatura de *Curie* impede a utilização em altas temperaturas. Sabe-se que a adição de disprósio melhora as propriedades magnéticas, controla o tamanho do grão e aumenta a temperatura de trabalho. As pesquisas atuais focam em diminuir a quantidade de disprósio utilizada nos ímãs. Uma liga rica em disprósio foi produzida no Instituto de Pesquisa Tecnológica (IPT) para ser usada como aditivo nas ligas magnéticas ($\text{Nd}_{14,1}\text{B}_{6,1}\text{Fe}_{\text{bal}}$ e $\text{Nd}_{8,7}\text{Dy}_{4,9}\text{B}_{6,1}\text{Fe}_{\text{bal}}$), adquiridas com a *Less Common Metal Ltd.* Entretanto essas últimas ligas ao passarem por uma análise de raios X, constatou-se que havia a presença de ferro livre, que é deletério para as propriedades magnéticas. Foi necessário realizar tratamento térmico para que o Fe- α pudesse ser eliminado. O presente trabalho analisa a influência da variação do disprósio dentro dos ímãs (0%, 10%, 20% e 30%) e avalia a variação de outros parâmetros de processamentos, como: tempo de tratamento térmico (TT) (sem tratamento, 2,5h e 5h) e o tempo de moagem (45 min, 53 min e 60 min). As variações realizadas tinham o objetivo de verificar qual resultaria em tamanhos de grãos favoráveis para a sinterização e nas propriedades magnéticas. Melhores resultados foram obtidos com TT de 5h, moída por 60 min e com 10% de massa de Dy; obteve-se $iH_c = 736 \text{ k.A.m}^{-1}$, $J_r = 1,18 \text{ T}$ e $BH_{\text{max}} = 4,32 \text{ kJm}^{-3}$.

Palavras-chaves: ligas magnéticas, ímãs de NdFeB, variação de Dy, variações de processamento

ABSTRACT

FARIA, Marcela E. M. ***Dysprosium influence on magnetic properties of NdFeB-based permanent magnets obtained by HD.*** 2022. 84 p. Dissertation (Master in Nuclear Technology) – Institute of Energetic and Nuclear Research, - IPEN/CNEN/SP. São Paulo.

The rare-earth magnets were showed important in the development of electromagnetic devices. However, these magnets had promoted advances, the low *Curie* temperature prevent its usage in high temperatures. It's known that the dysprosium addition improves the magnetic properties, control the grain size, and raise the working temperature. The current research focus on minimizing the quantity of dysprosium used in the magnets. A rich dysprosium alloy was produced in the Technological Institute Research (IPT) to be used as additive in the magnetic alloys ($\text{Nd}_{14,1}\text{B}_{6,1}\text{Fe}_{\text{bal}}$ and $\text{Nd}_{8,7}\text{Dy}_{4,9}\text{B}_{6,1}\text{Fe}_{\text{bal}}$), acquired with *Less Common Metal Ltd.* Although these alloys after an X-ray analyzes, was determined the presence of free iron, that's deleterious for the magnetic properties. It was necessary to realize a heat treatment to eliminate the Fe- α . This present dissertation analyzes the influence of dysprosium variation within the magnets (0%, 10%, 20% e 30%) and evaluate the variation of processing parameters, like the time of the heat treatment (without heat treatment, 2.5h and 5h) and the milling time (45 min, 53 min and 60 min). The variation had the object to investigate which variation would provide better grain sizes for the sinterization and the magnetic properties. Better results were obtained for heat treatment of 5h, milled for 60 min and 10%w of Dy; obtained $iH_c = 736 \text{ k.A.m}^{-1}$, $J_r = 1.18 \text{ T}$ and $BH_{\text{max}} = 4.32 \text{ k.J.m}^{-3}$.

Keywords: magnetic alloys, NdFeB magnets, Dy variation, parameters variation

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados sobre o $(BH)_{\max}$ nos diferentes tipos de ímãs ao longo da história.	18
Tabela 2: Relação de equivalência entre as principais grandezas do sistema c.g.s. e o S.I.	26
Tabela 3: Temperatura de Curie dos elementos ferromagnéticos.	27
Tabela 4: Temperatura de Curie de alguns ímãs permanentes.	27
Tabela 5: Tabela comparando as principais propriedades dos ímãs comercializados.	29
Tabela 6: Composição nominal das ligas SC usadas nos ímãs sinterizados.	37
Tabela 7: Relação entre o nome do ímã e o tempo de tratamento térmico e o tempo de moagem, pelo cada um dos ímãs passou.	40
Tabela 8: Variação do tempo de moagem na liga Nd14.	41
Tabela 9: Quantidades de Dy e Nd em cada uma das ligas, bem como a quantidade da liga de bruta de fusão foi adicionada a liga 1. Todas com tratamento térmico de 5h a 1100 °C.	43
Tabela 10: Resultados da análise de FRX da liga NdDyCu.	49
Tabela 11: Valores das principais propriedades magnéticas dos ímãs obtidos a partir da liga Nd14, com tratamento térmico de 2,5h e 5h, respectivamente.	60
Tabela 12: Propriedades magnéticas dos ímãs produzidos com a liga Nd14 com tratamento térmico de 5h, com variações no tempo de moagem de 45, 53 e 60 min.	62
Tabela 13: Propriedades magnéticas dos ímãs obtidos a partir da liga Nd14 com tratamento de 5h com adição de porcentagens distintas da liga NdDyCu, ambas moídas por 60 min.	64
Tabela 14: Densidade dos ímãs produzidos e a comparação em porcentagem com a densidade teórica.	65
Tabela 15: Propriedades magnéticas dos ímãs obtidos a partir das ligas Nd14 e $(NdDy)_{14}$, ambas com tratamento térmico de 5h e moídas por 60 min.	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Desenvolvimento da densidade de energia $(BH)_{\max}$ ao longo de 90 anos.	18
Figura 2: Aumento da coercividade e da remanência dos ímãs comerciais.	19
Figura 3: (a) Representação gráfica dos campos magnéticos; (b) campos magnéticos e a estrutura de polos magnéticos.	22
Figura 4: Representação das paredes de domínio.	23
Figura 5: Representação das movimentações da parede de Bloch dentro do material.	23
Figura 6: Representação do ciclo de histerese de um material ferromagnético.	24
Figura 7: Representação da célula unitária da fase $Nd_2Fe_{14}B$ e a localização de cada um dos átomos. A seta indica o eixo de fácil magnetização dentro da estrutura, sendo essa o eixo c.	28
Figura 8: Representação do processo de HD e como o material fica após o processo.	30
Figura 9: (a) Micrografia de um grão que passou somente pelo processo de HD. (b) Um comparativo do tamanho dos grãos obtidos pelo processo de moagem mecânica e pelo HD.	30
Figura 10: Processo de eliminação do hidrogênio dentro das ligas magnéticas pelo processo de HD.	32
Figura 11: Esquema de montagem do equipamento para realizar o processo de strip-casting.	33
Figura 12: Variação do iH_c para temperaturas diferentes em ímãs com e sem disprósio.	36
Figura 13: Fluxograma do processo de obtenção dos ímãs sinterizados pela rota de BF e SC.	39
Figura 14: Sistema utilizado para realizar o processo de decrepitação por hidrogênio.	41
Figura 15: Sistema de secagem e transferência dos pós, desenvolvido por Takiishi e colaboradores.	42
Figura 16: Molde de borracha para inserir os pós magnéticos após secagem e levar para a compactação.	43
Figura 17: Magnetizador, modelo LDJ 450-20C.	44
Figura 18: Gráfico da temperatura de sinterização dos ímãs.	45
Figura 19: Difratorômetro de raios X, modelo Rigaku Ultima-IV.	47
Figura 20: Espectrômetro de raios X, modelo Rigaku Primini.	48
Figura 21: Difratoograma da liga $NdDyCu$ com e sem tratamento térmico da 1100 °C por 20h.	50
Figura 22: Difratoogramas da liga Nd_{14} sem e com tratamento térmico de 2,5h e 5h, à 1100 °C.	51
Figura 23: Micrografias da liga $Nd_{14} SC$ obtida com microscópio eletrônico de varredura (MEV), ambas sem tratamento térmico (a) aumento de 500 x e (b) com aumento de 1000 x.	52
Figura 24: Micrografia da liga $Nd_{14} SC$ obtida com microscópio eletrônico de varredura com tratamento térmico de 2,5 h a 1100 °C, (a) com aumento de 500 x e (b) com aumento de 1000 x.	53

Figura 25: Micrografias da liga Nd14 SC obtidas por microscópio eletrônico de varredura, ligas com TT de 5 h a 1100 °C, (a) com aumento de 500 x e (b) com aumento de 1000 x.	55
Figura 26: (a) Micrografia do ímã L1TT2.5_60 obtida por MEV e atacada quimicamente com solução de água-régia. (b) Histograma dos tamanhos de grãos do ímã L1TT2.5_60.	57
Figura 27: (a) Micrografia do ímã L1TT5_60 obtida por MEV e atacada quimicamente com solução de água-régia. (b) Histograma dos tamanhos de grãos do ímã L1TT5_60.	58
Figura 28: Curva de desmagnetização dos ímãs obtidos a parti da liga Nd14 com tempo de moagem de 60 min e tratamento térmico de 2,5 e 5h.	60
Figura 29: Curvas de magnetização dos ímãs produzidos com a liga Nd14 com tratamento térmico de 5h, com variações no tempo de moagem de 45, 53 e 60 min.	62
Figura 30: Propriedades magnéticas dos ímãs obtidos a partir da liga Nd14 com tratamento de 5h com adição de porcentagens distintas da liga NdDyCu, ambas moídas por 60 min.	64
Figura 31: Micrografias do ímã L1TT5+5%, (a) com aumento de 500 vezes e (b) com aumento de 1000 vezes. Amostras sem ataque para observar a distribuição de fases dentro do material.	66
Figura 32: Micrografias do ímã L1TT5+10%, (a) com aumento de 500 vezes e (b) com aumento de 1000 vezes. Amostras sem ataque para observar a distribuição de fases dentro do material.	67
Figura 33: Micrografias do ímã L1TT5+20%, (a) com aumento de 500 vezes e (b) com aumento de 1000 vezes. Amostras sem ataque para observar a distribuição de fases dentro do material.	68
Figura 34: Micrografias do ímã L1TT5+30%, (a) com aumento de 500 vezes e (b) com aumento de 1000 vezes. Amostras sem ataque para observar a distribuição de fases dentro do material.	69
Figura 35: (a) Micrografia obtida em MEV do ímã L1TT5+10% após ataque químico com água-régia por 20 segundos, (b) histograma do tamanho médio de grãos.	71
Figura 36: Propriedades magnéticas dos ímãs obtidos a partir das ligas Nd14 e (NdDy) ₁₄ , ambas com tratamento térmico de 5h a 1100 °C, e moídas por 60 min.	72

LISTA DE ABREVIATURAS

BF	Bruta de Fusão
FQ	Fator de Quadratura
FRX	Fluorescência de raios X
GBDP	Processo de Difusão no Contorno de Grão (Grain Boundary Diffusion Process)
HD	Decrepitação de Hidrogênio (Hydrogen Decrepitation)
HDDR	Hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MS	Magnetização de saturação
T _c	Temperatura de Curie
TR	Terra rara
TR ₂ Fe ₁₄ B	Fase matriz dos ímãs com terras raras
TT	Tratamento Térmico
SC	Strip Casting

LISTA DE SÍMBOLOS

$\langle \cos \theta \rangle$	Orientação cristalográfica média dos grãos magnéticos
A	Ampère
B	Campo magnético
$(BH)_{\max}$	Produto de Energia Máximo
Br	Remanência
f	Fração volumétrica dos grãos magnéticos
H	Campo Magnético
-Hc	Coercividade
iH_c	Coercividade Intrínseca
bH_c	Coercividade Indutiva
J	Joule
l	Comprimento
m_i	Massa imersa
m_s	Massa seca
m_u	Massa úmida
N	Número de volta do solenoide
P	Relação teórica entre a densidade teórica e a densidade real
μ	Permeabilidade magnética
T	Tesla

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	Contextualização sobre o magnetismo	16
1.2	Histórico sobre os ímãs permanentes	17
1.3	Aplicações dos ímãs permanentes de terras-raras	19
1.4	Influência dos elementos de liga nos ímãs de TR-Fe-B	20
2	OBJETIVO.....	21
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1	O magnetismo	21
3.2	O campo magnético	21
3.3	Domínios magnéticos e Paredes de Bloch.....	22
3.4	Ciclo de histerese e propriedades magnéticas	24
3.5	Relação Entre as Unidades Magnéticas	26
3.6	Temperatura de <i>Curie</i> (T_c).....	26
3.7	Ímãs de NdFeB	27
3.8	Métodos de Produção dos Ímãs.....	29
3.8.1	Ímãs Ligados	29
3.8.2	Ímãs baseados no processo HD.....	29
3.8.3	Ímãs baseados no método <i>Strip Casting</i>	32
3.9	Influência do Tratamento Térmico	33
3.10	Influência do Tempo de Moagem	34
3.11	Uso do disprósio na liga.....	35
4	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1	Liga bruta de fusão	37
4.2	Ligas <i>strip casting</i>	37
4.3	Produção dos ímãs sinterizados.....	38
4.3.1	Tratamento Térmico	40
4.3.5	Orientação de Partículas e Compactação.....	43
4.3.6	Sinterização dos Pós	44
4.3.7	Caracterização	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1	Liga Bruta de Fusão Rica em TRs.....	48
5.2	Ligas <i>Strip Casting</i>	50
5.3	Ímãs sinterizados	55
5.3.1	Tratamento Térmico	55
5.3.2	Tempo de Moagem.....	60

5.3.3	Adição de Disprósio.....	62
5.3.4	Liga Nd ₁₄ e (NdDy) ₁₄	72
6	CONCLUSÃO	73
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização sobre o magnetismo

A história do magnetismo não é recente e sempre foi seguida por misticismo, têm-se informações sobre ela há mais de 2500 anos, sendo assim, o mundo antigo já conhecia esse fenômeno. Sendo que, o primeiro material magnético do qual se teve conhecimento foi a magnetita (Fe_3O_4), descoberta na Magnésia, região onde atualmente é a Turquia [1, 2].

O magnetismo causou muita curiosidade nos estudiosos. Na idade média, Pierre de Maricourt, um cavaleiro francês, foi considerado um dos estudiosos mais notáveis de sua época. Em uma carta de 1269, Pierre escreveu sobre as propriedades magnéticas e ela havia mencionado a existência de polos magnéticos [3].

Embora o conhecimento do magnetismo seja antigo, foi somente por volta de 1600 que o primeiro livro sobre o assunto foi publicado. Este, foi intitulado “*De Magnete*”, escrito por William Gilbert, físico da rainha Elizabeth. Em seu livro, Gilbert mostrou estudos que comprovaram que a Terra era magnética, como um grande ímã. Mas foi somente em 1790, com os estudos avançados sobre eletricidade de Alexandre Volta e a criação da primeira pilha, que se pode ter a geração de energia. Posteriormente isso levou ao estudo de um campo da física denominado eletromagnetismo [1, 2, 4].

Já em 1820, Hans Christian Orsted demonstrou que as correntes elétricas poderiam gerar campos magnéticos. Tal descoberta foi relatada em uma carta de Hansteen para Faraday [1, 5]. Orsted foi então o responsável por criar a eletrodinâmica, que ao longo dos anos teve contribuições de grandes físicos como Coulumb, Ampère, Biot e Savart. Com todos esses avanços, houve um momento em que o eletromagnetismo surgiu, Faraday foi o responsável por unir o magnetismo e a eletrodinâmica. Embora os trabalhos de Faraday tenham sido fundamentais para a física, foi somente em 1873 que James Clerk Maxwell equacionou matematicamente os pensamentos de Faraday [3, 5, 6].

Já no final do século XIX, muitos físicos franceses estudaram o magnetismo, sendo Pierre Curie um dos mais importantes. Os estudos dele envolviam a termodinâmica nos materiais e como a temperatura influenciava a sua susceptibilidade. A teoria de Curie foi respaldada por meio de estudos teóricos de Paul Langevin, que utilizou o modelo estatístico de *Maxwell-Boltzmann* [3, 5].

1.2 Histórico sobre os ímãs permanentes

Ao longo da história vários ímãs foram desenvolvidos, cada novo ímã tentava superar o desempenho de seu antecessor. Foi em 1920 que o primeiro ímã foi desenvolvido, ele era feito de aço endurecido com carbono. As propriedades magnéticas eram baixas, devido à instabilidade causada por defeitos microestruturais [1, 2].

Algumas décadas depois, em 1940, avanços mais significativos foram feitos. Mishima desenvolveu os Alnicos, ímãs formados por alumínio, níquel e cobalto, os quais deram origem ao nome. A primeira série desenvolvida foi a 1-4, na qual o cobalto varia de 3 a 20%. Após essa série, outras foram desenvolvidas, a liga Alnico 8 possui titânio variando de 4 a 8%; enquanto a liga 9 colunares, tem 0,3% de enxofre. Os alnicos foram os primeiros a serem considerados ímãs permanentes, uma vez que eles possuíam uma combinação de propriedades que favorecia seu uso, como a microestrutura e a anisotropia de forma [1, 2].

Nas décadas seguintes surgiu a ferrita, um ímã composto por óxidos de ferro, de bário e de estrôncio, desenvolvido pela empresa Phillips. Esses ímãs foram amplamente comercializados e utilizados devido ao seu baixo custo de produção [1, 2].

Embora todos esses ímãs tenham sido desenvolvidos, nenhum deles possuía terras-raras em sua composição, o que só veio a acontecer na década de 60 com o SmCo_5 , cujo valor do produto de energia máximo $((\text{BH})_{\text{max}})$ tinha sido o maior obtido até então. Mas com a crise do cobalto nos anos subsequentes ocasionou uma elevação no preço, tornando este ímã economicamente inviável. Em 1983 as ligas magnéticas de composição

ternária com neodímio (NdFeB) e posteriormente praseodímio (PrFeB) foram desenvolvidas. Estas possuíam custos menores e excelentes propriedades magnéticas [1, 2].

Na Tabela 1 são apresentados os tipos de ímãs com seus $(BH)_{max}$ mostrando a evolução dessas propriedades.

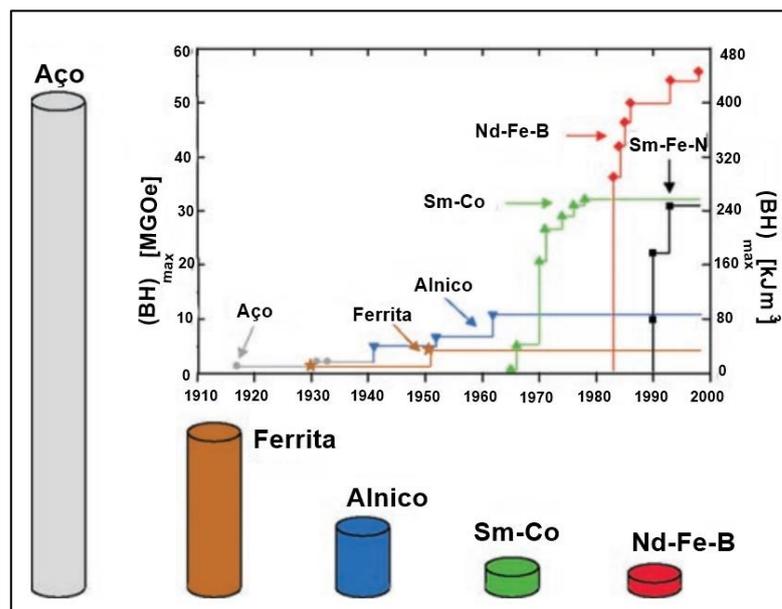
Tabela 1: Dados sobre o $(BH)_{max}$ nos diferentes tipos de ímãs ao longo da história.

Tipos de Ímã	$(BH)_{max}$ [kJ.m^{-3}]
Aço endurecido com carbono	8
Alnico	43
Ferrita	24 a 36
SmCo_5	240
NdFeB	445

Fonte: adaptado de Silva, 2017 [2].

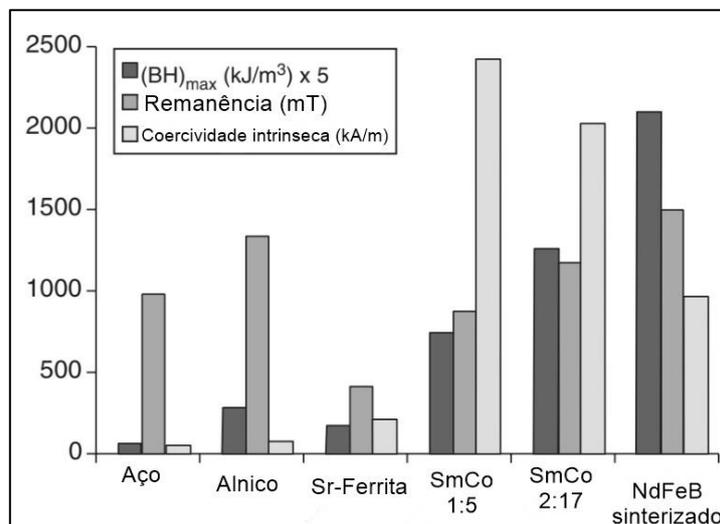
Nas Figuras 1 e 2, são correlacionados o tamanho dos ímãs com o valor do $(BH)_{max}$ e valores de remanência e coercividades, respectivamente.

Figura 1: Desenvolvimento da densidade de energia $(BH)_{max}$ ao longo de 90 anos.



Fonte: adaptado de Gutfleisch, 2000 [7].

Figura 2: Aumento da coercividade e da remanência dos ímãs comerciais.



Fonte: adaptado de Harris e Jewell, 2012 [8].

1.3 Aplicações dos ímãs permanentes de terras-raras

Os materiais magnéticos foram desenvolvidos visando a aplicação em equipamentos eletrônicos. Como já mencionado, os ímãs permanentes de terras-raras foram os primeiros a atingir altos valores de $(BH)_{max}$, mas com volumes menores, o que permitiu sua aplicação em áreas cada vez mais diversas.

Um exemplo do uso desses ímãs é no ramo automotivo. Espera-se que nos próximos anos esse mercado movimente cerca de \$4,5 bilhões. Cada vez mais as empresas automobilísticas recebem apoio de países como Inglaterra, Alemanha e Holanda para produzir carros elétricos. Isso porque esses países pretendem banir os carros a combustão nos próximos anos [1, 6].

Baseado nisso, estima-se que até 2040 toda a frota europeia de automóveis seja elétrica, e que em 2050, cerca de 150 milhões de veículos elétricos estarão em circulação. Isso totalizará 150.000 toneladas de neodímio a serem usados [9].

Além disso os ímãs também podem ser utilizados nos geradores de turbinas eólicas. Sendo previsto o uso de 1 a 2 milhões de toneladas de ímãs

até 2050 para geradores ao redor do mundo, cuja capacidade de produção de energia é de aproximadamente 2500 GW [9].

1.4 Influência dos elementos de liga nos ímãs de TR-Fe-B

Uma das formas de se melhorar os ímãs é por meio da adição de elementos de liga. Entre os elementos mais estudados pode-se citar os elementos refratários como o Nb, Ti e Zr, uma vez que, eles controlam o crescimento dos grãos. Além disso há estudos sobre a inclusão de elementos da série dos lantanídeos como o Pr, Dy, e Tb. Esses elementos também podem inibir a formação de fases indesejadas como a $TR_2Fe_{23}B_3$ [10].

Tais elementos de liga foram divididos em dois grupos por Fidler e Schrefl em 1996 [11]. Considerou-se as fases que tais elementos podiam formar na liga. Os elementos do primeiro grupo, também denominados de M1 são Al, Cu, Zn, Ga, Ge e Sn. Já os do segundo grupo, são conhecidos como M2 e incluem o Ti, Zr, V, Mo, Nb e W [11]. Cada grupo de elementos substitui outro dentro da liga e além disso, podem formar fases distintas. Elementos do grupo M1 formam fases com o Nd, sejam elas binárias ou ternárias. Já os elementos M2 geram fases binárias ou ternárias com o B [2].

O uso do nióbio, por exemplo, refina a microestrutura e controla o tamanho de grãos, impedindo-os de crescer exageradamente. O efeito desse controle impacta nas propriedades magnéticas. Algumas propriedades são melhoradas, enquanto outras sofrem uma redução. Além disso, a distribuição de fases ocorre de maneira mais homogênea [10, 12, 15].

Já o uso do cromo reduz a Temperatura de *Curie* (T_c), aumenta a coercividade intrínseca e refina os grãos. O Cr substitui o Fe na liga e gera menores valores de propriedades magnéticas. O cromo também inibe o surgimento das fases Fe_3B e $FR_2Fe_{23}B_3$ [2, 16, 17, 18, 19].

Outro elemento estudado é o térbio, cuja ação dentro da liga é similar à do disprósio. Ele também promove o aumento da anisotropia, da coercividade e do produto de energia [20, 21].

Outros elementos como Zr, Ti, Si e Co refinam o tamanho do grão e melhoram as propriedades magnéticas. Além disso, segundo estudos de Zhang e colaboradores, nem todas as adições de elementos promovem grandes melhorias nas ligas [10, 14, 22, 23, 24, 25, 26].

Embora procure-se alternativas para o uso do disprósio, devido ao seu custo e escassez, o uso de outros elementos de liga ainda não gerou valores como os obtidos com o uso do disprósio.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é estudar os efeitos do teor de disprósio em ligas de composição ternária à base de NdFeB.

Como objetivo específico visa-se estudar influência dos tempos de tratamentos térmicos e de moagem aplicados

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O magnetismo

O magnetismo é descrito como sendo o comportamento que os materiais têm de serem atraídos ou repelidos por outros materiais. Sendo que o magnetismo é aplicado nas mais distintas áreas como: geração de energia, transformadores, aparelhos eletroeletrônicos (celulares, televisores, HDs, etc), além de motores elétricos [27].

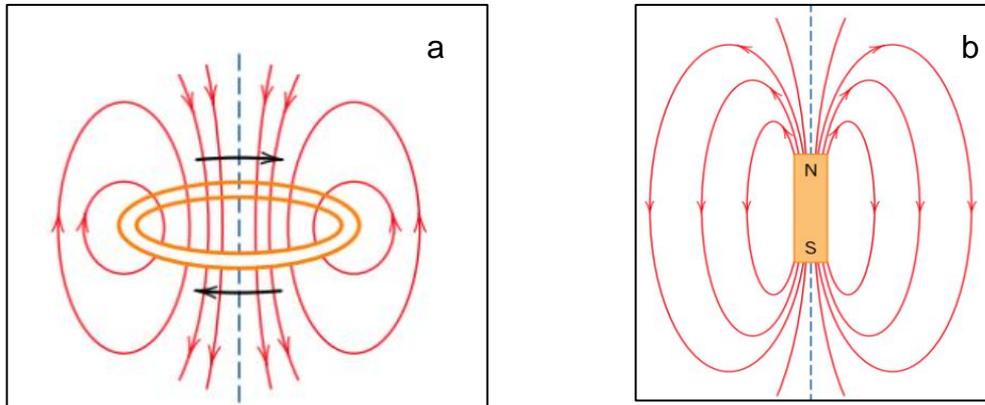
Existem materiais que possuem propriedades magnéticas naturalmente, como no caso do ferro. Os demais materiais precisam da influência de um campo magnético externo para apresentarem essas mesmas propriedades [27].

3.2 O campo magnético

A força magnética é gerada por meio do movimento de partículas carregadas eletricamente. É comum que tal força seja descrita como um campo

magnético, análogo ao campo elétrico. As Figuras 3 (a) e (b) mostram a representação gráfica deste campo magnético. Pode-se notar que eles são semelhantes aos campos elétricos [27, 28].

Figura 3: (a) Representação gráfica dos campos magnéticos; (b) campos magnéticos e a estrutura de polos magnéticos.



Fonte: Callister e Retwisch, 2012 [27].

O campo magnético externo é indicado pela letra H . Este por sua vez é gerado por um solenoide com N voltas, em um comprimento l , no qual uma corrente i passa por ele. A fórmula é dada por: [27, 28].

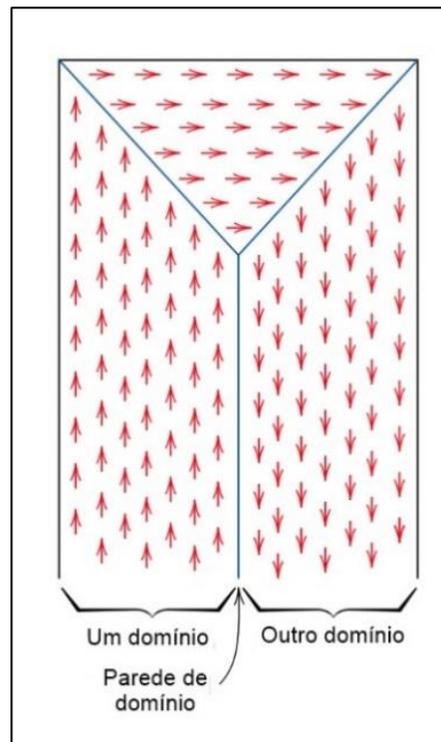
$$H = \frac{N \times i}{l} \quad (1)$$

3.3 Domínios magnéticos e Paredes de Bloch

Os materiais ferromagnéticos possuem magnetismo intrínseco e isso ocorre devido aos domínios magnéticos. Estes domínios são pequenas regiões nas quais os momentos magnéticos se alinham. Cada domínio é microscópico, sendo que, em um grão do material, pode haver mais de um único domínio magnético [2, 28].

Cada grão é separado por uma região de interface, denominada de paredes de domínio ou paredes de *Bloch*. Nessas regiões ocorre a mudança gradual da direção dos domínios. Na Figura 4 é possível notar a presença das paredes de Bloch separando estes domínios.

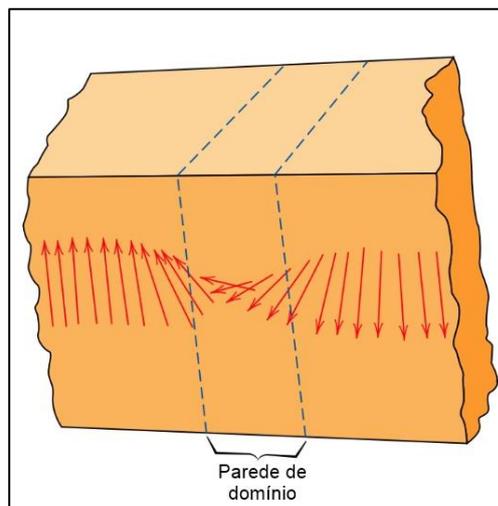
Figura 4: Representação das paredes de domínio.



Fonte: adaptado Callister e Retwisch, 2012 [27].

Quando um material passa pelo processo de imantação ou primeira magnetização, o alinhamento dos domínios ocorre de forma gradual, isso acontece por meio da movimentação das paredes de *Bloch*. A Figura 5 mostra a movimentação de uma dessas paredes [28].

Figura 5: Representação das movimentações da parede de Bloch dentro do material.



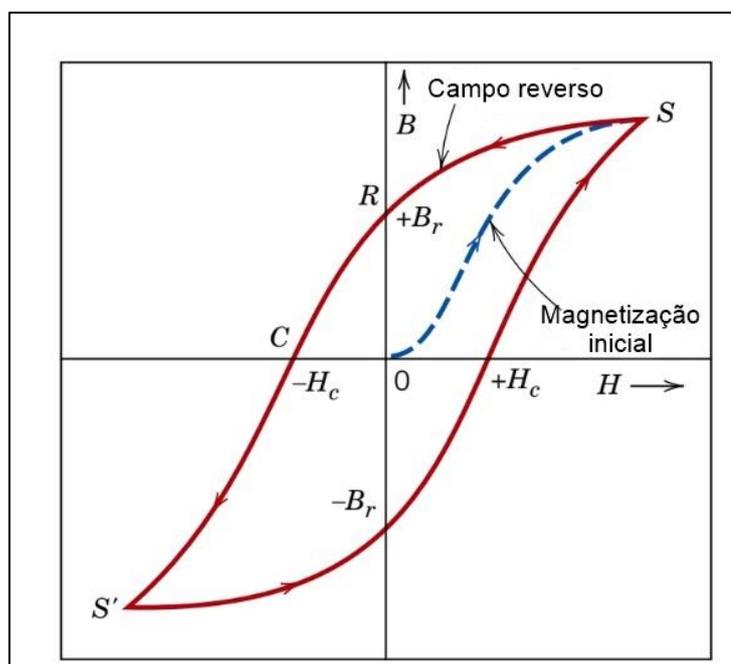
Fonte: Faria e Lima, 2005 [28].

Embora os domínios do material se alinhem devido a movimentação das paredes de Bloch, elas também podem se desalinhar com o aumento da temperatura. Esta temperatura para os materiais ferromagnéticos é chamada de temperatura de *Curie* (T_c), fazendo com que o material deixe de estar magnetizado.

3.4 Ciclo de histerese e propriedades magnéticas

O comportamento magnético de um material pode ser descrito por meio de um ciclo de histerese, este ciclo é composto por 4 quadrantes e todas as informações que descrevem o desempenho do ímã são encontradas nele. Na Figura 6 é possível ver a configuração do ciclo de histerese de um material ferromagnético. Os ciclos de histerese possuem 2 eixos, sendo eles: densidade do fluxo magnético (B) e a força do campo magnético (H) [27, 12].

Figura 6: Representação do ciclo de histerese de um material ferromagnético.



Fonte: adaptado Callister e Retwisch, 2012 [27].

A linha azul tracejada na imagem acima indica a primeira magnetização do ímã, também conhecida como primeira imantação. O ponto “O” indica que o material ainda não foi magnetizado e, portanto, seus domínios magnéticos estão desalinhados. No final da linha tracejada tem-se o ponto “S”, que

corresponde ao maior valor de B, este por sua vez é denominado magnetização de saturação [28, 29].

Após atingir o ponto B, o campo magnético do material decai até atingir o ponto B_r , também conhecido como remanência. Descendo mais ainda na linha vermelha, atinge-se o ponto $-H_c$, denominado coercividade. Este por sua vez, é o campo magnético reverso necessário para zerar a remanência do material [28, 29].

Remanência (B_r): é o campo magnético residual após a retirada do campo magnético externo (H), este por sua vez depende da magnetização de saturação e de outros fatores como: orientação cristalográfica média dos grãos magnéticos ($\langle \cos \theta \rangle$), a fração volumétrica dos grãos magnéticos (f), além da relação entre densidade teórica e a densidade real (P). A unidade de medida no sistema internacional é Tesla [1, 2].

$$B_r = \langle \cos \theta \rangle \times f \times P \times \mu_0 \times MS \quad (2)$$

Sendo: μ_0 : $4\pi \times 10^{-7}$ TmA.

Coercividade intrínseca (iH_c): é usada para mostrar a resistência de um ímã frente a sua desmagnetização.

$$iH_c = C \times H_A - N \times \mu_0 \times MS \quad (3)$$

Sendo que C e N são fatores microestruturais e H_A é proveniente do campo anisotrópico [1, 2].

Coercividade indutiva (bH_c): é o campo magnético necessário para que a indução magnética do material chegue a zero.

Produto de energia máximo ($(BH)_{max}$): indica o máximo de energia que fica armazenado no material, é obtido por meio da relação entre a indução magnética e o campo desmagnetizante. O $(BH)_{max}$ é frequentemente utilizado para medir a eficiência do ímã, é um parâmetro de qualidade. Este é inversamente proporcional ao tamanho dos ímãs [1,2].

Fator de quadratura (FQ): indica a estabilidade de um ímã frente a sua desmagnetização, este está relacionado com fatores microestruturais, uma vez que, a homogeneização da microestrutura beneficia o fator de quadratura [1,2].

A partir da curva de desmagnetização e utilizando a equação 4 é possível obter o fator de quadratura [2]:

$$FQ = \frac{Hk}{iHc} \quad (4)$$

Onde Hk é o valor do campo desmagnetizante, no qual é responsável pela redução de 10% da remanência [1,2].

3.5 Relação Entre as Unidades Magnéticas

Antigamente o sistema de medidas magnéticas utilizado era o c.g.s. (centímetros – grama – segundos / sistema Gauss), com a mudança para o sistema internacional (S.I.) faz-se necessário a utilização de uma tabela de conversão.

A tabela 2 apresenta a equivalência das principais grandezas do sistema c.g.s e S.I. [30].

Tabela 2: Relação de equivalência entre as principais grandezas do sistema c.g.s. e o S.I.

Grandeza	C.G.S.	S.I.	Relação c.g.s./S.I.
H	Oersted (Oe)	A/m	1 Oe = 79,58 A/m
$\mu_0 H$	Oersted (Oe)	Tesla (T)	1 T = 10^4 Oe
B	Gauss (G)	Tesla (T)	1 G = 10^{-4} T
$(BH)_{max}$	MGOe	KJ/m ³	1 MGOe = 7,958 KJ/m ³

Fonte: Silva, 2007 [30].

3.6 Temperatura de Curie (Tc)

A temperatura de Curie (T_c) influencia diretamente nas propriedades magnéticas dos materiais. A T_c limita as aplicações dos ímãs, uma vez que, acima dessa temperatura os domínios magnéticos têm mais liberdade para se movimentar, até que os domínios se desalinhem [27].

A Tabela 3 apresenta as temperaturas de *Curie* para os elementos químicos ferromagnéticos, enquanto a Tabela 4 apresenta as temperaturas de Curie para diferentes composições de ímãs permanentes. Devido à baixa temperatura de Curie para o ímã de NdFeB, há a necessidade de aumentá-la, permitindo assim, que esses ímãs sejam utilizados em temperaturas mais elevadas [7, 8, 25, 31].

Tabela 3: Temperatura de *Curie* dos elementos ferromagnéticos.

Elemento Químico	T_c (° C)
Ni	357
Fe	769
Co	1119

Fonte: adaptado de Harris e Jewell, 2012 [8].

Tabela 4: Temperatura de *Curie* de alguns ímãs permanentes.

Tipos de Ímã	T_c (° C)
SmCo ₅	719
SmCo ₁₇	826
Nd ₂ Fe ₁₄ B	312
Pr ₂ Fe ₁₄ B	285

Fonte: adaptado de Gutfleish, 2000; Harland e Davies, 2000; Yang, et al., 2018 [7, 25, 31].

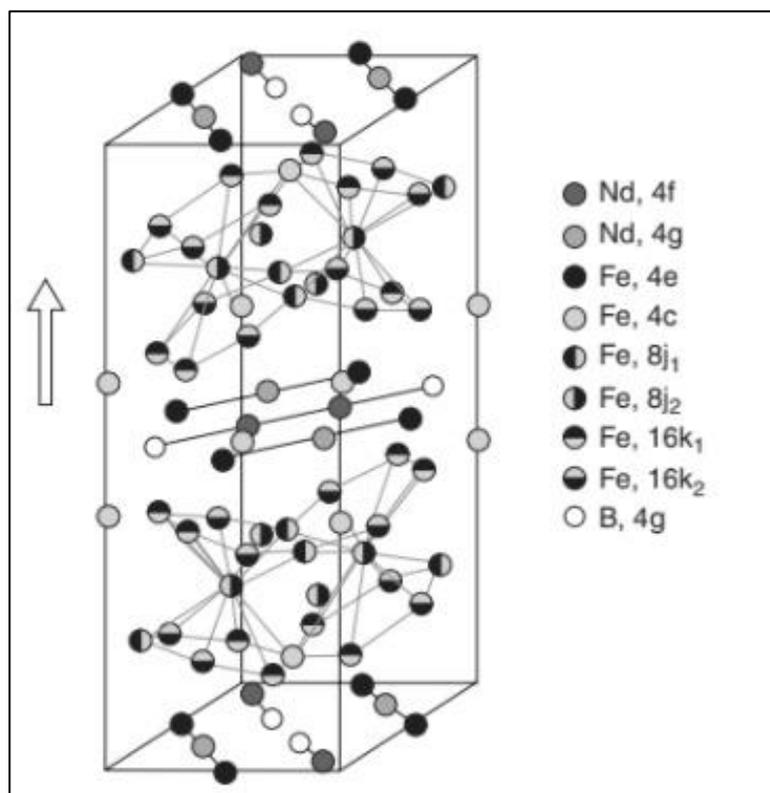
3.7 Ímãs de NdFeB

Quando desenvolvidos no início da década de 80, os ímãs de NdFeB acabaram sendo produzidos simultaneamente pela General Motors nos Estados Unidos e pela Sumitomo Corp. no Japão. A General Motors produziu o ímã usando o método de solidificação rápida, também conhecido como *melt-spun*. Enquanto a Sumitomo usou um processo próximo ao utilizado nos ímãs de SmCo [8, 32].

A composição das ligas magnéticas levou em consideração o fato de que o ferro também é ferromagnético e quando comparado com o cobalto, ele também é mais abundante. Já a escolha do neodímio considerou que junto do ferro, eles poderiam formar vários compostos dependendo do terceiro elemento adicionado. Já os dopantes, em sua maioria mantêm a estrutura tetragonal, sendo a única exceção o lantânio. Na Figura 7 é possível observar a estrutura

da cela unitária do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$; cujos parâmetros de rede são: $a=0,880$ nm e $c=1,221$ nm [8, 32, 33].

Figura 7: Representação da cela unitária da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e a localização de cada um dos átomos. A seta indica o eixo de fácil magnetização dentro da estrutura, sendo essa o eixo c .



Fonte: Lucas, et al, 2015 [32].

Dentre as propriedades importantes de um ímã de NdFeB , tem-se a densidade teórica de $7,64$ g/cm³. Além, de influenciar na densificação do material, facilitando a remoção da fase rica em TR; ela também está relacionada com a remanência, uma vez que, quanto menor a densidade, menor será a remanência. Estudos de Liu, et al, 2003, mostraram que não somente a remanência, mas também outras propriedades magnéticas são afetadas pela baixa densidade [34, 35, 36]

Na Tabela 5 tem-se uma comparação entre as principais propriedades e uma relação entre os principais modelos de ímãs comercializados. Pode-se perceber, que em relação aos ímãs de NdFeB , ele possui menor valor para a temperatura de Curie (T_c). [8].

Tabela 5: Tabela comparando as principais propriedades dos ímãs comercializados.

	Alnico	Hexaferrita	SmCo₅	Sm₂Co₁₇	NdFeB
BH_{max} [kJ/m³]	Baixa	Baixa	Boa	Boa	Excelente
Remanência	Boa	Baixa	Boa	Boa	Excelente
Fácil magnetização	Boa	Moderada	Excelente	Baixa	Boa
Alta coercividade	Baixa	Moderada	Excelente	Excelente	Excelente
Alta Tc	Excelente	Moderada	Excelente	Excelente	Baixa
Custo	Baixa	Excelente	Baixa	Baixa	Baixa

Fonte: adaptado de Harris e Jewell, 2012 [8].

3.8 Métodos de Produção dos Ímãs

3.8.1 Ímãs Ligados

São ímãs que podem ser produzidos em larga escala, porém devido ao seu método de produção, que favorece a orientação preferencial aos ímãs, eles não atingem altos valores de Br ou BH_{max}. Impedindo assim que estes ímãs sejam utilizados em muitas aplicações [8].

Estes ímãs podem ser produzidos por meio de injeção com polímeros ou por meio da compressão de material derretido. Em ambos os casos, a porcentagem de materiais magnéticos varia de 60-80% [8].

3.8.2 Ímãs baseados no processo HD

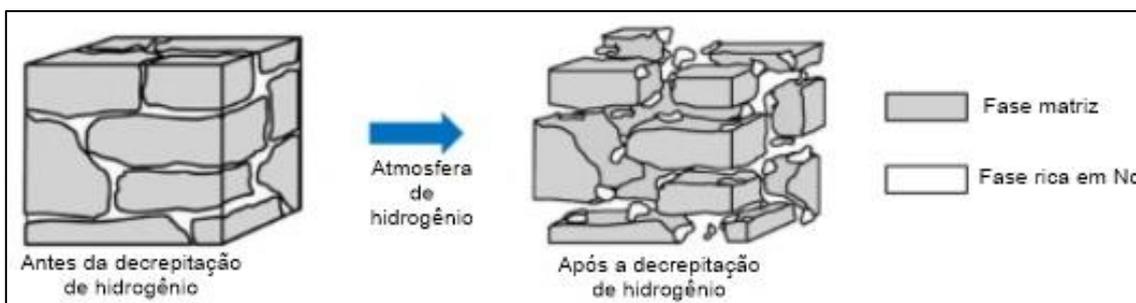
Os ímãs baseados no processo de HD (decrepitação de hidrogênio), foram descritos na literatura pela primeira vez em 1978, em um estudo de Harris e colaboradores, com uma liga de SmCo.

Este processo é baseado na absorção de H₂ pela célula unitária de Nd₂Fe₁₄B. O procedimento depende de temperatura e pressão adequadas. A entrada de H₂ na célula promove sua expansão, o que leva o material a fraturar.

O processo ocorre em 2 etapas, primeiramente o hidrogênio entra na fase rica em Nd, que normalmente encontra-se na região de contorno de grão e posteriormente na fase matriz (TR₂Fe₁₄B). Sabe-se que cada fórmula unitária absorve cerca de 4,4 a 6% de H₂, o que gera uma expansão volumétrica de 4 a

6%, tornando o material friável [1, 37]. Na Figura 8 pode-se perceber como o material fica após o processo de HD.

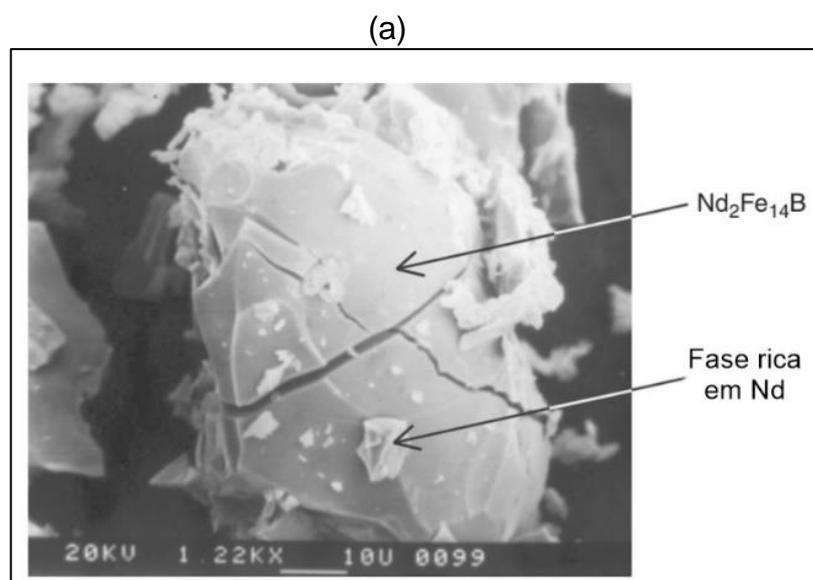
Figura 8: Representação do processo de HD e como o material fica após o processo.



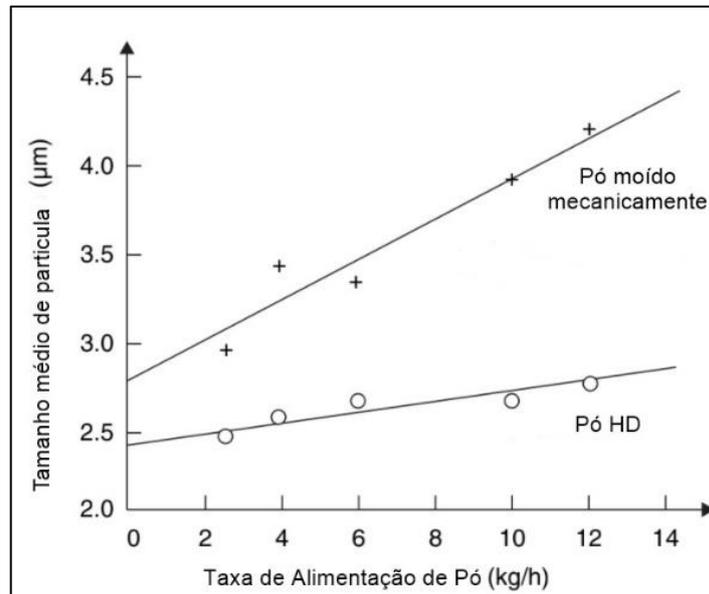
Fonte: adaptado de Chuanbing [42].

A Figura 9 (a) mostra um grão que foi fraturado pelo processo de HD. Tal fratura permite que se obtenha partículas menores do que utilizando apenas a moagem mecânica, permitindo um maior controle do crescimento do grão no processo de sinterização. É possível ver que os grãos de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ são maiores e em volta há pequenas partículas da fase rica em Nd. Já na figura 9 (b), tem-se um comparativo do tamanho médio de grão obtido tanto pelo processo de HD quanto pela moagem mecânica, nota-se que com o método HD têm-se pós muito mais homogêneos do que obtidos com a moagem [8].

Figura 9: (a) Micrografia de um grão que passou somente pelo processo de HD. (b) Um comparativo do tamanho dos grãos obtidos pelo processo de moagem mecânica e pelo HD.



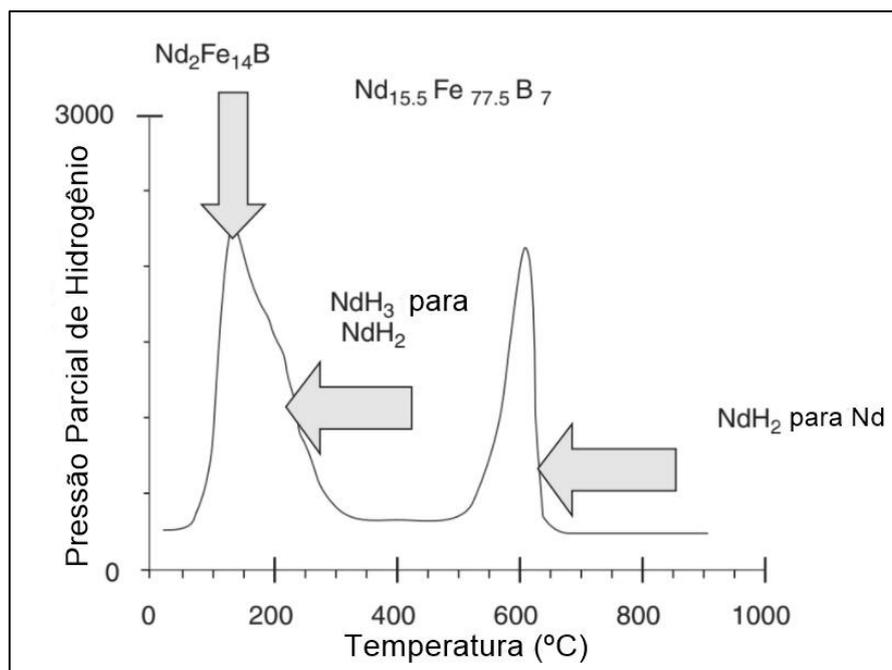
(b)



Fonte: adaptado de Harris e Jewell, 2012 [8].

Na Figura 10, pode-se notar o processo de eliminação do hidrogênio de dentro do pó magnético. A eliminação ocorre em 3 estágios diferentes: a 149,85 °C, o H₂ é eliminado da fase matriz; em 199,85 °C ocorre a dessorção da fase NdH_{2.7}. Entretanto o hidrogênio só é completamente eliminado por volta de 599,85 °C [8].

Figura 10: Processo de eliminação do hidrogênio dentro das ligas magnéticas pelo processo de HD.



Fonte: adaptado de Harris e Jewell, 2012 [8].

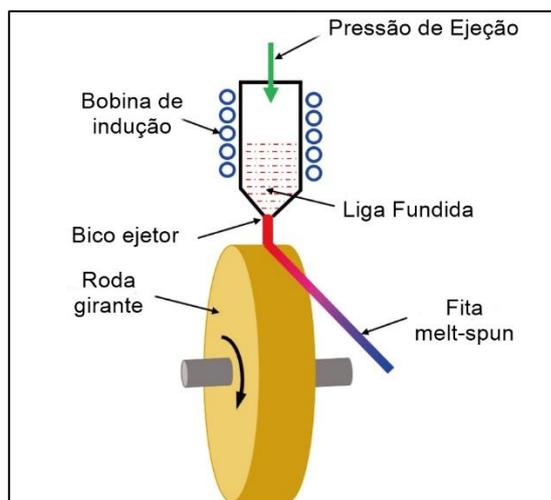
3.8.3 Ímãs baseados no método *Strip Casting*

O método de *strip casting* (SC) surgiu inicialmente para realizar a fundição do cobre e ligas de cobre, mas ultimamente tem sido amplamente usado na produção de ímãs de NdFeB. Pode-se produzir fitas mais grossas de material com espessuras entre 15 e 20 mm, e fitas menores, na faixa de 5 mm [38, 39, 40].

Há dois métodos de realizar o *strip casting*, utilizando apenas um rolo ou utilizando dois, fazendo com que o material fundido passe pelo meio dos rolos. A figura 11 mostra o sistema para realizar o *strip casting* [40].

No processo de obtenção das fitas pelo SC, o material é aquecido em um forno à vácuo, logo em seguida ele é ejetado e resfriado com taxas de 10.000 graus por segundo. A alta taxa de resfriamento gera grãos pequenos e com estrutura microcristalina, esses são fatores importantes pois impactam diretamente na qualidade do ímã obtido. Além disso, esse método também suprime a formação de dendritas de ferro livre, o que não ocorre com métodos de resfriamento mais lentos [38, 41, 42].

Figura 11: Esquema de montagem do equipamento para realizar o processo de strip-casting.



Fonte: adaptado de Chuanbing [42].

3.9 Influência do Tratamento Térmico

Ao processar os ímãs de TR, é necessário ter muito cuidado, pois qualquer tipo de variação da material prima ou do processamento geram mudanças nos valores obtidos.

Sabe-se que o tratamento térmico (TT) influencia principalmente na coercividade, uma vez que, o TT modifica a microestrutura. Isso acontece uma vez que, a microestrutura da liga acaba influenciando na coercividade do material, embora não modifique outras propriedades como a remanência ou o produto de energia máximo. [43, 44].

Zhou e colaboradores, 2018, também estudaram a influência do tratamento térmico em ímãs de NdFeB. Ficou evidente que após o TT a coercividade intrínseca apresentou valores mais altos, sem que a remanência fosse de alguma forma prejudicada. Os contornos de grãos são suavizados com o TT e a camada rica em Nd se torna contínua [45].

Embora o tratamento térmico gere melhor valores de propriedade magnética, tratamento com temperaturas abaixo de 690 °C são ineficazes para eliminar o Fe- α da liga ou para auxiliar na formação da fase 2:14:1 dos ímãs [46].

Além disso, estudos aprofundados de Fang e colaboradores mostraram que a combinação de tratamento térmico com a presença de disprósio é benéfica para as propriedades magnéticas, e não apenas para a coercividade [47].

3.10 Influência do Tempo de Moagem

O tempo de moagem utilizado também promove melhorias nas propriedades magnéticas dos ímãs. Maiores tempos de moagem levam a menores tamanhos de grãos e a homogeneização dos tamanhos de grãos. Apesar das melhorias, há uma mudança pequena nos valores de remanência e produto de energia máximo. Estudos de Périgo e colaboradores, 2007, mostrou que houve um aumento de 4,35% no Br e um aumento de 8,6% no (BH) max, para moagens de 60 min [48].

Partículas menores aumentam a coercividade, uma vez que, os grãos possuem domínio único que são facilmente alinhados. Miao e colaboradores, 1996, relatam que somente o uso da moagem é prejudicial, já que, ocorre a decomposição do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ em Fe- α em fase amorfa. A inclusão de uma etapa de tratamento térmico é necessária para a obtenção de uma fase intermetálica [49, 50].

Estudos aprofundados de Jurczyk, e colaboradores, 1995, mostraram que apesar da moagem reduzir o tamanho de partícula e melhorar a coercividade, existe um tempo limite de moagem, para a qual as propriedades magnéticas começam a decair. Igualmente, quanto mais tempo as partículas são moídas, maiores quantidades de ferro livre são produzidas [51, 52].

Embora o tempo de moagem seja essencial para gerar melhores valores de propriedades magnéticas, é necessário controlar o tempo de moagem, visto que, tempos intermediários apresentam melhores resultados que tempos muito baixos ou muito longos.

3.11 Uso do disprósio na liga

Atualmente existem 2 rotas para promover a melhoria nas ligas magnéticas, uma delas é por meio do controle microestrutural enquanto a segunda rota é por meio do uso de dopantes.

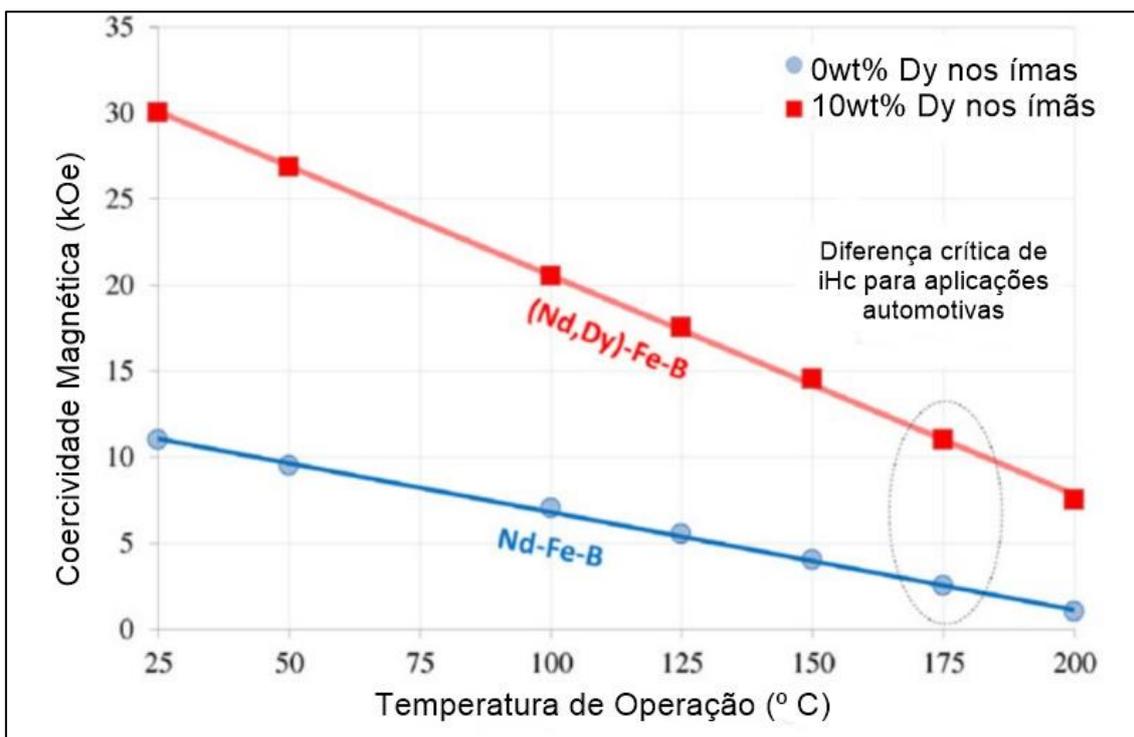
Uma grande infinidade de dopantes pode ser usada, como por exemplo o nióbio, o gálio e outros. Embora, eles sejam usados, não promovem as mesmas melhorias quando comparado com o uso do disprósio. Por conta disso, os estudos continuam focando na inclusão do disprósio, porém como o preço de mercado do Dy é muito volátil, as pesquisas visam a utilização de menores quantidades desse dopante [53].

O trabalho de Yu e colaboradores, 2013, corrobora o fato de que o disprósio é o elemento de liga mais utilizado atualmente. Sabe-se também, que além do impacto econômico, grandes quantidades de Dy na liga acabam melhorando algumas propriedades e decaindo outras, uma vez que, outros trabalhos demonstraram que os elementos de liga, de maneira geral, promovem a melhoria de algumas propriedades enquanto outras sofrem com uma redução nos valores. [54].

Além disso, a maioria dos trabalhos nos últimos anos tem utilizado uma técnica chamada de GBDP, processo de difusão no contorno de grão, em português. Essa técnica se mostrou eficiente para reduzir o uso do disprósio em até 85%, enquanto mantém as mesmas melhorias na liga [55, 56, 57, 58].

Um dos benefícios da inclusão do disprósio é o aumento da temperatura de trabalho da liga e a estabilidade térmica, permitindo assim que as ligas sejam usadas em temperaturas entre 160 °C e 180 °C. A figura 12 mostra a diferença de iH_c em relação a temperatura, para ímãs com e sem o Dy. Percebe-se que em baixas temperaturas, a diferença de iH_c é alta, e conforme a temperatura aumenta a diferença se mantém e acaba sendo quase o dobro do iH_c para a liga com Dy. Isso é fundamental, pois esse é um fator crítico para a aplicação dos ímãs de TR em motores elétricos [53].

Figura 12: Variação do iH_c para temperaturas diferentes em ímãs com e sem disprósio.



Fonte: adaptado de Brown, et al, 2014 [59].

Outra melhoria que o disprósio gera nas ligas é o refinamento dos grãos, estudos de Yu e colaboradores, 2013, observaram uma diminuição de 24,67% do tamanho médio dos grãos. Fazendo com que haja um maior controle da microestrutura [54].

Estudos de Zhou e colaboradores, 2017, mostraram que o disprósio nas ligas magnéticas também homogeneiza a microestrutura. Este trabalho também mostrou que há um limite de disprósio que pode ser incluído, após esse limite algumas propriedades magnéticas começam a decair, o que se sobressai quanto ao aumento de outras propriedades [58].

O disprósio dentro da fase matriz pode formar a fase $Dy_2Fe_{14}B$, pois ele acaba substituindo o neodímio, essa fase acaba isolando a fase $Nd_2Fe_{14}B$, o que aumenta o isolamento magnético dessa fase principal. Igualmente o Dy dentro das ligas é capaz de suprimir a formação da fase de ferro livre, que é deletéria para as propriedades magnéticas [60, 61].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Liga bruta de fusão

A liga bruta de fusão rica em terra-rara utilizada neste trabalho foi produzida no Laboratório de Processos Metalúrgicos do IPT. A composição nominal dessa liga é $\text{Nd}_{13}\text{Dy}_{7,5}\text{Cu}_1\text{B}_{5,6}\text{Fe}_{\text{bal}}$, a qual será denominada liga NdDyCu.

Esta liga foi obtida por meio de uma liga strip casting comercial, cuja composição era $\text{Nd}_{14}\text{Cu}_1\text{Fe}_{79}\text{B}_6$ e uma liga de bruta de fusão comercial com composição $\text{Dy}_{88}\text{Cu}_{12}$.

Ambas as ligas foram fundidas em um forno de indução DAIDO, um refratário de alumina foi utilizado e o vazamento foi feito em um molde de nióbio e refrigerado em água.

Como a liga obtida foi produzida pelo método fusão, foi necessário submetê-la a um tratamento térmico de 20h a 1100 °C, para que o Fe- α seja eliminado. A presença de ferro livre na estrutura é prejudicial às propriedades magnéticas dos ímãs.

A NdDyCu, possui alto teor de Dy, foi produzida para ser misturada com a liga de strip casting produzida pela *Less Common*, pois a liga da *Less Common* rica em Dy não havia chegado a tempo para fazer o estudo.

4.2 Ligas strip casting

As ligas produzidas por *strip casting* (SC) foram adquiridas com a *Less Common Metal Ltd., Binkenhead*, Inglaterra. As composições das ligas utilizadas neste trabalho estão descritas abaixo, na Tabela 6.

Tabela 6: Composição nominal das ligas SC usadas nos ímãs sinterizados.

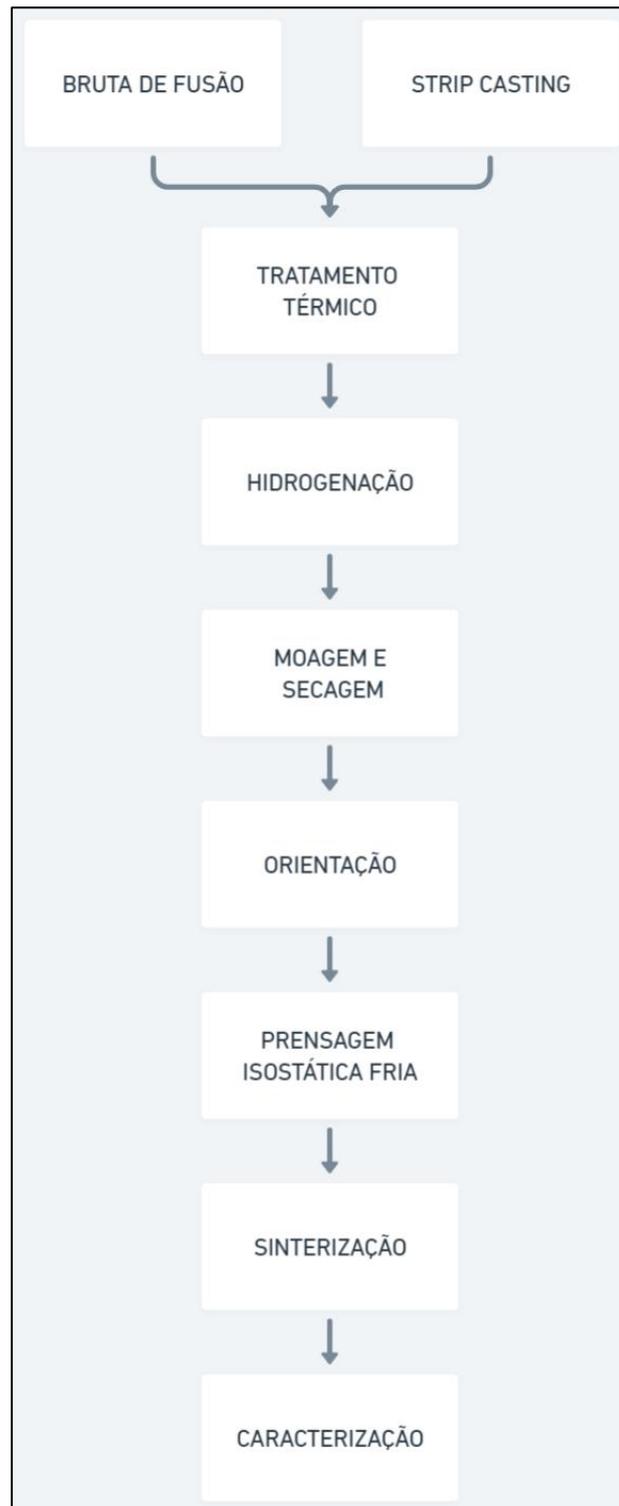
Liga SC	Composição Molar
Liga Nd14	$\text{Nd}_{14,1}\text{B}_{6,1}\text{Fe}_{\text{bal}}$
Liga (NdDy) ₁₄	$\text{Nd}_{8,7}\text{Dy}_{4,9}\text{B}_{6,1}\text{Fe}_{\text{bal}}$

Fonte: autor da dissertação.

4.3 Produção dos ímãs sinterizados

Os ímãs sinterizados foram produzidos a partir das ligas BF e SC. A rota utilizada foi a decrepitação por hidrogênio (HD), seguida da metalurgia do pó. A Figura 13 mostra o fluxograma do processo para obtenção dos ímãs sinterizados.

Figura 13: Fluxograma do processo de obtenção dos ímãs sinterizados pela rota de BF e SC.



Fonte: autor da dissertação.

4.3.1 Tratamento Térmico

A nomenclatura das amostras foi feita de acordo com a liga utilizada, o tempo de tratamento térmico e o tempo de moagem, essa descrição pode ser observada na Tabela 7.

Tabela 7: Relação entre o nome do ímã, o tempo de tratamento térmico e o tempo de moagem, pelo qual cada um dos ímãs passou.

Nomenclatura do Ímã	Tempo de Tratamento Térmico (h)	Tempo de moagem (min)
L1_60	0	60
L1TT2.5_60	2.5	60
L1TT5_45	5	45
L1TT5_53	5	53
L1TT5_60	5	60

Fonte: autor da dissertação.

4.3.2 Decrepitação por Hidrogênio

Cerca de 15 g de material é colocado em um cadinho e posteriormente em uma retorta. É na retorta que o processo de HD ocorre. Durante essa etapa do processo o hidrogênio foi introduzido no sistema com uma pressão de 2 bar. A Figura 14, mostra o sistema utilizado para a introdução de hidrogênio nas ligas magnéticas.

Figura 14: Sistema utilizado para realizar o processo de decrepitação por hidrogênio.



Fonte: autor da dissertação.

4.3.3 Moagem/ Secagem

Após a etapa HD a liga foi moída em um moinho planetário da marca *Fritsch Pulverisette 6*, as esferas usadas eram de inox e a proporção massa/esfera foi de 10:1. A liga foi moída por um período de 45 a 60 min, a fim de verificar qual seria o melhor tempo e o tamanho de grão ideal para a sinterização; e a velocidade de rotação foi de 200 rpm. Além disso, a fim de evitar a oxidação dos pós, o meio utilizado para a moagem foi o ciclohexano. A tabela 8 relaciona as ligas com o tempo de moagem.

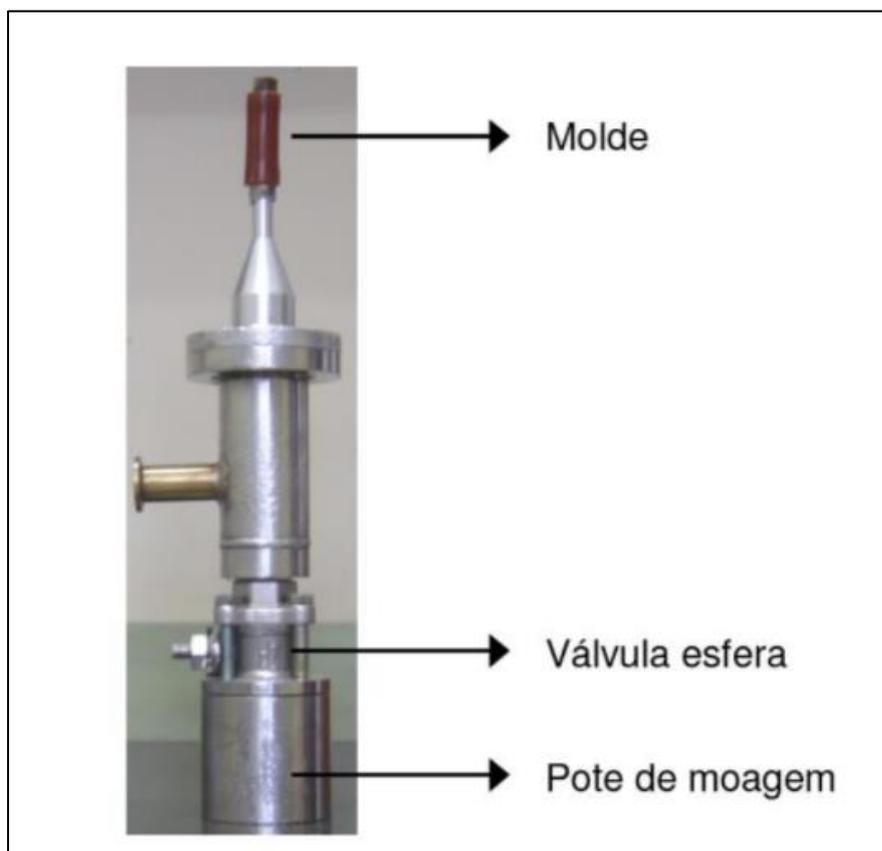
Tabela 8: Variação do tempo de moagem na liga Nd14.

Amostra	Tempo de Moagem (min)
L1_60	60
L1TT2.5_60	60
L1TT5_45	45
L1TT5_53	53
L1TT5_60	60

Fonte: autor da dissertação.

O processo de secagem foi realizado com o auxílio de um sistema produzido por Takiishi e colaboradores [62], que permite que o pó seja seco e transferido para o molde. A secagem é realizada sob vácuo por cerca de 40 minutos. A Figura 15 mostra o sistema de secagem e transferência dos pós magnéticos [62].

Figura 15: Sistema de secagem e transferência dos pós, desenvolvido por Takiishi e colaboradores.



Fonte: Takiishi, et al, 2002.

4.3.4 Adição de Disprósio

A variação da adição de disprósio nos ímãs foi estudada a partir da mistura da liga Nd14 ($\text{Nd}_{14,1}\text{B}_{6,1}\text{Fe}_{\text{bal}}$) com a liga NdDyCu ($\text{Nd}_{13}\text{Dy}_{7,5}\text{Cu}_1\text{B}_{6,1}\text{Fe}_{\text{bal}}$). A moagem foi realizada em moinho planetário com duração de 60 min.

A Tabela 9 correlaciona a quantidade da liga NdDyCu que foi adicionada a liga Nd14.

Tabela 9: Quantidades de Dy e Nd em cada uma das ligas, bem como a quantidade da liga de bruta de fusão adicionada à liga 1. Todas com tratamento térmico de 5h a 1100 °C.

Amostra	%m da liga BF	%m Dy	%m Nd
L1_60	0	0	31,00
L1TT5-10ND	10	1,68	30,50
L1TT5-20ND	20	3,36	30,00
L1TT5-30ND	30	5,04	29,18

Fonte: autor da dissertação.

4.3.5 Orientação de Partículas e Compactação

Após a secagem dos pós, estes são transferidos para um molde de borracha de aproximadamente 1cm³ sob atmosfera inerte, como nitrogênio ou argônio. Na Figura 16, pode-se observar o molde.

Figura 16: Molde de borracha para inserir os pós magnéticos após secagem e levar para a compactação.



Fonte: autor da dissertação.

O molde é levado para um magnetizador (LDJ modelo 450-20C) e o campo pulsado aplicado é de 6T (figura 17), em seguida, o pó é compactado em prensa isostática com pressão de 200 MPa. Na figura 17, pode-se observar o equipamento e como está montado.

Figura 17: Magnetizador, modelo LDJ 450-20C.



Fonte: Fim, 2018 [1].

4.3.6 Sinterização dos Pós

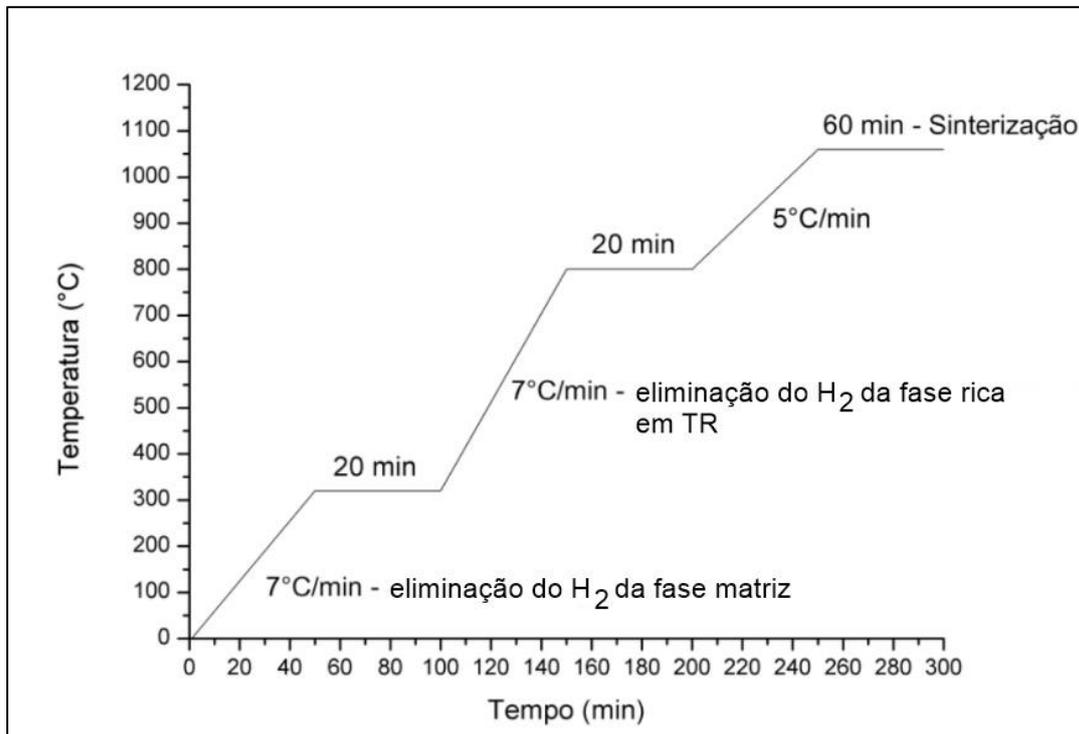
O material compactado é inserido em um cadinho de aço inox, que é acondicionado em uma retorta de mesmo material, e este é acoplado em um sistema de alto-vácuo (10^{-5} mbar) composto por uma bomba mecânica e uma bomba difusora.

Durante esse processo, o hidrogênio inserido no sistema começa a ser eliminado. Esse processo de liberação do H_2 ocorre em dois estágios. A primeira etapa ocorre em $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, com a saída do a liberação do H_2 da fase principal 2:14:2. A segunda etapa, em aproximadamente $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, o H_2 é eliminado da fase rica em TR. Os patamares de 20 min são planejados para que haja a recuperação do vácuo [1].

A temperatura final é de $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, segundo Davies e colaboradores, a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, a taxa de densificação do material é maior que 98% da densidade teórica. Isso ocorre pois o mecanismo de densificação dos ímãs de TR é a sinterização por fase líquida, que preenche os poros e o densifica [60].

Essa etapa da sinterização é importante, pois quanto mais fase líquida é gerada, mais fase intergranular de TR é formada. Essa camada se infiltra nos contornos de grãos e os isola, melhorando a coercividade. O ciclo térmico é descrito na Figura 18. [57, 59, 60]

Figura 18: Gráfico da temperatura de sinterização dos ímãs.



Fonte: adaptado de Silva, 2017 [2].

4.3.7 Caracterização

As caracterizações realizadas nos ímãs foram:

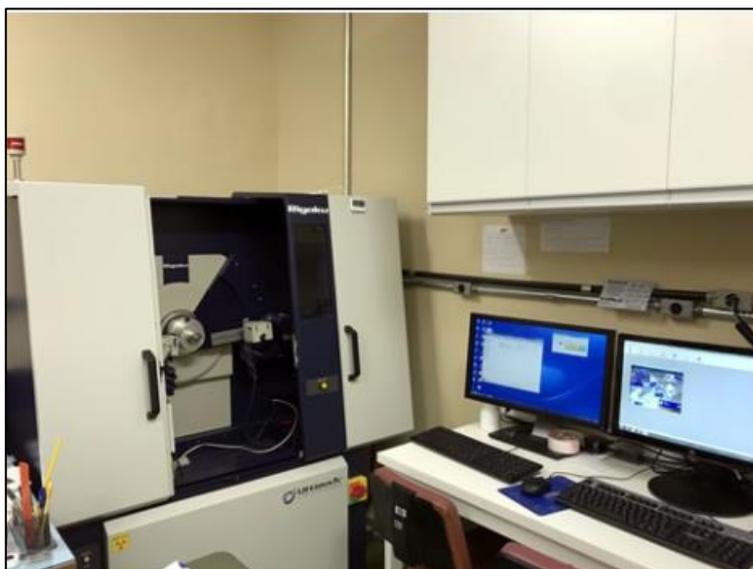
- a) Caracterização magnética usando o permeâmetro LDJ modelo BH-5000. Foi analisado o segundo quadrante do ciclo de histerese, no qual obtêm-se os principais dados referentes ao desempenho dos ímãs, como iH_c , Br e o BH_{max} .
- b) Caracterização microestrutural com o microscópio de varredura eletrônica (MEV), os equipamentos utilizados foram o Jeol modelo JSM-6390LV, cuja tensão de aceleração é de 15 keV, e o Jeol modelo JSM-6010LA, cuja tensão de aceleração é de 12 kV. A partir das imagens foi analisada a microestrutura e a distribuição do tamanho de grão. Os contornos de grãos de ambas as ligas e ímãs foram revelados por ataque químico utilizando uma solução de água-régia; água deionizada, ácido nítrico e ácido clorídrico na

proporção de 1:1:2, respectivamente. Por meio do *software ImageJ*, obteve-se os dados de tamanho de grão.

- c) Caracterização cristalográfica, usando difrações de raios X, o equipamento usado foi o Rigaku modelo Ultima-IV, como monocromador de grafite no feixe difratado (secundário) e detector de cintilação de NaI(Tl). Com a análise dos difratogramas, utilizando o *software Crystallographic Search Match*, as fases do material foram identificadas. Na figura 19 (a – b), têm-se fotos do equipamento de difração.

Figura 19: Difratorômetro de raios X, modelo Rigaku Ultima-IV.

(a)



(b)



Fonte: Cristalmat [64].

- d) Caracterização química, por meio da fluorescência de raios X, o equipamento utilizado foi o espectrômetro de raios X Rigaku, modelo Primini, que funciona por dispersão de comprimento de onda. Na Figura 20, têm-se o espectrômetro de raios X.

Figura 20: Espectrômetro de raios X, modelo Rigaku Primini.



Fonte: Cristalmat [64].

- e) Caracterização da densidade foi realizado utilizando o método de Arquimedes. No método de Arquimedes foram obtidos os valores da massa da amostra seca (m_s), úmida (m_u) e imersa (m_i) em água deionizada. Para o cálculo da densidade (ρ) utilizou-se a seguinte equação [27]:

$$\rho = \frac{m_s}{(m_u - m_i)} \times \rho_{H_2O} \quad (4)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Liga Bruta de Fusão Rica em TRs

Durante o processo de produção da liga NdDyCu BF no IPT ($Nd_{13,0}Dy_{7,5}Cu_{1,0}B_{5,6}Fe_{bal}$), obteve-se uma amostra cilíndrica com 11 cm de diâmetro e 1 cm de altura, com 850 g. Essa amostra foi analisada e os dados de fluorescência de raios X estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Resultados da análise de FRX da liga NdDyCu.

Elemento	%m FRX	%m corrigida	%m nominal	%at calculada
Al	0,186 ± 0,006	-	-	-
Si	0,175 ± 0,005	-	-	-
Fe	58,88 ± 0,18	56,7	55,49	75,07
Cu	1,84 ± 0,02	0,89	0,89	1,00
Nd	25,043 ± 0,09	25,4	25,98	12,37
Dy	13,9 ± 0,1	14,1	16,80	6,08
B	-	0,84	0,84	5,49

Fonte: autor da dissertação.

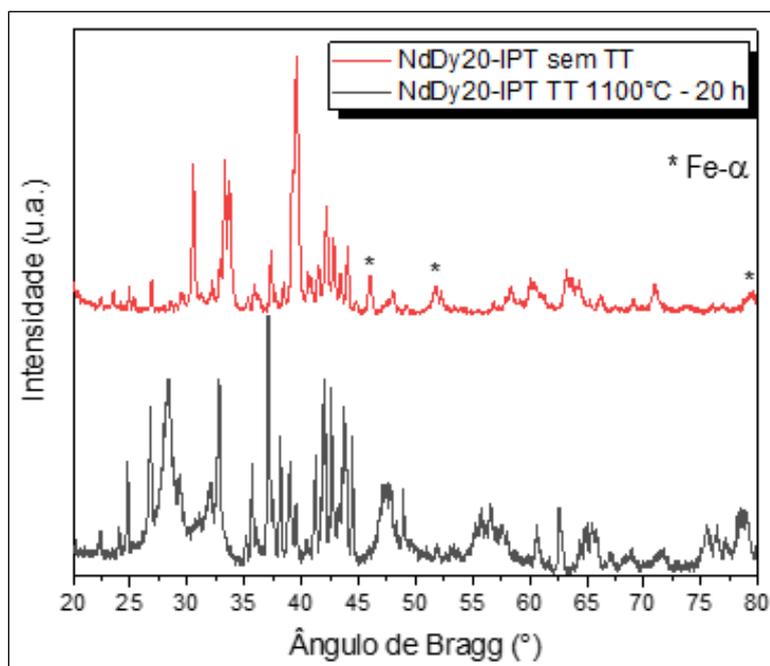
Após a análise de fluorescência, constatou-se a presença de elementos químicos como alumínio e sílica, possivelmente provenientes do cadinho no qual a liga foi fundida.

Também foi necessário fazer uma correção da composição química, uma vez que, o boro (B) encontra-se abaixo do limite de detecção do equipamento de fluorescência. Considerou-se o teor de B igual ao da composição nominal da liga de 0,84 %massa. O mesmo processo foi realizado para o cobre, considerou-se 0,89 %massa e com isso, eliminou-se os contaminantes. Após a correção constatou-se que houve uma perda no Nd e no Dy durante o processamento da liga.

A liga NdDyCu foi produzida com o objetivo de ser um aditivo para os ímãs sinterizados, isso porque ela é uma liga rica em terras-raras. A Figura 21 mostra os resultados da difração de raios X realizada nessa liga. Todas as fases foram identificadas por meio do software, *Crystallographica Search Match*.

Na amostra sem tratamento térmico, duas fases foram identificadas, sendo elas: a fase magnética $Nd_2Fe_{14}B$ e o $Fe-\alpha$, os picos de ferro livre são observados próximos aos ângulos 45° , 50° e 80° . Já na amostra tratada foi observada somente a fase $Nd_2Fe_{14}BH_{1,04}$. Isso mostra que além de não haver a presença do ferro livre, que é prejudicial para as propriedades magnéticas, o tratamento ainda facilitou a absorção do hidrogênio dentro da liga. Esse é um dos motivos pelo qual a fase identificada possui o hidrogênio.

Figura 21: Difratoograma da liga NdDyCu com e sem tratamento térmico da 1100 °C por 20h.



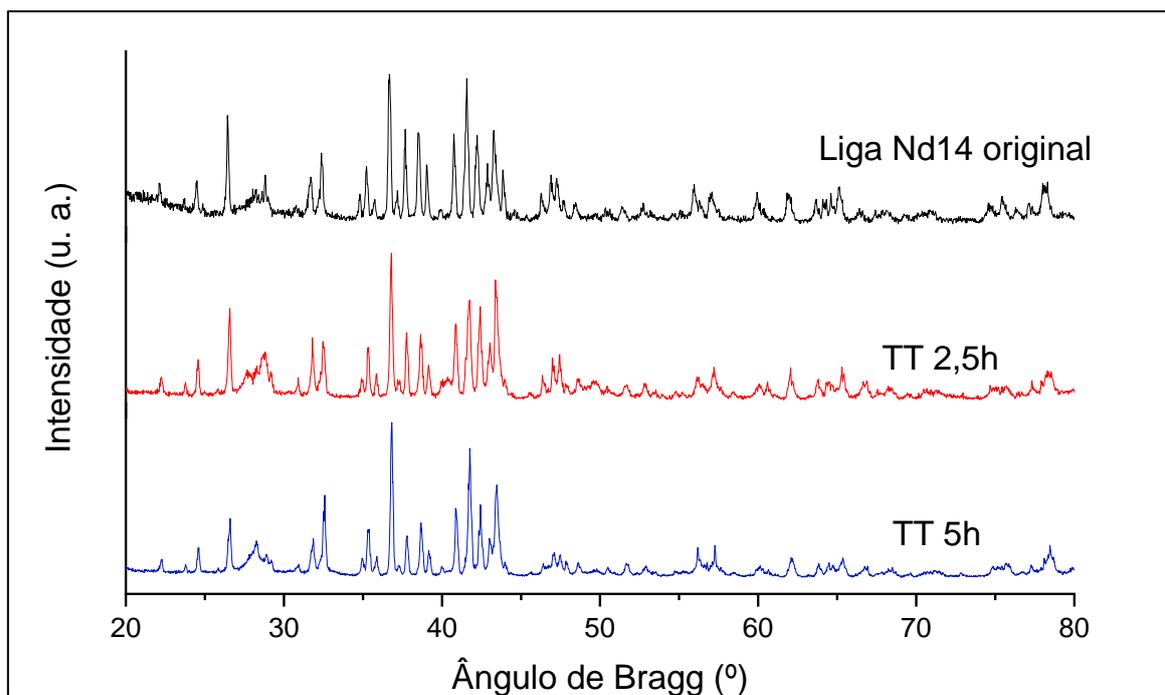
Fonte: autor da dissertação.

5.2 Ligas *Strip Casting*

A análise de difração de raios X confirmou a presença do Fe- α , ao tentar produzir os ímãs, as propriedades magnéticas apresentadas eram aquém dos valores teóricos. Por este motivo, foi necessário realizar uma etapa extra de tratamento térmico, o objetivo era remover a fase de ferro livre - como essa fase é magneticamente mole, ela se desmagnetiza rápido, impactando nas propriedades gerais dos ímãs – e homogeneizar as estruturas dos ímãs. A Figura 22 mostra os difratogramas obtidos com a liga Nd14, sem e com TT de 2,5 h e 5 h à 1100 °C.

O ferro livre nessa liga não era esperado, uma vez que, o processo pelo qual a liga foi produzida inibiria o surgimento da fase de Fe- α . Isso indica que provavelmente ocorreu um erro na produção das ligas adquiridas da empresa *Less Common Metal Ltd.* da Inglaterra, como por exemplo não ter distanciado adequadamente a roda do bocal em que saia o jato da liga ou a rotação da roda não foi o suficiente para inibir a formação da fase de ferro livre [37, 38, 39, 40].

Figura 22: Difratogramas da liga Nd14 sem e com tratamento térmico de 2,5h e 5h, à 1100 °C.

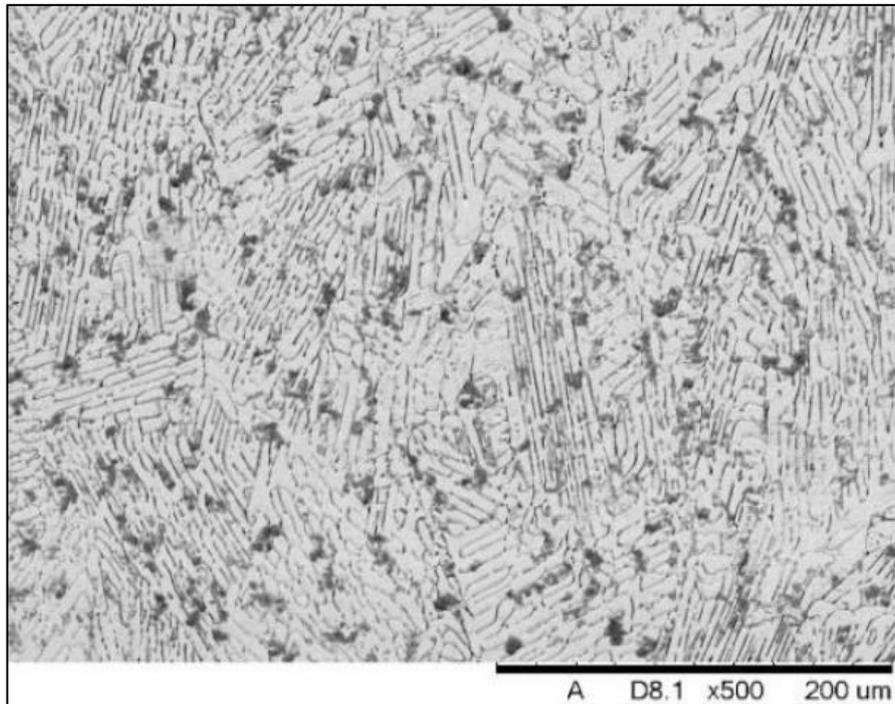


Fonte: autor da dissertação.

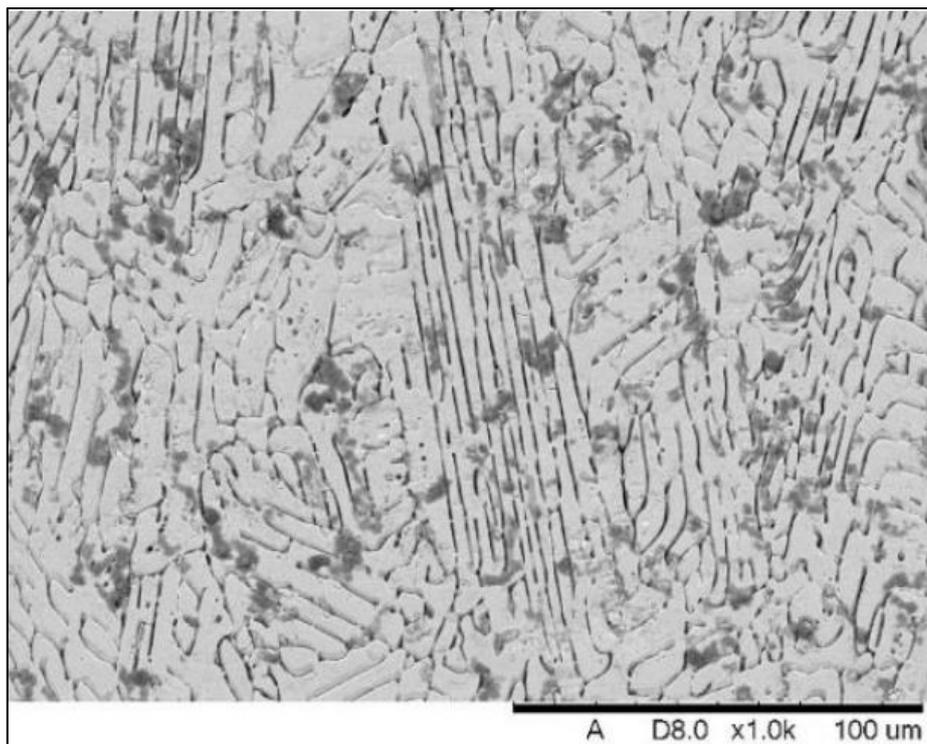
As Figuras 23 (a - b) mostram as micrografias obtidas a partir das ligas de strip casting (SC), Nd14, sem tratamento térmico e com aumento de 500 x e 1000 x, respectivamente. Observa-se que os grãos são pequenos e lamelados, com estruturas dendríticas. Já os pontos mais escuros são referentes ao ferro livre dentro da microestrutura, pode-se perceber que antes de efetuar o tratamento térmico havia grandes quantidades de Fe- α na estrutura.

Figura 23: Micrografias da liga Nd14 SC obtida com microscópio eletrônico de varredura (MEV), ambas sem tratamento térmico (a) aumento de 500 x e (b) com aumento de 1000 x.

(a)



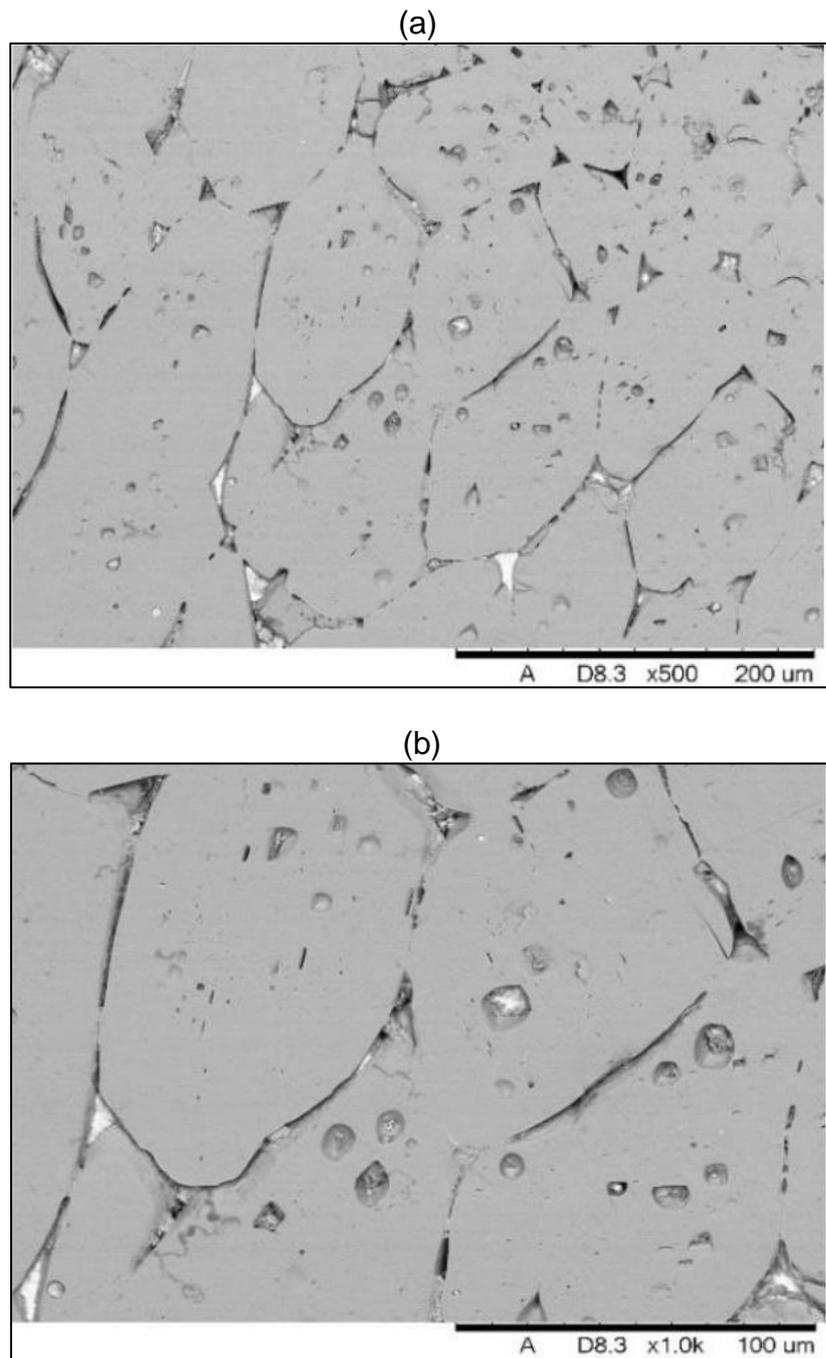
(b)



Fonte: autor da dissertação.

As Figuras 24 (a - b) mostram a liga Nd14 SC com tratamento térmico de 2,5 h a 1100 °C, com aumento de 500 x e 1000 x respectivamente. Nota-se um crescimento de grão e que os pontos escuros presentes na Figura 23 já não aparecem mais, comprovando que o TT foi efetivo para eliminar o Fe- α da liga.

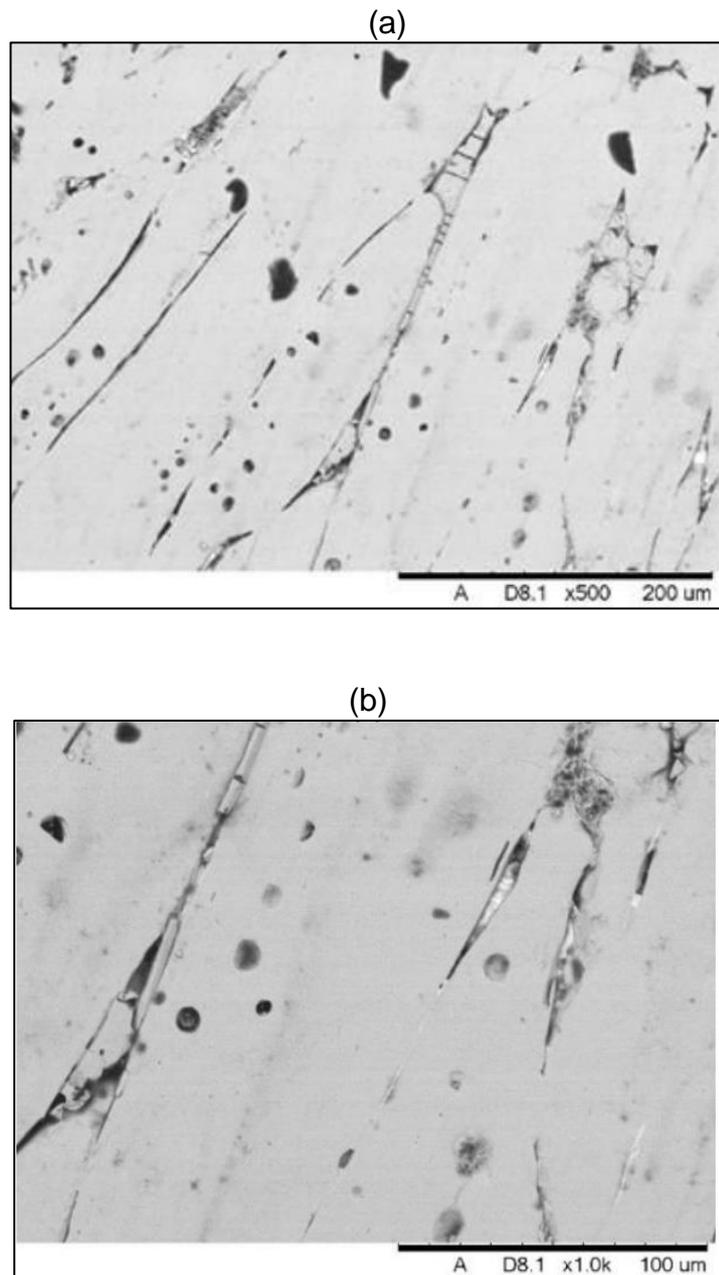
Figura 24: Micrografia da liga Nd14 SC obtida com microscópio eletrônico de varredura com tratamento térmico de 2,5 h a 1100 °C, (a) com aumento de 500 x e (b) com aumento de 1000 x.



Fonte: autor da dissertação.

As Figuras 25 (a – b), mostram as micrografias da liga Nd14, com tratamento térmico de 5 h a 1100 °C, com aumento de 500 x e 1000 x, respectivamente. Observa-se que houve um crescimento de grão ainda maior do que o TT de 2,5 h a 1100 °C, tanto que na figura 25 (a – b). Grãos grandes podem ser um problema, por serem maior do que o necessário, não se obtém boas propriedades magnéticas, porém como eles ainda passariam pela etapa de moagem o tamanho inicial não gerou grandes impactos nas propriedades magnéticas. Também não há a presença de ferro livre, possivelmente os pontos escuros observados são apenas poros.

Figura 25: Micrografias da liga Nd14 SC obtidas por microscópio eletrônico de varredura, ligas com TT de 5 h a 1100 °C, (a) com aumento de 500 x e (b) com aumento de 1000 x.



Fonte: autor da dissertação.

5.3 Ímãs sinterizados

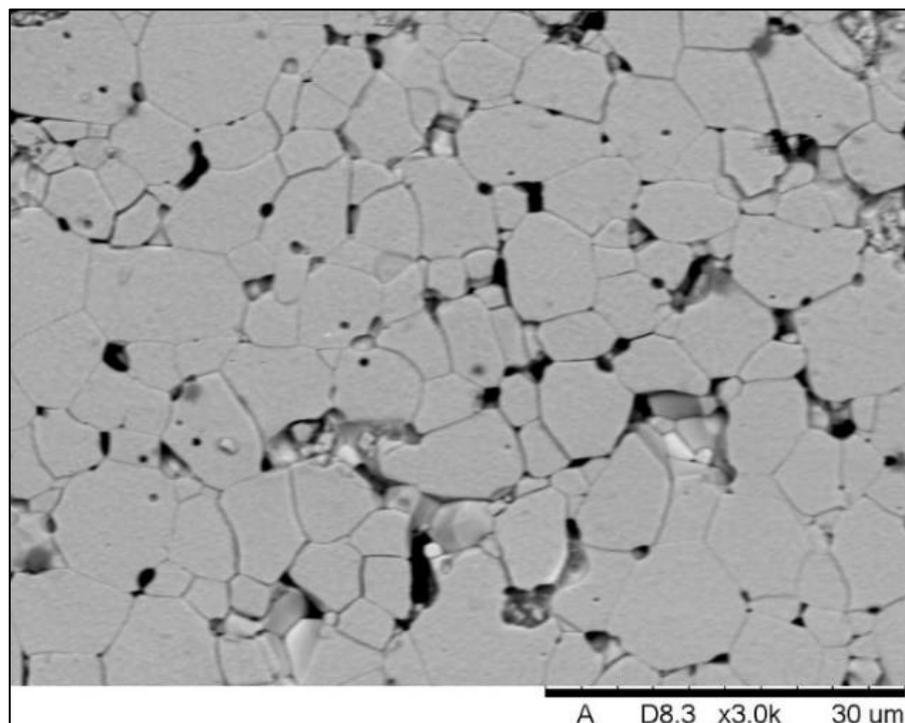
5.3.1 Tratamento Térmico

As Figuras 26 (a - b) e 27 (a - b) mostram informações relacionadas com o tamanho de grão, por meio de histogramas e micrografias dos ímãs L1TT2.5_60 e da L1TT5_60, respectivamente.

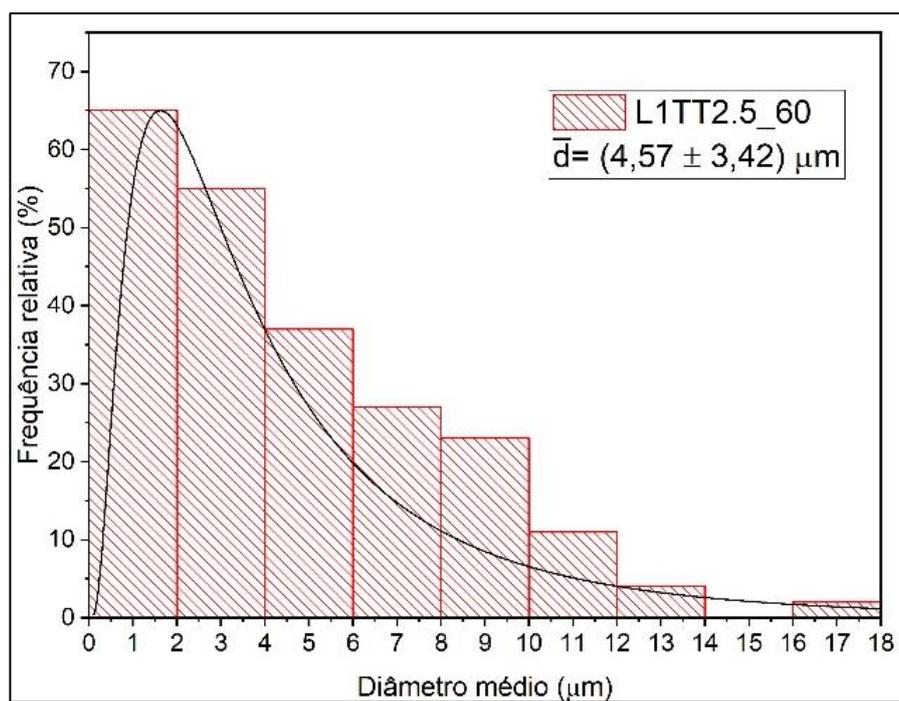
Por meio de uma análise das micrografias (Figuras 26 e 27 (a)), pode-se observar que as microestruturas são parecidas e que os tamanhos de grão são ligeiramente diferentes, sendo assim heterogêneos. Essa informação foi confirmada pela análise do tamanho dos grãos por software. Já as figuras 26 e 27 (b) gráficos de distribuição de tamanho médio de grão. Um ajuste foi feito, seguindo a curva da função logarítmica.

Figura 26: (a) Micrografia do ímã L1TT2.5_60 obtida por MEV e atacada quimicamente com solução de água-régia. (b) Histograma dos tamanhos de grãos do ímã L1TT2.5_60.

(a)



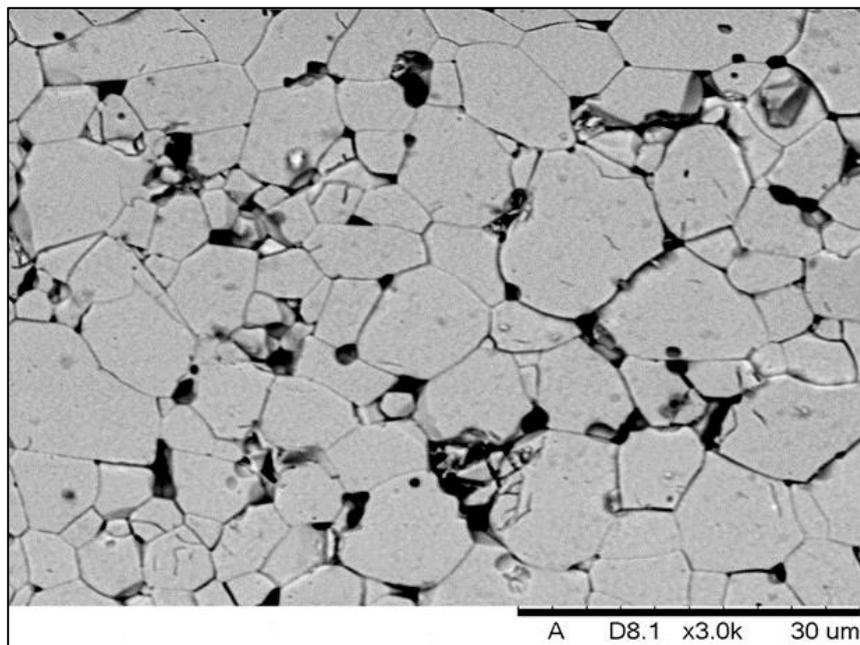
(b)



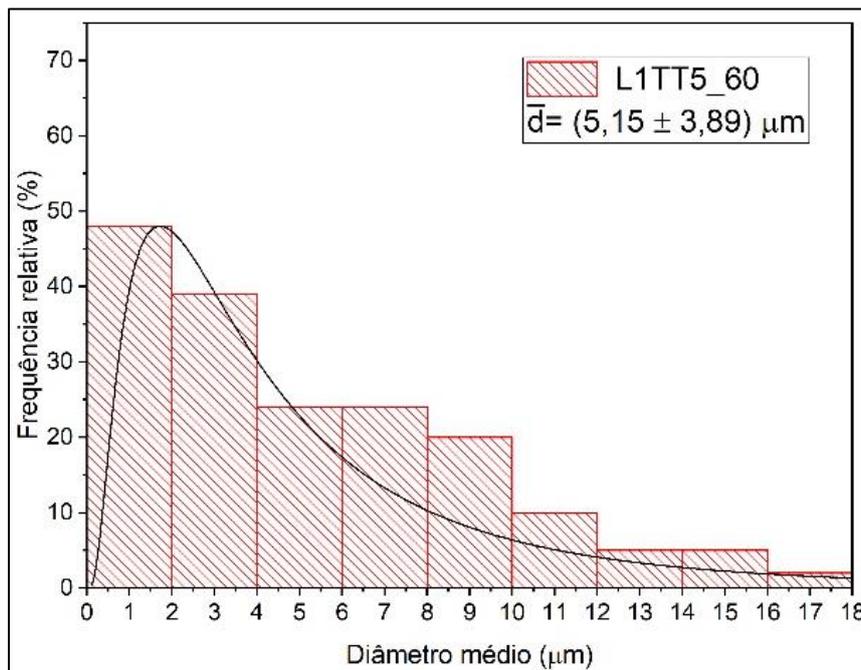
Fonte: autor da dissertação.

Figura 27: (a) Micrografia do ímã L1TT5_60 obtida por MEV e atacada quimicamente com solução de água-régia. (b) Histograma dos tamanhos de grãos do ímã L1TT5_60.

(a)



(b)



Fonte: autor da dissertação.

Após a análise da micrografia, observou-se que o tamanho médio de grão e o desvio padrão são da mesma ordem de grandeza, isso acontece pois de forma geral a distribuição de grãos costuma acontecer de forma lognormal,

no qual há mais grãos pequenos do que grandes. Os valores observados foram: L1TT2.5_60 $\bar{d} = (4,57 \pm 3,42) \mu m$ e para o ímã L1TT5_60 foi de $\bar{d} = (5,15 \pm 3,89) \mu m$. Pode-se perceber que o aumento do tempo de tratamento térmico, maior o tamanho do grão obtido. E apesar desse aumento, há uma boa distribuição granulométrica e a maioria dos grãos encontra-se abaixo dos 10 μm .

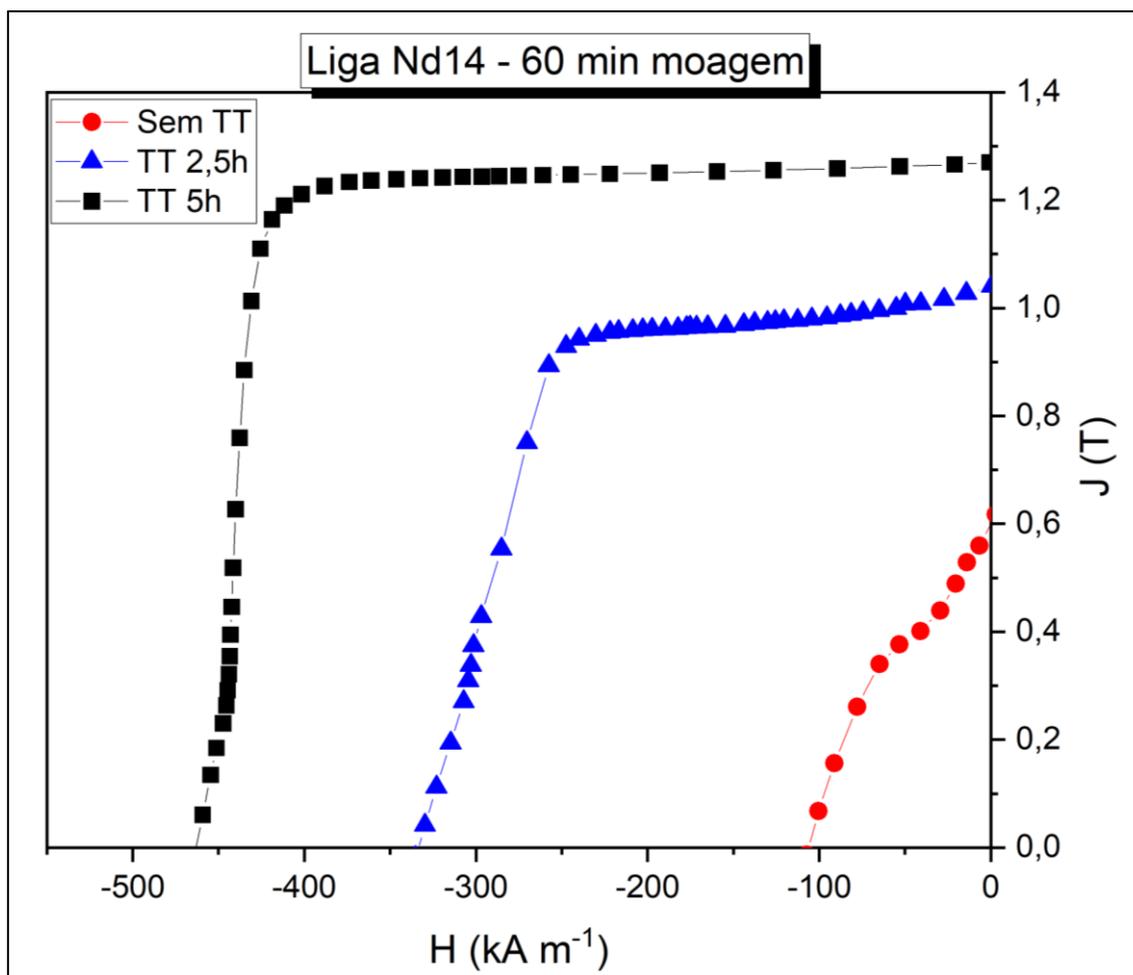
O tamanho do grão obtido neste trabalho é condizente com os estudos de Fim (2018), uma vez que, os grãos estão situados entre 2 e 6 μm . Sabe-se também que grãos muito grandes são prejudiciais para as propriedades magnéticas, já que, eles facilitam a nucleação dos domínios reversos. Sendo assim, as condições de processamento e tratamento térmico devem ser controladas para evitar que os grãos apresentem um crescimento excessivo na etapa de sinterização.

Estudos de Sepehri-Amin e colaboradores, 2014, mostrou que há uma relação entre o tamanho de grão e as propriedades magnéticas, especialmente na coercividade. A redução de 2 μm no tamanho, pode levar a um aumento de até 0,4 T no iH_c [65].

A Figura 28 mostra informações referentes as propriedades magnéticas dos ímãs obtidos a partir da liga Nd14 com os tratamentos térmicos de 0h ($iH_c = 107 \text{ kA.m}^{-1}$, $J_r = 0,76 \text{ T}$, $BH_{\text{max}} = 0,81 \text{ kJ.m}^{-3}$), 2,5h ($iH_c = 358 \text{ kA.m}^{-1}$, $J_r = 1,05 \text{ T}$, $BH_{\text{max}} = 2,44 \text{ kJ.m}^{-3}$) e 5h ($iH_c = 462 \text{ kA.m}^{-1}$, $J_r = 1,27 \text{ T}$, $BH_{\text{max}} = 4,54 \text{ kJ.m}^{-3}$), ambos com tempo de moagem de 60 min. Já os valores de jH_c , J_r e BH_{max} são apresentados na Tabela 11.

A liga Nd14 sem tratamento térmico apresentou menores valores de propriedades magnéticas quando comparados aos demais resultados obtidos, como mencionado previamente a liga continha ferro livre, o que visivelmente prejudicou as propriedades magnéticas.

Figura 28: Curva de desmagnetização dos ímãs obtidos a parti da liga Nd14 com tempo de moagem de 60 min e tratamento térmico de 2,5 e 5h.



Fonte: autor da dissertação.

Tabela 11: Valores das principais propriedades magnéticas dos ímãs obtidos a partir da liga Nd14, com tratamento térmico de 2,5h e 5h, respectivamente.

TT (h)	iH_c (kA.m ⁻¹)	Br (T)	BH _{max} (kJ.m ⁻³)
0	107	0,76	0,81
2,5	358	1,05	2,44
5	462	1,27	4,54

Fonte: autor da dissertação.

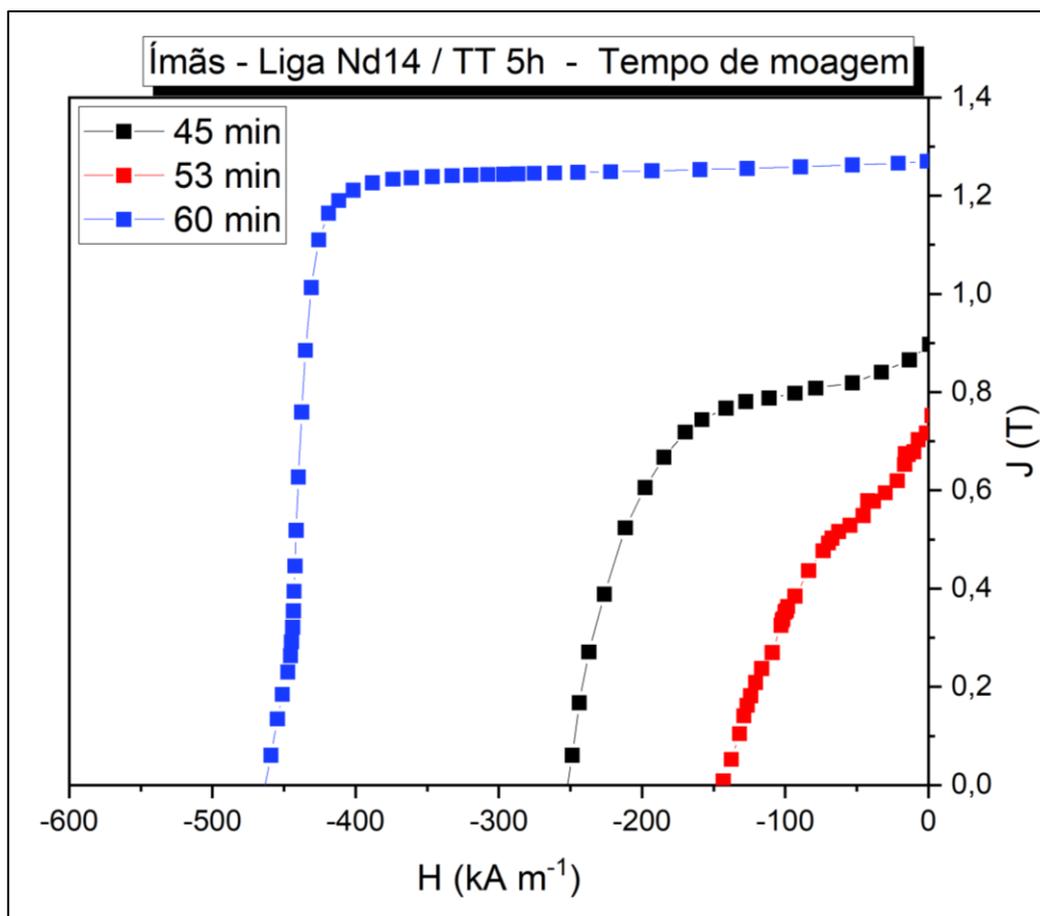
5.3.2 Tempo de Moagem

As curvas de desmagnetização foram obtidas a partir dos ímãs sinterizados por meio da liga Nd14, todas com o tratamento térmico de 5h, porém o tempo de moagem foi variado, de 45 a 60 minutos. Sabe-se que o tempo de 60 min de moagem é suficiente para garantir boas propriedades

magnéticas em ligas produzidas por fusão, entretanto, outros tempos de moagem foram utilizados em uma tentativa de reduzir o tempo de processamento e o custo, além de que, o método de preparação (strip casting) não geraria problemas microestruturais.

A Figura 29 e Tabela 12 trazem as informações referentes ao jH_c . Embora o tempo de moagem de 45 e 53 min economize energia, as propriedades magnéticas obtidas não foram as melhores. Dessa forma o tempo de moagem ideal para a obtenção de maiores valores de propriedades magnéticas foi de 60 minutos. Nota-se ainda que a amostra cujo tempo de moagem foi de 53 minutos apresentou valores mais baixos de propriedades magnéticas que as demais amostras ($iH_c = 144 \text{ KAm}^{-1}$, $J_r = 0,73 \text{ T}$ e $BH_{\max} = 0,59 \text{ KJm}^{-3}$). Já a amostra com 45 minutos de moagem ($iH_c = 252 \text{ KAm}^{-1}$, $J_r = 0,89 \text{ T}$ e $BH_{\max} = - \text{KJm}^{-3}$) apesar de apresentar valores medianos para as propriedades magnéticas, ainda assim ficaram 45% abaixo dos valores apresentados pela liga com 60 minutos de moagem ($iH_c = 462 \text{ KAm}^{-1}$, $J_r = 1,27 \text{ T}$ e $BH_{\max} = 4,54 \text{ KJm}^{-3}$).

Figura 29: Curvas de magnetização dos ímãs produzidos com a liga Nd14 com tratamento térmico de 5h, com variações no tempo de moagem de 45, 53 e 60 min.



Fonte: autor da dissertação.

Tabela 12: Propriedades magnéticas dos ímãs produzidos com a liga Nd14 com tratamento térmico de 5h, com variações no tempo de moagem de 45, 53 e 60 min.

Tempo de Moagem (min)	iH_c (kA m ⁻¹)	Br (T)	BH _{max} (kJm ⁻³)
45	252	0,89	-
53	144	0,73	0,59
60	462	1,27	4,54

Fonte: autor da dissertação.

5.3.3 Adição de Disprósio

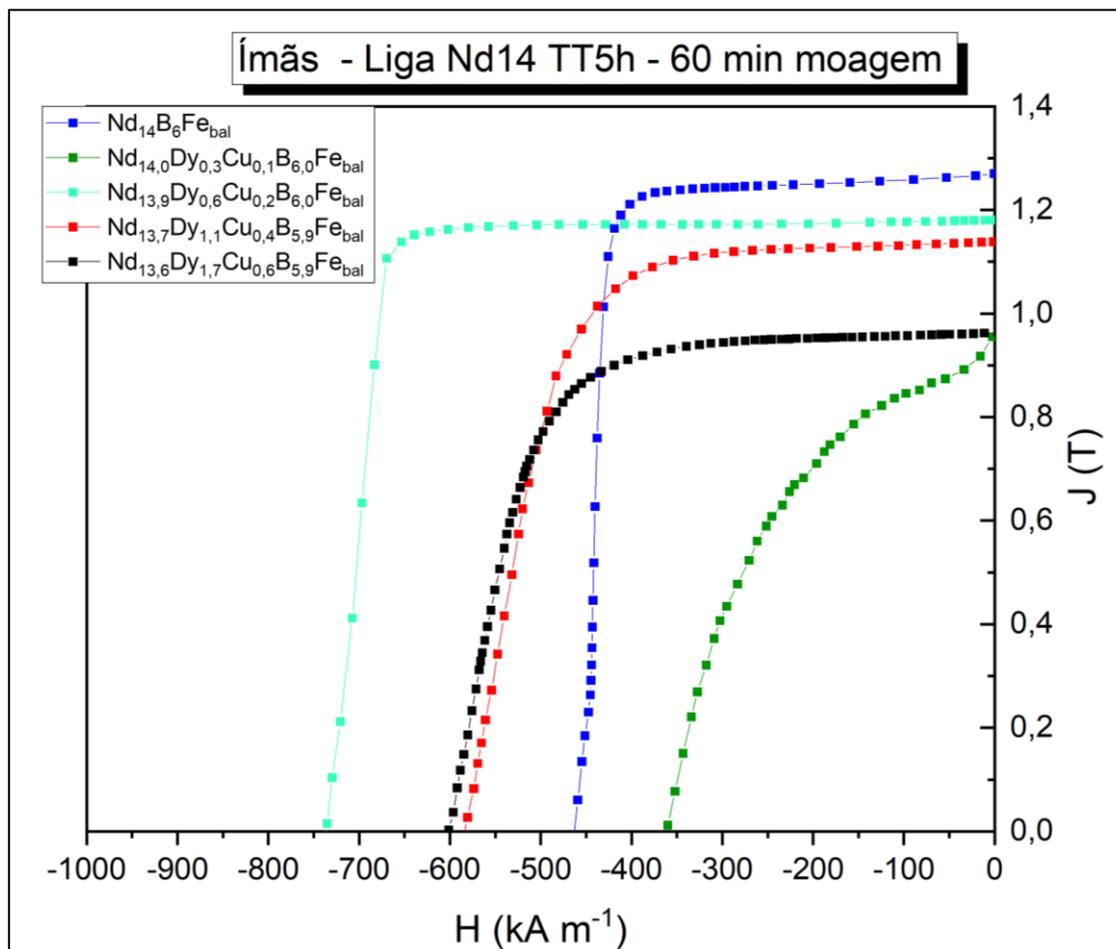
A adição de disprósio nas ligas promove a melhora das propriedades magnéticas; principalmente a coercividade, refina o tamanho de grão e promove estabilidade térmica.

Estudos mostraram que, mesmo com a inclusão do disprósio não é possível ter um aumento em todas as propriedades magnéticas. A coercividade é a propriedade que aumenta, enquanto a remanência e o BH_{\max} tendem a decair, conforme estudos de Chang et al, 1998; Fang et al, 1998; e Davies et al, 2001; comprovam o fato de que não é possível melhorar todas as propriedades.

A Figura 30 traz a curva de desmagnetização dos ímãs produzidos com a liga Nd14, com tratamento térmico de 5h e com variações de disprósio, todas as ligas foram moídas por 60 min. Os valores das propriedades magnéticas para o ímã sem adição de disprósio foram: $iH_c = 462 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $J_r = 1,27 \text{ T}$, $BH_{\max} = 4,54 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$. Pode-se perceber que o acréscimo 10% da liga NdDyCu na massa causou um aumento no valor do iH_c , mas leves decréscimos nos valores de J_r e BH_{\max} ($iH_c = 736 \text{ KAm}^{-1}$, $J_r = 1,18 \text{ T}$ e $BH_{\max} = 4,32 \text{ KJm}^{-3}$). O ímã com 20% da liga NdDyCu apresentou valores de propriedades intermediárias ($iH_c = 587 \text{ KAm}^{-1}$, $J_r = 1,13 \text{ T}$ e $BH_{\max} = 3,69 \text{ KJm}^{-3}$). Já o ímã com 30% de Dy na massa obteve alguns valores inferiores ao demais ($iH_c = 601 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $J_r = 0,96 \text{ T}$, $BH_{\max} = 2,73 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$). Assim, à medida que mais Dy é adicionado na liga, algumas propriedades magnéticas começam a decair. Na literatura, estudos de Bai, 2007 e Tenaud, 1991, já mostraram que o aumento de Dy nas ligas causa uma diminuição nas propriedades [61, 66].

A Tabela 13 mostra as informações referentes as propriedades magnéticas em função da adição de disprósio na liga, mostrando que a adição de 0,84% m de Dy na liga gerou melhores valores nas propriedades magnéticas, sendo assim a melhor quantidade para incluir nas ligas.

Figura 30: Propriedades magnéticas dos ímãs obtidos a partir da liga Nd14 com tratamento de 5h com adição de porcentagens distintas da liga NdDyCu, todos moídos por 60 min.



Fonte: autor da dissertação.

Tabela 13: Propriedades magnéticas dos ímãs obtidos a partir da liga Nd14 com tratamento de 5h com adição de porcentagens distintas da liga NdDyCu, ambas moídas por 60 min.

%m da liga NdDyCu	iH_c (kAm ⁻¹)	Br (T)	BH _{max} (kJm ⁻³)
0	462	1,27	4,54
5	358	0,96	2,47
10	736	1,18	4,32
20	587	1,13	3,69
30	601	0,96	2,73

Fonte: autor da dissertação.

Embora a composição química seja importante, a densificação do ímã também impacta nos valores das propriedades magnéticas. A Tabela 14

apresenta os dados de densidade e um comparativo com a densidade teórica do NdFeB ($\rho = 7,64 \text{ g/cm}^3$).

Tabela 14: Densidade dos ímãs produzidos e a comparação em porcentagem com a densidade teórica.

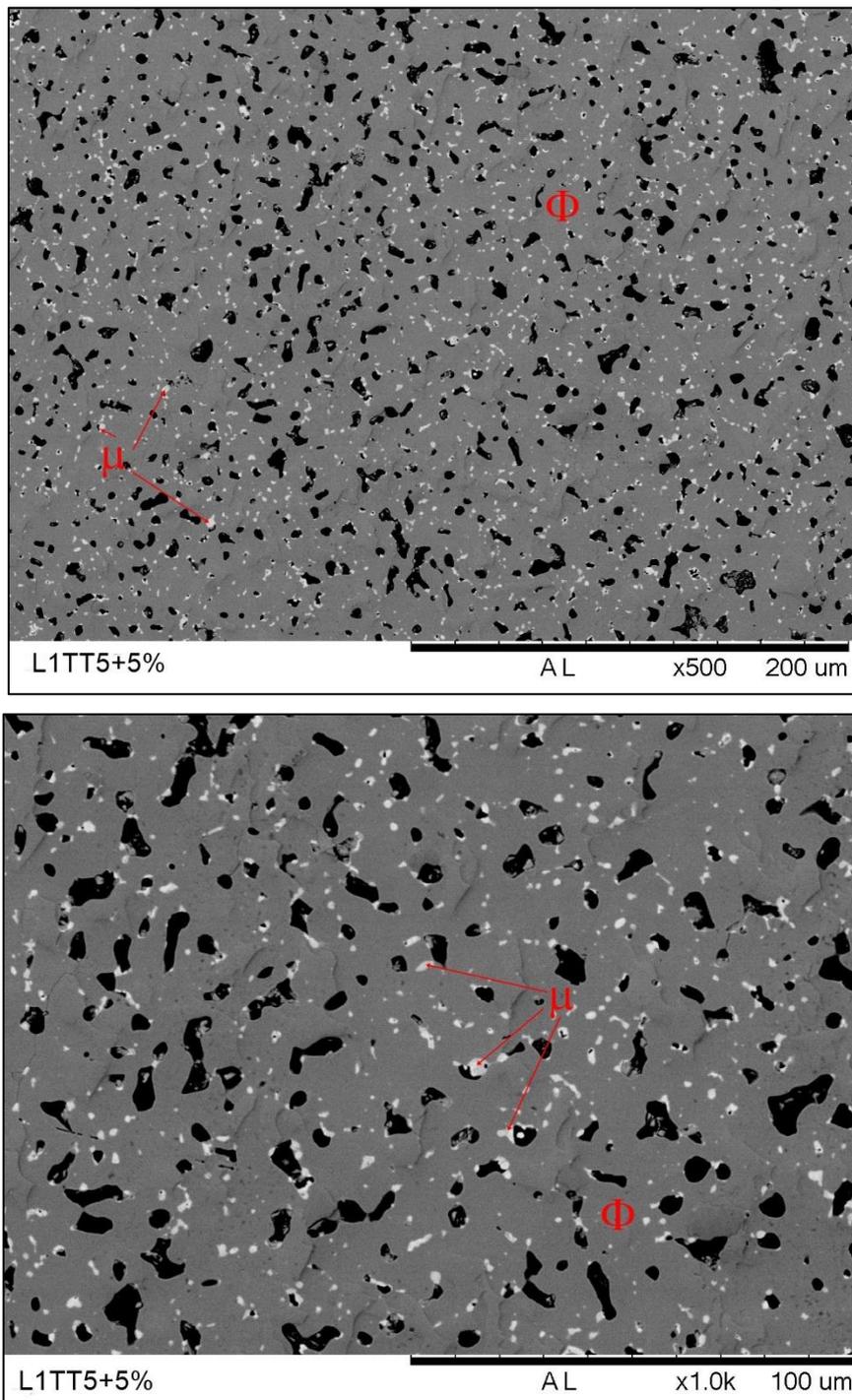
%m da liga NdDyCu	Densidade (g/cm³)	Relação com a densidade teórica (%)
5	6,76 ± 0,05	88,5
10	7,34 ± 0,01	96,1
20	6,65 ± 0,01	87,1
30	6,54 ± 0,01	85,6

Fonte: autor da dissertação.

A densidade de um ímã está relacionada com a remanência, tanto que os ímãs com menores densidades relativas à teórica apresentaram menores valores de remanência. O que é comprovado pelo fato de que o ímã com 10% da liga NdDyCu adicionada gerou melhores valores na remanência e na coercividade. Estes dados são corroborados por estudos de Liu, et al, 2003.

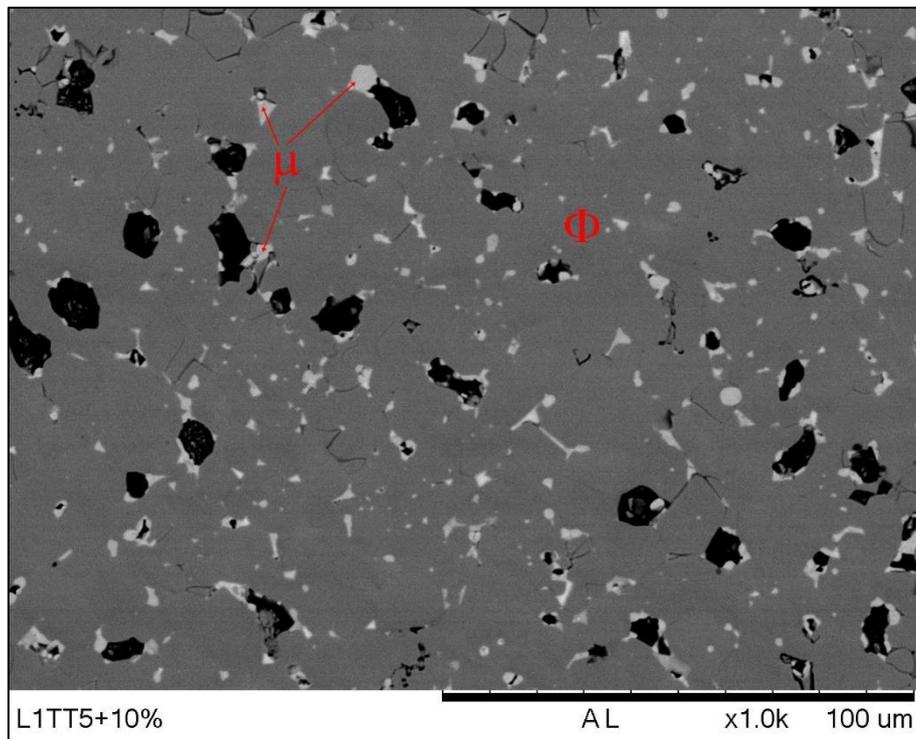
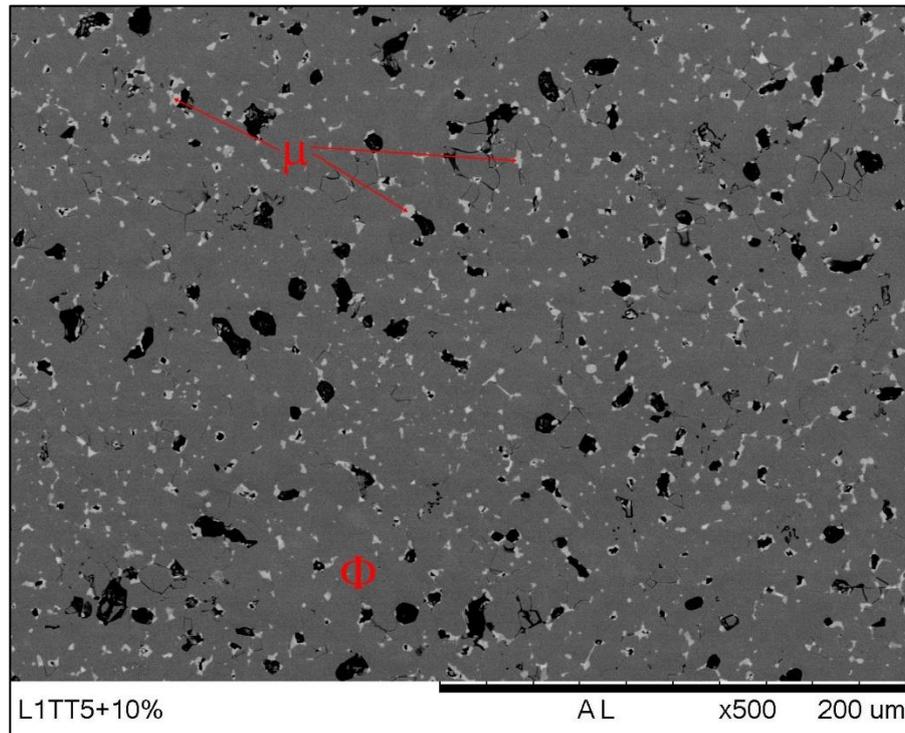
As Figuras 31 à Figura 34 apresentam as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos ímãs produzidos. As micrografias apresentam a microestrutura padrão de ímãs TR-FE-B com as duas principais fases: fase matriz ((Nd,Dy)₂Fe₁₄B – Φ) e a fase rica em Nd (μ).

Figura 31: Micrografias do ímã L1TT5+5%, (a) com aumento de 500 vezes e (b) com aumento de 1000 vezes. Amostras sem ataque para observar a distribuição de fases dentro do material.



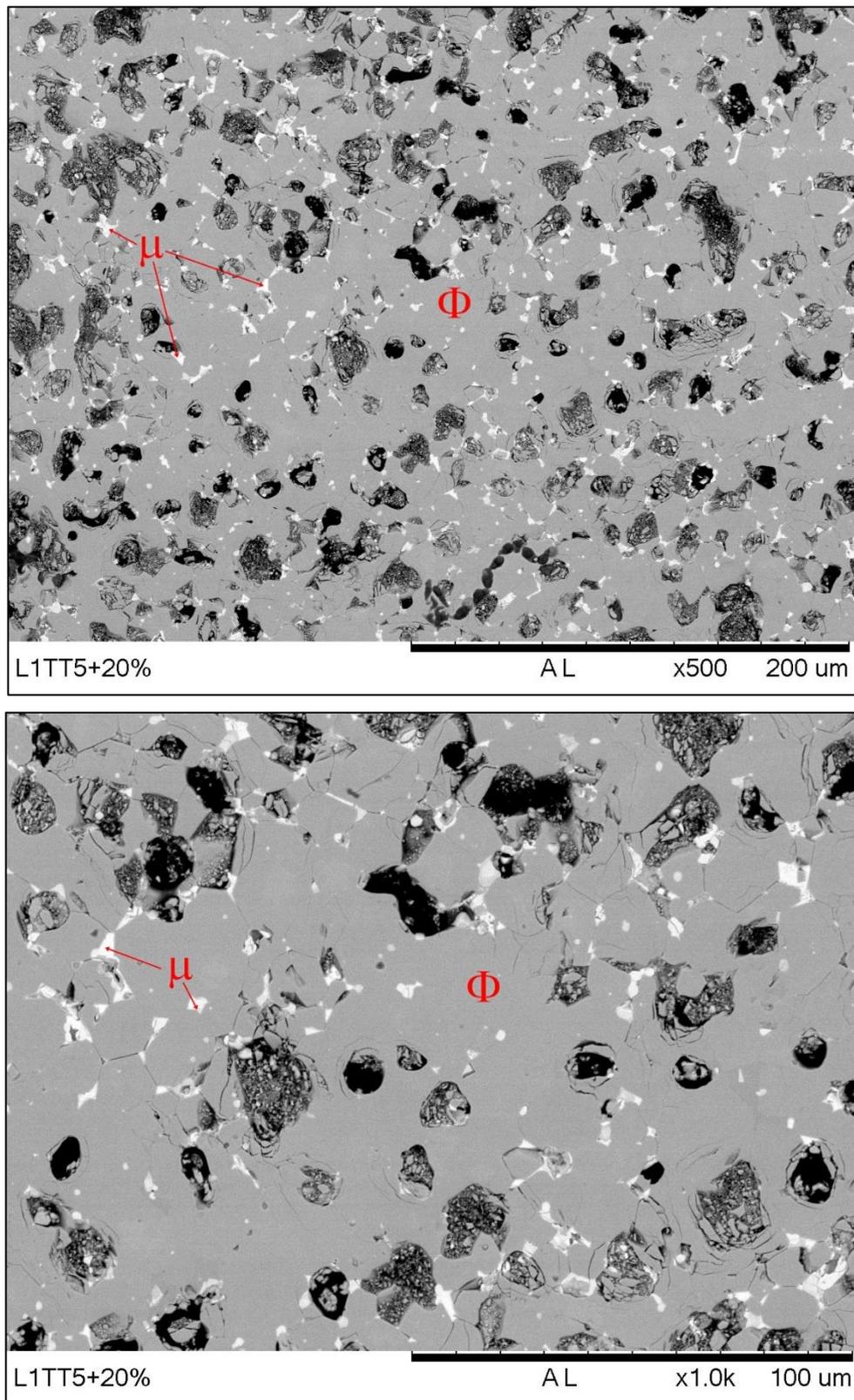
Fonte: autor da dissertação.

Figura 32: Micrografias do ímã L1TT5+10%, (a) com aumento de 500 vezes e (b) com aumento de 1000 vezes. Amostras sem ataque para observar a distribuição de fases dentro do material.



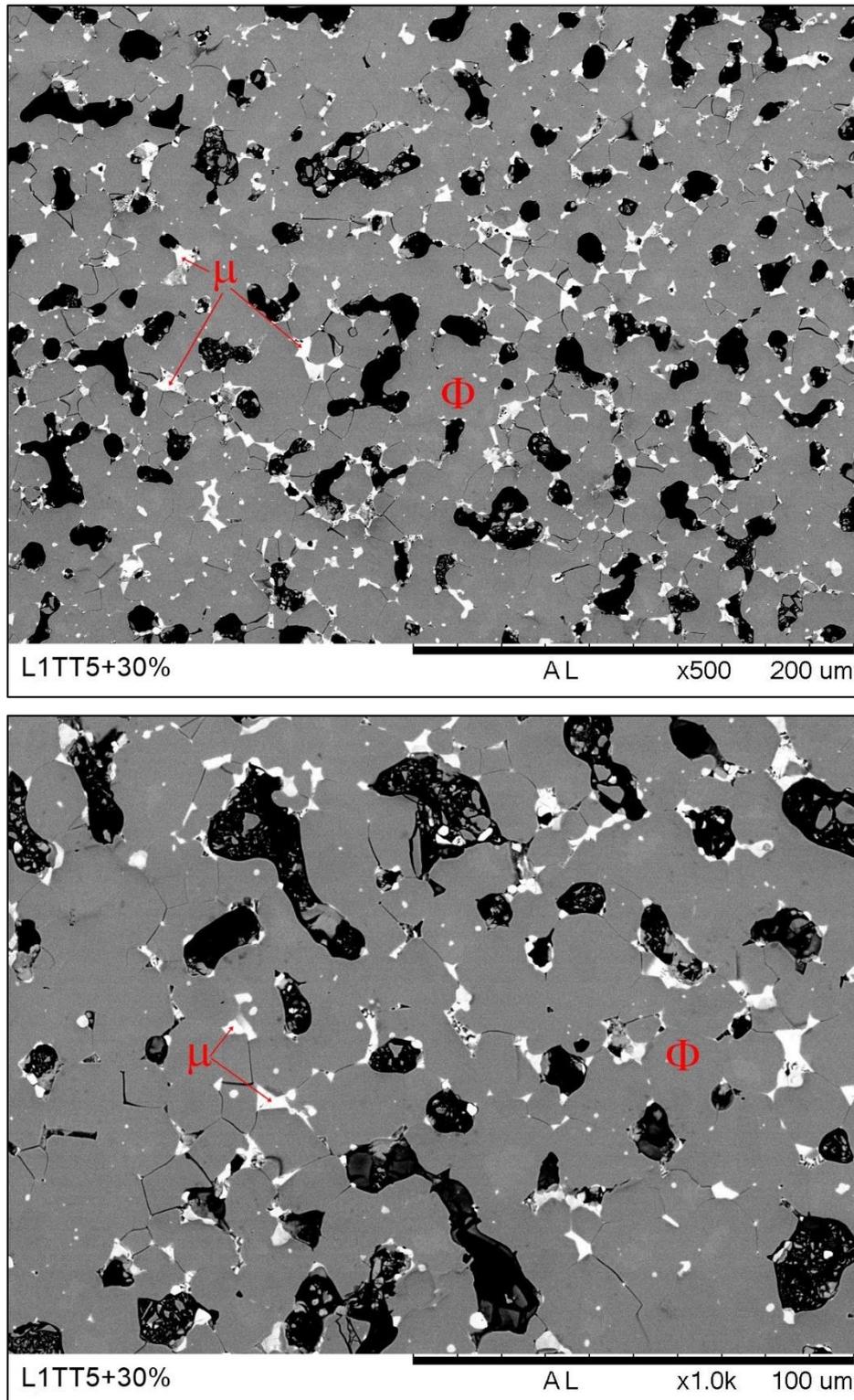
Fonte: autor da dissertação.

Figura 33: Micrografias do ímã L1TT5+20%, (a) com aumento de 500 vezes e (b) com aumento de 1000 vezes. Amostras sem ataque para observar a distribuição de fases dentro do material.



Fonte: autor da dissertação.

Figura 34: Micrografias do ímã L1TT5+30%, (a) com aumento de 500 vezes e (b) com aumento de 1000 vezes. Amostras sem ataque para observar a distribuição de fases dentro do material.



Fonte: autor da dissertação.

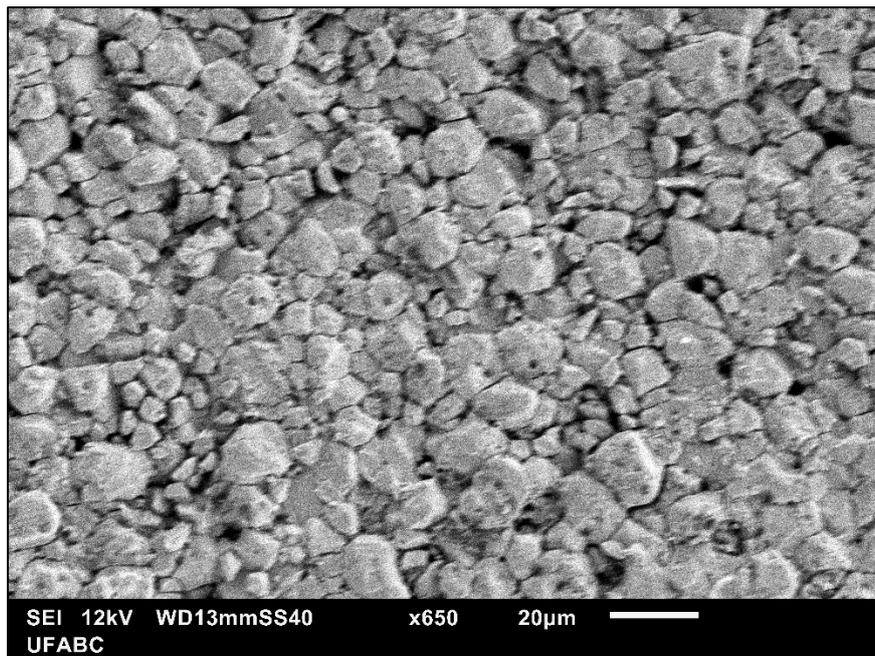
Devido às condições dos ímãs L1TT5+5%, L1TT5+20% e L1TT5+30%, cuja densidade estava abaixo da densidade teórica, não foi possível obter o tamanho médio de grãos. Devido a isso, somente o ímã L1TT5+10%, cuja densidade estava próxima a densidade teórica, foi utilizado para calcular o tamanho médio de grão. A Figura 35 (a) mostra a micrografia do ímã L1TT5+10% após ataque químico com água régia e o (b) o histograma de distribuição de tamanho.

Após a análise da micrografia, o valor observado foi: L1TT5+10% $\bar{d} = (2,35 \pm 1,81) \mu m$. A distribuição granulométrica é boa, e a maioria dos grãos se encontram entre 1 e $3\mu m$.

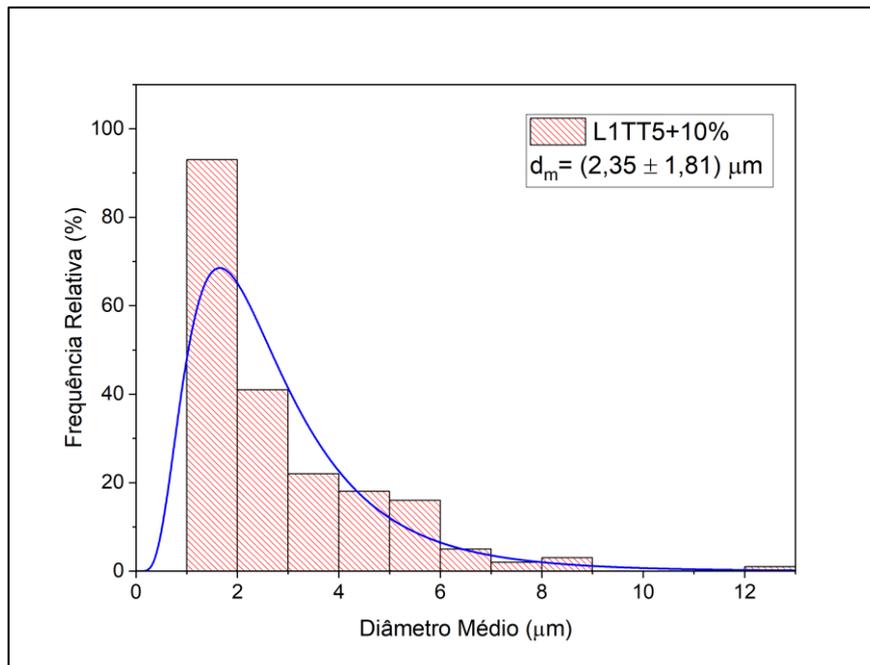
Em comparação com os ímãs sem disprósio, o valor mostrou-se menor, mostrando que o disprósio promove o refinamento.

Figura 35: (a) Micrografia obtida em MEV do ímã L1TT5+10% após ataque químico com água-régia por 20 segundos, (b) histograma do tamanho médio de grãos.

(a)



(b)



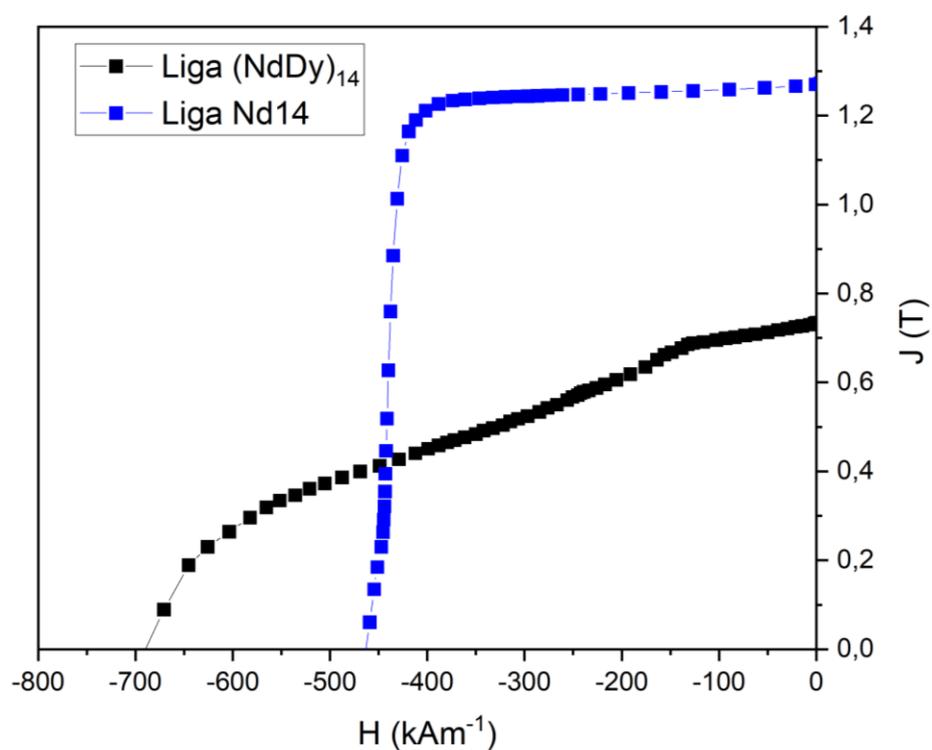
Fonte: autor da dissertação.

5.3.4 Liga Nd14 e (NdDy)₁₄

A fim de obter mais dados sobre a influência da adição do disprósio na liga, foi feita a comparação das propriedades magnéticas dos ímãs obtidos a partir da liga Nd14 ($\text{Nd}_{14,1}\text{B}_{6,1}\text{Fe}_{\text{bal}}$) e da liga $(\text{NdDy})_{14}$ ($\text{Nd}_{8,7}\text{Dy}_{4,9}\text{B}_{6,1}\text{Fe}_{\text{bal}}$).

Ambas as ligas Nd14 e $(\text{NdDy})_{14}$ passaram por tratamento térmico de 5h e foram moídas por 60 min. A liga $(\text{NdDy})_{14}$ apresentou melhor valor de coercividade, atingindo 690 kAm^{-1} , o valor da remanência foi menor, além de não ter sido possível obter um valor para o produto de energia máximo. Tais dados podem ser encontrados na Figura 36 e Tabela 15.

Figura 36: Propriedades magnéticas dos ímãs obtidos a partir das ligas Nd14 e $(\text{NdDy})_{14}$, ambas com tratamento térmico de 5h a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, e moídas por 60 min.



Fonte: autor da dissertação.

Tabela 15: Propriedades magnéticas dos ímãs obtidos a partir das ligas Nd14 e (NdDy)₁₄, ambas com tratamento térmico de 5h e moídas por 60 min.

Liga	iHc (kAm ⁻¹)	Br (T)	BH _{max} (kJm ⁻³)
Nd14	462	1,27	4,54
(NdDy) ₁₄	690	0,77	-

Fonte: autor da dissertação.

6 CONCLUSÃO

A liga adquirida com a *Less Common Metal Ltd.* continha uma fase de ferro livre, o que não era esperado por conta do método de obtenção dessas ligas, que é o *strip casting*. Esta fase indesejada só foi observada por meio de uma análise de difração de raios X.

A partir desta descoberta, foi necessário realizar tratamentos térmicos. Observou-se que o tratamento térmico de 5h era suficiente para fazer com que o Fe- α presente na estrutura formasse mais fase principal, ao mesmo tempo em que promovia um bom tamanho de grão para as próximas etapas. Testou-se também um TT de 2,5h; que apesar de mostrar-se eficiente para a dissolução do Fe, não promovia um bom tamanho de grão. O BH_{max} obtido a partir de 5h de TT foi de 287 kJm⁻³.

Em relação à moagem, três tempos diferentes foram testados. A moagem por 60 min promove um bom tamanho de grão para as próximas etapas, enquanto os tempos de 45 e 53, não geram bons valores de propriedade magnética, tanto que com apenas 45 min de moagem não foi possível obter valor para o BH_{max}. Já a moagem de 60 min gerou maiores valores de iHc = 462 kAm⁻¹, Jr = 1,27 T e de BH_{max} = 287 kJm⁻³ que os demais tempos de moagem.

Já em relação as ligas Nd14 e (NdDy)₁₄, esta última liga mostrou melhores valores de iHc = 690 kAm⁻¹, entretanto não se obteve valor para o BH_{max}. Tal dado não era esperado, porém devido a problemas proveniente da pandemia, não foi possível refazer o ímã, ficando como uma sugestão para trabalhar futuros. Em contrapartida, a liga Nd14 teve resultados mais satisfatórios, sendo que ela foi utilizada para variar o tempo de tratamento térmico, de moagem e da quantidade de Dy incluída na liga.

As variações de Dy também se mostraram satisfatórias, e a porcentagem de massa ideal foi de 0,84%. Pode-se constatar que valores acima dos 0,84% já reduzem as propriedades magnéticas.

Embora os parâmetros de tratamento térmico, tempo de moagem e quantidade de disprósio adicionado tenham sido avaliados neste trabalho, percebeu-se a importância que a densidade possui para os ímãs e as propriedades magnéticas. A hipótese é que a mistura de ligas geradas por processos diferentes (uma pelo bruta de fusão e outra pelo strip casting) e conseqüentemente com tamanhos de grão diferentes foram os responsáveis por gerar ímãs com baixa densificação.

Em suma, de todos os ímãs analisados, o com tratamento térmico de 5h a 1100 °C, moída por 60 min e com quantidade de 0,84% de Dy possui as melhores propriedades magnéticas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FIM, R. G. T. ***Influência dos parâmetros de processamento na microestrutura de nas propriedades magnéticas de ímãs permanentes de (Nd, Pr)FeB.*** 2018. 83 p. Dissertação. (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/>> Acesso em: 22 abr. 2021.
- [2] SILVA, M. R. M. ***Influência de elementos de liga na microestrutura e propriedades magnéticas de ímãs à base de PrFeCoB.*** 2017. 96 p. Dissertação. (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/>> Acesso em: 22 abr. 2021.
- [3] ELLIOT, R. The story of magnetism. ***Physics A***, v. 384, pg. 44-52, 2007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/>>. Acesso em: 15 jan. 2022.
- [4] NOVAK, M. A. Introdução ao magnetismo. ***II Escola Brasileira de Magnetismo.*** 1999, Rio de Janeiro, RJ. Disponível em: <<https://www.cbpf.br/~labmag/miguel.pdf>>. Acesso em: 20 fev. 2022.

- [5] MARTINS, R. A. Orsted e a Descoberta do Eletromagnetismo. **Cadernos de História e Filosofia da Ciência**, v. 10, p. 89-114, 1986. Disponível em: <<https://www.cle.unicamp.br/>>. Acesso em: 20 fev. 2022.
- [6] BROWN, D.; MA, B.; CHEN, Z. Developments in the processing and properties of NdFeB-type permanent magnets. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 248, n. 3, p. 432-440, 2002. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 27 jun. 2021.
- [7] GUTFLEISCH. Controlling the Properties of high energy density permanent magnetic materials by different processing routes. **J. Phys. D: Appl. Phys**, v. 33, n. 17, p. 157-172, 2000. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/33/17/201>>. Acesso em: 20 ago. 2020.
- [8] HARRIS, I. R.; JEWELL, G. W. **Rare-earth magnets properties, processing, and applications**. Ed. Woodhead Publishing Limited, p. 600-639, 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 27 set. 2021.
- [9] NAKAMURA, J. The current and future status of rare earth permanent magnets. **Scripta Materialia**, v. 154, p. 273-276, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 07 nov. 2020.
- [10] ZHANG, W. Y.; CHIU, C. H.; ZHANG, L. C.; BISWAS, K.; EHRENBERG, H.; CHANG, W. C.; ECKERT, J. Complete suppression of metastable phase and significant enhancement of magnetic properties of B-rich PrFeB nanocomposites prepared by devitrifying amorphous ribbons. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 308, n. 1, p. 24-27, 2007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 12 mar. 2022.
- [11] FIDLER, J.; SCHREFL, T. Overview of NdFeB magnets and coercivity (invited). **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 8, p. 5029-5034, 1996. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/>>. Acesso em: 24 abr. 2022.
- [12] BARBOSA, L. P.; TAKIISHI, H.; LIMA, L. F. C. P.; FARIA, R. N. The effect of niobium content on the magnetic properties and microstructures of PrFeCoBNb HDDR magnets and alloys. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 283, n. 2-3, p. 263-269, 2004. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 04 out. 2022.
- [13] PANDIAN, S.; CHANDRASEKARAN, V.; MARKANDEYULU, G.; IYER, K. J. L. ; RAMA RAO, K. V. S. Effect of Al, Cu, Ga, and Nb additions on the magnetic properties and microstructural features of sintered NdFeB. **Journal of Applied Physics**, v. 92, n. 10, p. 6082-

6086, 2002. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/>>. Acesso em: 19 nov. 2021.

[14] WANG, C.; YAN, M.; ZHANG, W. Y. Significant changes in the microstructure, phase transformation and magnetic properties of (Nd,Pr)₂Fe₁₄B/ α -Fe magnets induced by Nb and Zr additions. *Materials Science and Engineering*, v. 123, n. 1, p. 80-83, 2005. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 19 nov. 2021.

[15] BETANCOURT, I.; DAVIESM H. A. Influence of Zr and Nb dopant additions on the microstructure and magnetic properties of nanocomposite RE₂(Fe,Co)₁₄B/ α (Fe,Co) (RE=Nd-Pr) alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 261, n. 3, p. 328-336, 2003. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 05 mai. 2021.

[16] UEHARA, M.; KONNO, T. J.; KANEKIYO, H.; SUMIYAMA, K.; SUZUKI, K. Effect of Cr doping on crystallization behavior of Fe₃B/Nd₂Fe₁₄B nanocomposite permanent magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 177-181, p. 997-998, 1998. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 12 ago. 2021.

[17] HIROSAWA, S.; KANEKIYO, H. Nanostructure and magnetic properties of chromium-doped Fe₃B-Nd₂Fe₁₄B exchange-coupled permanent magnets. *Materials Science and Engineering: A*, v. 217-218, p. 367-370, 1996. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 12 ago. 2021.

[18] CHANG, W. C.; CHIOU, D. Y.; WU, S. H.; MA, B. M.; BOUNDS, C. O. High performance α -Fe/Nd₂Fe₁₄B-type nanocomposites. *Applied Physics Letters*, v. 72, n. 1, p. 121-123, 1998. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/>>. Acesso em: 01 set. 2022.

[19] GU, B. X.; SHEN, B. G.; ZHAI, R. H. Influence of substitution of Cr for Fe on magnetic properties of Nd₄Fe_{77.5}B_{18.5} alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 124, n. 1, p. 85-88, 1993. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 01 set. 2022.

[20] CHEN, F. Recent progress of grain boundary diffusion process of Nd-Fe-B magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 514, p. 167227, 2020. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 01 set. 2022.

[21] JIN, Z. Q.; OKUMURA, H.; HADJIPANAYIS, G. C. The influence of Tb substitution on the magnetic properties of nanocomposite Pr₂Fe₁₄B/??-Fe magnets. *Magnetics, IEEE Transactions*, v. 37, p.

2564-2566, 2001. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/>>. Acesso em: 01 set. 2022.

[22] CHANG, H. W.; CHIU, C. H.; CHANG, W. C. Magnetic property enhancement of melt-spun Pr₂Fe₂₃B₃ ribbons with dilute Ti substitution. *Applied Physics Letters*, v. 82, n. 25, p. 4513-4515, 2003. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/>>. Acesso em: 27 jan. 2023.

[23] DAVIES, H. A.; WANG, Z. C. The role of sub-micron grain size in the development of rare earth hard magnetic alloys. *Materials Science and Engineering: A*, v. 375-377, p. 78-83, 2004. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/>>. Acesso em: 19 abr. 2022.

[24] ZHANG, W. Y.; ZHANG, J.; CHENG, Z. H.; ZHANG, S. Y.; SHEN, B. G. Microstructure refinement and improvements of magnetic properties of Pr₂(Fe, Co)₁₄B/α-(Fe, Co) nanocomposites by additional Ga. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 13, n. 17, p. 3859-3864, 2001. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/>>. Acesso em: 27 jan. 2023.

[25] HARLAND, C. L.; DAVIES, H. A. Effect of Co and Zr on magnetic properties of nanophase PrFeB alloys. *Journal of applied Physics*, v. 87, n. 9, p. 6116-6118, 2000. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/>>. Acesso em: 11 set. 2021.

[26] MANAF, A.; BUCKLEY, R. A.; DAVIES, H. A.; LEONOWICZ, M. Enhanced magnetic properties in rapidly solidified Nd-Fe-B based alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 101, n. 1, p. 360-362, 1991. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/>>. Acesso em: 13 mar. 2021.

[27] CALLISTER, W. D.; RETWISCH, D. G. Materials Science and Engineering: an introduction. *Ed. Wiley*, 8^o edição, 2012.

[28] FARIA, R. N.; LIMA, F. C. P. Introdução ao Magnetismo dos Materiais. *Livraria da Física*, 1^o edição, 2005.

[29] RAMESH, R.; THOMAS, G.; MA, B. M. Magnetization reversal in nucleation controlled magnets. II. Effect of grain size and size distribution on intrinsic coercivity of Fe-Nd-B magnets. *Journal of Applied Physics*, v. 64, n. 11, p. 6416-6423, 1998. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/>>. Acesso em: 13 set. 2021.

[30] 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. 112 p. Dissertação. (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/>> Acesso em: 20 abr. 2022.

- [31] YANG, M. N.; WANG, H.; HU, Y. F.; YANG, L.; MACLENNAN, A.; YAN, B. Relating atomic local structures and Curie temperature of NdFeB permanent magnets: an X-ray absorption spectroscopic study. *Rare Metals*, v.37, n. 11, p. 983-988, 2018. Disponível em: <<https://link.springer.com/>>. Acesso em: 13 set. 2021.
- [32] LUCAS, J.; LUCAS, P.; LE MERCIER, T.; ROLLAT, A.; DAVENPORT, W. Rare Earths – Science, Technology, Production and Use. *Elsevier*, Amsterdam, Holanda, 2015. Disponível em: <<https://www.cambridge.org/core/journals>>. Acesso em: 20 jul. 2021.
- [33] SAGAWA, M.; HIROSAWA, S.; YAMAMOTO, H.; FUJIMURA, S.; MATSUURA, Y. Nd–Fe–B Permanent Magnet Materials. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 26, n. 6R, p. 185-800, 1987. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/>>. Acesso em: 15 dez. 2021.
- [34] ÖNAL, M. A. R.; DEWILDE, S.; DEGRI, M.; PICKERING, L.; SAJE, B.; RIAÑO, F.; WALTON, A.; BINNEMANS, K. Recycling of bonded NdFeB permanent magnets using ionic liquids. *Green Chemistry*, v. 22, p. 2822-2830, 2020. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/>>. Acesso em: 05 mai. 2023.
- [35] LIPIEC, W.; DAVIE, H. A. The influence of the powder densification temperature on the microstructure and magnetic properties of anisotropic NdFeB magnets aligned by hot deformation. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 491, p. 694-697, 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/>>. Acesso em: 05 mai. 2023.
- [36] LIU, W.; CAO, L.; WU, J.; LI, T. Characterization of Melt-Spun NdFeB Magnets Prepared by Explosive Compaction. *Materials Transactions*, v. 44, n. 10, p. 2094-2098, 2003. Disponível em: <https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/44/10/44_10_2094/_pdf>. Acesso em: 05 mai. 2023.
- [37] SDM MAGNETS. *Hydrogen Embrittlement of NdFeB magnet*. Disponível em: <<https://www.magnet-sdm.com/2018/05/25/hydrogen-embrittlement-of-ndfeb-magnet/>>. Acesso: 21 fev. 2022.
- [38] 3DREMAG. *Strip Casting*. Disponível em: <<https://3dremag.eu/>>. Acesso em: 21 fev. 2022.
- [39] SCHLESINGER, M. E.; SOLE, K. C.; DAVENPORT, W. G.; ALVEAR FLORES, G. R. F. *Melting and Casting*, p. 493-509, Elsevier, 2022. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/>>. Acesso em: 21 fev. 2022.
- [40] SEETHARAMAN, S. *Chapter 1.8 - Continuous Casting of Steels*, In: Treatise of Process Metallurgy, p.373-434, Ed. Elsevier, Boston,

2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/>>. Acesso em: 21 fev. 2022.

[41] HS MAG. **NdFeB Magnet Stripping Operation (Strip Casting)**. Disponível em: <<https://www.hsmagnets.com/blog/>>. Acesso em: 21 fev. 2022.

[42] CHUANBING, R.; BAOGEN, S. **Nanocrystalline and nanocomposite permanent magnets by melt spinning technique**. Disponível em: <http://cpb.iphy.ac.cn/article/2018/1962/cpb_27_11_117502.html>. Acesso em: 28 fev. 2022.

[43] MISHRA, R. K.; CHEN, J. K.; THOMAS, G. Effect of annealing on the microstructure of sintered Nd-Fe-B magnets. **Journal of Applied Physics**, v. 59, n. 6, p. 2244-2246, 1986. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/>>. Acesso em: 25 mar. 2022.

[44] KOBAYASHI, K.; URUSHIBATA, K.; UNE, Y.; SAGAWA, M. The origin of coercivity enhancement in newly prepared high coercivity Dy-free Nd-Fe-B sintered magnets. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 16, p. 163910, 2013. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/>>. Acesso em: 25 mar. 2022.

[45] ZHOU, Q.; LI, W.; HONG, Y.; ZHAO, L.; ZHONG, X.; YU, H.; HUANG, L.; LIU, Z. Microstructure improvement related coercivity enhancement for sintered NdFeB magnets after optimized additional heat treatment. **Journal of Rare Earths**, v. 36, n. 4, p. 379-384, 2018. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/>>. Acesso em: 14 fev. 2022.

[46] HAOFENG, Z.; HONGMEI, L.; JUNYI, S. Influence of Heat Treatment on Microstructures and Properties of Nd₈Fe₇₈B₆Co₄ Alloy. **Journal of Rare Earths**, v. 24, n. 1, p. 379-381, 2006. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/>>. Acesso em: 14 fev. 2022.

[47] FANG, X.; SHI, Y.; JILES, D. C. Modeling of magnetic properties of heat treated Dy-doped NdFeB particles bonded in isotropic and anisotropic arrangements. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 34, n. 4, p. 1291-1293, 1998. Disponível em: <<https://ieeexplore.ieee.org/>>. Acesso em: 14 fev. 2022.

[48] PÉRIGO, E. A.; SOARES, E. P.; LEAL NETO, R. M.; MOTTA, C. C.; FARIA JR.; R. N. A study of high-energy milling for the production of sintered PrFeB magnets. **Materials Research**, v. 10, p. 311-314, 2007. Disponível em: <<https://www.scielo.br/>>. Acesso em: 14 fev. 2022.

[49] MIAO, W. F.; MCCORMICK, O.; STREET, R.; DING, J. Effect of Mechanical Milling on the Structure and Magnetic Properties of

Nd₁₆Fe₇₆B₈. *Journal of Physics D-Applied Physics*, v. 29, p. 2370-2375, 1996. Disponível em: <<https://research-repository.uwa.edu.au/>>. Acesso em 14 fev. 2022.

[50] ALONSO, T.; YANG, H.; LIU, Y.; MCCORMICK, P. G. De-mixing of Nd₂Fe₁₄B during mechanical milling. *Applied Physics Letters*, v. 60, n. 7, p. 833-834, 1992. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/>>. Acesso em: 07 jun. 2022.

[51] JURCZYK, M.; COOK, J. S.; COLLOCOTT, S. J. Application of high energy ball milling to the production of magnetic powders from NdFeB-type alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 217, n. 1, p. 65-68, 1995. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/>>. Acesso em: 07 jun. 2022.

[52] TAKIISHI, H.; LIMA, L. F. C. P.; COSTA, I.; FARIA JR., R. N. The influence of process parameters and alloy structure on the magnetic properties of NdDyFeBNb HD sintered magnets. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 152, n. 1, p. 1-8, 2004. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/>>. Acesso em: 07 jun. 2022.

[53] AKDOGAN, O.; DOBRYNIN, A.; LE ROY, D.; DEMPSEY, N. M.; GIVORD, D. Superferrimagnetism in hard Nd-Fe-B thick films, an original concept for coercivity enhancement. *Journal of Applied Physics*, v. 115, n. 17, p. 17A764, 2014. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/>>. Acesso em: 07 jun. 2022.

[54] YU, N. J.; PAN, M. X.; ZHANG, P. Y.; GE, H. L. The Origin of Coercivity Enhancement of Sintered NdFeB Magnets Prepared by Dy Addition. *Journal of Magnetism*, v. 18, n. 3, p. 235-239, 2013. Disponível em: <<http://koreascience.or.kr/>>. Acesso em: 07 jun. 2022.

[55] CHEN, L.; HOPKINSON, D.; WANG, J.; COCKBURN, A.; SPARKES, M.; O'NEILL, W. Reduced Dysprosium permanent magnets and their applications in electric vehicle traction motors. In: IEEE International Magnetism Conference, março 11-15, Beijing, China. *Proceedings...* IEEE, 2015. Disponível em: <<https://ieeexplore.ieee.org/>>. Acesso em: 07 jun. 2022.

[56] DHAKAL, D. R.; NAMKUNG, S.; LEE, M. W.; JANG, T. S. Effect of Dysprosium-Compounds Treatment on Coercivity of Nd-Fe-B Sintered Magnets. *Current Nanoscience*, v. 10, n. 1, p. 28-31, 2014. Disponível em: <<https://www.eurekaselect.com/>>. Acesso em: 07 jun. 2022.

[57] XIAOLI, W.; LINA, Z.; KAIHONG, D.; SHENGLI, C.; YONGCONG, S.; MUSEN, L. Influence of Dysprosium Distribution on Properties of Sintered and Aged Dy-doped NdFeB Permanent Magnets. *Rare Metal*

Materials and Engineering, v. 45, p. 309-314, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/>>. Acesso em: 07 jun. 2022.

[58] ZHOU, B.; LI, Z.; CHENG, CONGCONG. Global Potential of Rare Earth Resources and Rare Earth Demand from Clean Technologies. **Minerals**, v. 7, n. 11, p. 203, 2017. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2075-163X/7/11/203>>. Acesso em: 16 mar. 2022.

[59] BROWN, D. N.; WU, Z.; HE, F.; MILLER, D. J.; HERCHENROEDER, J. W. Dysprosium-free melt-spun permanent magnets. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 26, n. 6, p. 064202, 2014. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/>>. Acesso em: 16 mar. 2022.

[60] DAVIES, B. E.; MOTTRAM, R. S.; HARRIS, I. R. Recent developments in the sintering of NdFeB. **Materials Chemistry and Physics**, v. 67, n. 1, p. 272-281, 2001. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/>>. Acesso em: 16 mar. 2022.

[61] BAI, G.; GAO, R. W.; SUN, Y.; HAN, G. B.; WANG, B. Study of high-coercivity sintered NdFeB magnets. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 308, n. 1, p. 20-23, 2007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/>>. Acesso em: 16 mar. 2022.

[62] TAKIISHI, H.; LIMA, L. F. C. P.; FARIA JR., R. N. The production of rare-earth-sintered magnets by a low-cost powder technique. **Powder Technology**, v. 127, n. 3, p. 223-225, 2002. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/>>. Acesso em: 16 mar. 2022.

[63] PÉRIGO, E. A. **Estudo das correlações entre microestrutura, propriedades magnéticas e fator de quadratura em ímãs sinterizados de PrFeB e NdFeB processados com Hidrogênio**. 2009. P. 109. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. Disponível em: <<https://teses.usp.br/>>. Acesso em: 16 mar. 2022.

[64] CRISTALMAT. Disponível em: <<http://www.cristalmat.net.br/>>. Acesso em: 16 mar. 2022.

[65] SEPEHRI-AMIN, H.; OHKUBO, T.; GRUBER, M.; SCHREFL, T.; HONO, K. Micromagnetic simulations on the grain size dependence of coercivity in anisotropic Nd-Fe-B sintered magnets. **Scripta Materialia**, v. 89, p. 29-32, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/>>. Acesso em: 16 mar. 2022.

[66] TENAUD, P.; LEMAIRE, H.; VIAL, F. Recent improvements in NdFeB sintered magnets. **Journal of Magnetism and Magnetic**

Materials, v. 101, n. 1, p. 328-332, 1991. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/>>. Acesso em: 16 mar. 2022.



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.

