

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM

**DESENVOLVIMENTO DE ÍMÃS DE Nd-Fe-B PELO PROCESSO MPI –  
APLICADOS EM MÁQUINAS ELÉTRICAS (MOTORES)**

WILBERTH HAROLD DEZA LUNA

Tese para obtenção do título de  
Doutor em Engenharia

Porto Alegre  
2012

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –  
PPGEM

DESENVOLVIMENTO DE ÍMÃS DE Nd-Fe-B PELO PROCESSO MPI –  
APLICADOS EM MÁQUINAS ELÉTRICAS (MOTORES)

WILBERTH HAROLD DEZA LUNA  
Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Laboratório de Transformação Mecânica/Centro de Tecnologia do Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Processos de Fabricação

Porto Alegre  
2012

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Processos de Fabricação, e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-graduação.

Orientador: Prof. Dr. Lirio Schaeffer

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Lesina César – Universidade Luterana do Brasil – ULBRA

Prof. Dr. Moisés de Mattos Dias – Universidade Feevale – FEEVALE

Prof. Dr. Paulo Wendhausen – Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker  
Coordenador do PPGEM

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Lirio Schaeffer pelo apoio, oportunidade, confiança e orientação a mim dedicada.

Ao Professor Paulo Wendhausen pelo apoio crucial no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Moisés Dias pela colaboração desde o início do projeto.

Ao Eng. Matheus Carvalho pela ajuda nos experimentos realizados no laboratório de materiais magnéticos – MAGMA.

Ao Msc. Fábio Knewitz pela ajuda e sugestões sempre oportunas.

À equipe do laboratório de transformação mecânica – LdTM – que colaborou e acompanhou a elaboração deste trabalho.

À equipe do laboratório de materiais magnéticos – MAGMA – da Universidade Federal de Santa Catarina pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho, o meu reconhecimento.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela sua fraterna acolhida neste período.

Ao órgão CNPq pelo apoio financeiro a esta pesquisa.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>VII</b>
<b>LISTA DE TABELAS E QUADROS .....</b>	<b>X</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS .....</b>	<b>XI</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS .....</b>	<b>XII</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>XIII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XIV</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivos específicos .....	1
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>2</b>
2.1 Magnetismo .....	2
2.1.1 Princípios de magnetismo .....	2
2.1.2 Origem dos momentos de dipolo magnético .....	3
2.1.3 Princípio da exclusão de Pauli .....	4
2.2 Propriedades magnéticas dos sólidos.....	5
2.2.1 Diamagnetismo .....	5
2.2.2 Paramagnetismo.....	6
2.2.3 Ferromagnetismo .....	6
2.2.4 Ferrimagnetismo .....	7
2.2.5 Antiferromagnetismo .....	9
2.3 Temperatura de Curie .....	10
2.4 Os domínios magnéticos.....	11
2.5 Curvas de histereses.....	12
2.5.1 Segundo quadrante do ciclo de histerese .....	14
2.5.2 Fator de quadratura (FQ) .....	16
2.6 Unidades .....	16
<b>3 OBTENÇÃO DE ÍMÃS DE Nd-Fe-B .....</b>	<b>18</b>
3.1 Introdução .....	18
3.1.1 Neodímio .....	18
3.1.2 Ímãs de neodímio.....	19
3.1.3 Fases dos ímãs de Nd-Fe-B .....	20
3.1.4 Sinterização de ímãs de Nd-Fe-B .....	21
3.1.5 Processo de decrepitação por hidrogênio (HD) .....	22
3.1.6 Microestrutura dos ímãs de TR-Fe-B .....	25
3.1.7 Produção .....	26
3.2 Ímãs de Nd-Fe-B por moldagem de pós por injeção .....	27
3.2.1 Moldagem de pós por injeção – MPI.....	27
3.2.2 Etapas para obtenção de ímãs de Nd-Fe-B por MPI.....	29

3.2.3	Injeção.....	31
3.2.4	Extração dos ligantes .....	32
3.2.5	Sinterização.....	32
3.3	Máquinas elétricas .....	33
3.3.1	Máquinas síncronas.....	34
3.4	Modelamento por elementos finitos FEM ( <i>finite element modeling</i> ).....	36
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>38</b>
4.1	Liga de Nd-Fe-B .....	38
4.2	Preparação da Liga .....	39
4.2.1	Processo de decrepitação por hidrogênio (HD) .....	39
4.2.2	Moagem do produto de decrepitação .....	41
4.3	Preparação da carga injetável .....	41
4.4	Injeção.....	42
4.4.1	Matriz de injeção .....	42
4.4.2	Injeção da carga de Nd-Fe-B .....	46
4.5	Extração dos ligantes ( <i>debinding</i> ) .....	48
4.5.1	Extração química e extração térmica .....	48
4.6	Sinterização.....	49
4.6.1	Magnetização dos corpos de prova .....	50
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>51</b>
5.1	Processo HD .....	51
5.2	Moagem .....	51
5.3	Injeção.....	52
5.4	Extração química dos aglutinantes .....	53
5.5	Extração térmica e sinterização .....	55
5.6	Propriedades magnéticas .....	57
<b>6</b>	<b>SIMULAÇÃO DE MÁQUINAS ELÉTRICAS APLICANDO ÍMÃS DA MPI</b>	<b>58</b>
6.1	Entrada de dados no Maxwell.....	60
6.2	Saída de dados do Maxwell .....	61
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>63</b>
<b>8</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>64</b>
	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>65</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Distribuição do campo magnético de uma bobina e um ímã indicada por linhas de força (CALLISTER, 2007). .....	3
Figura 2.2 – Elétron gira em torno do núcleo e do seu próprio eixo (adaptado de Callister, 2007). .....	3
Figura 2.3 – (a) Configuração do dipolo magnético de um material diamagnético com e sem campo magnético aplicado; (b) configuração de dipolo magnético com e sem campo aplicado para materiais paramagnéticos (CALLISTER, 2007). .....	6
Figura 2.4 – Na ausência de um campo magnético externo, os momentos magnéticos permanentes resultam dos <i>spins</i> emparelhados (CALLISTER, 2007). .....	7
Figura 2.5 – Distribuição de momentos magnéticos do <i>spin</i> , no ferrimagnetismo. Na direita, configuração para íons de $Fe^{+2}$ $Fe^{+3}$ no $Fe_3O_4$ . Do lado esquerdo, magnetização dos espaços individuais e magnetização líquida para uma fórmula unitária de $Fe_3O_4$ (KAKANI e KAKANI, 2004) (CALLISTER, 2007). .....	8
Figura 2.6 – Organização dos momentos magnéticos do <i>spin</i> devido ao antiferromagnetismo (CALLISTER, 2007). .....	9
Figura 2.7 – Magnetização espontânea de magnetos não homogêneos: (I) mistura macroscópica, (II) nanoestrutura e (III) liga. As áreas claras e escuras correspondem a temperaturas altas e baixas respectivamente (SKOMSKI e SELLMYERY, 2000). .....	10
Figura 2.8 – a) Alinhamento dos spins ou momentos magnéticos numa ordem linear de átomos. b) e c) Alinhamento dos momentos magnéticos nos domínios. (MOON, 2004). .....	11
Figura 2.9 – Curva de magnetização $B$ - $H$ de um material ferromagnético ou ferrimagnético que foi inicialmente desmagnetizado. Configurações de domínio durante várias fases da magnetização são representados. Densidade do fluxo na saturação $B_s$ , magnetização espontânea $M_s$ e permeabilidade inicial $\mu_i$ também são indicadas. (CALLISTER, 2007) (COEY, 2010). .....	12
Figura 2.10 – Densidade de fluxo magnético ( $B$ ) <i>versus</i> campo magnético aplicado ( $H$ ) para materiais ferromagnéticos submetidos a saturação positiva e negativa (pontos b e f). Ciclo de histereses $bdefghb$ . Remanência $B_r$ e coercividade $H_c$ são também mostradas. (KAKANI e KAKANI, 2004). .....	13
Figura 2.11 Curvas de indução $B$ e de magnetização intrínseca $J$ (histerese) de um ímã genérico (PARKER, 1990) (ANOCIBAR, 2011). .....	14
Figura 2.12 – No segundo quadrante as curvas de desmagnetização intrínseca ( $J \times \mu_0 H$ ) e indutiva ( $B \times \mu_0 H$ ) e no primeiro quadrante uma projeção para a obtenção aproximada do $(BH)_{máx}$ . Adaptado de Higgins e Fiorillo (HIGGINS, 1993) (FIORILLO, 2004). .....	15
Figura 3.1 – Cristal monoclinico de monazita $(Ce,La,Nd,Th)(PO_4)$ (ENGHAG, 2004). .....	19
Figura 3.2 – Granadas especiais contendo ítrio e neodímio (Enghag, 2004). .....	19
Figura 3.3 – Fase não ferromagnética nas bordas de grão na estrutura NdFeB (MCGUINNESS, SPOMENKA e SKULJ, 2001). .....	20
Figura 3.4 – Diagrama de fases do Nd-Fe-B a 1000°C (HALLEMANS, WOLLANTS e ROOS, 1995). .....	20

Figura 3.5 – Curva de magnetização comercial para ímãs comerciais de neodímio-ferro-boro (MOON, 2004). .....	21
Figura 3.6 – Etapas do processo de moldagem de pós por injeção (fonte: LdTM).....	27
Figura 3.7 – Comparação de custos da MPI com outros processos de fabricação (KINETICS, INC., 2004).....	28
Figura 3.8 – Fluxograma das etapas de obtenção dos ímãs de Nd-Fe-B utilizando o processo HD e injeção. ....	30
Figura 3.9 – Viscosímetro rotacional baseado no método de Couette e uma distribuição de partículas com diferença de velocidades entre as paredes do porta-amostra e corpo do cilindro interno (pêndulo calibrado) (CZERWINSKI, 2008). ....	30
Figura 3.10 – Na injeção de Nd-Fe-B por moldagem de pós por injeção é preciso usar um campo aplicado. A mistura é injetada a temperatura entre 80 e 150 °C de acordo com os polímeros usados (JIANJUN, SIWU, <i>et al.</i> , 2008). ....	31
Figura 3.11 – Microfragmentação de NdFeB por excesso de pressão (ZHANG, XIONG, <i>et al.</i> , 2009).....	32
Figura 3.12 – Máquina síncrona trifásica com ímãs permanentes (FITZGERALD, 1952). ....	35
Figura 3.13 – Máquina síncrona trifásica que através de um corte mostra o núcleo e os ímãs permanentes (FITZGERALD, 1952).....	35
Figura 4.1 – Produto bruto de Nd <sub>15</sub> Fe <sub>77</sub> B <sub>8</sub> fundição.....	38
Figura 4.2 – MEV dos fragmentos do lingote adquirido da Alfa Aesar.....	38
Figura 4.3 – Análises de EDS para a amostra de NdFeB -Alfa Aesar. ....	39
Figura 4.4 – Fluxograma das etapas de processamento para obtenção dos ímãs sinterizados de Nd-Fe-B.....	39
Figura 4.5 – a) balão de Erlenmeyer conectado a uma bomba mecânica Edwards e a uma válvula de hidrogênio e em b) chapa de aquecimento.....	40
Figura 4.6 – Câmera anaeróbica – <i>glove box</i> –, onde o manuseio do material para evitar contaminação com oxigênio e/ou carbono. ....	41
Figura 4.7 – Detalhe de uma matriz com isolamento paramagnético. ....	43
Figura 4.8 – Efeito da diminuição da distância entre o concentrador de fluxo e a cavidade. ...	43
Figura 4.9 – Projeção do concentrador de fluxo até a cavidade. Em a) o diâmetro inicial, em b) um diâmetro projetado para concentrar a indução só na cavidade.....	44
Figura 4.10 – Mostra a relação entre a distância e a densidade de fluxo numa linha imaginária que passa através dos concentradores de fluxo e da cavidade.....	45
Figura 4.11 – Densidade de fluxo na região da cavidade, mostra-se o efeito do canal de injeção sobre a cavidade da matriz. ....	45
Figura 4.12 – Matriz de injeção. Em a) matriz modelada em Maxwell e em b) matriz instalada na máquina injetora Arburg 220S. ....	46
Figura 4.13 – Condições de pressão em função do tempo durante a injeção. ....	47



Figura 4.14 – Análise termogravimétrica (TGA – <i>thermogravimetric analysis</i> ) da carga injetável (sistema ligante e pó de Nd-Fe-B). .....	48
Figura 4.15 – Curva de espectroscopia de massa da dessorção de hidrogênio a partir do pó de Nd <sub>15,5</sub> Fe <sub>78</sub> B <sub>7,5</sub> (WILLIAMS, MCGUINESS e HARRIS, 1991). .....	49
Figura 4.16 – Curva de sinterização, em a) acontece a extração térmica numa atmosfera de H <sub>2</sub> , em b) a dessorção, em c) a sinterização. ....	50
Figura 4.17 – Magnetizador marca Globalmag CP-2000. ....	50
Figura 5.1 Granulado após 30 minutos submetido a 3 atm de H e 140 °C. ....	51
Figura 5.2 – MEV das partículas produto da moagem por uma hora. ....	51
Figura 5.3 – Gradiente de temperatura no canhão de injeção e na matriz. ....	52
Figura 5.4 – Corpo de prova e canal de injeção. ....	53
Figura 5.5 – Micrografia da peça verde. ....	54
Figura 5.6 – MEV da superfície da peça marrom. ....	54
Figura 5.7 Remoção do aglutinante secundário na extração por solventes em porcentagem de massa removida <i>versus</i> tempo. ....	55
Figura 5.8 – Comparação entre a peça injetada e a peça sinterizada. ....	56
Figura 5.9 – MEV da peça sinterizada mostrando as fases magnética e não magnética em zonas escuras e claras respectivamente. ....	56
Figura 5.10 – Curva de desmagnetização medidas na direção de fácil e difícil magnetização. ....	57
Figura 6.1 – Núcleo de um alternador de WindBlue Power. ....	58
Figura 6.2 – Etapas do modelamento de núcleos com ímãs de Nd-Fe-B. ....	58
Figura 6.3 – Modelo em 3D da máquina elétrica onde serão inseridos os dados do material obtido em laboratório. ....	59
Figura 6.4 em a) variáveis r e h, em b) corte do ímã de Nd-Fe-B. ....	59
Figura 6.5 – Configuração da bobina usada no estator. ....	60
Figura 6.6 – Bmag e linhas de fluxo, em a) só com ímãs e em b) com as bobinas. ....	61
Figura 6.7 – Torque <i>versus</i> raio do núcleo. ....	61
Figura 6.8 – Toque <i>versus</i> raio do núcleo. ....	62

## LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 2.1 – Momentos magnéticos para cátions.....	8
Tabela 2.2 – Sumário dos diferentes tipos de comportamento magnético.....	9
Tabela 2.3 – A magnitude da temperatura de Curie para alguns materiais.....	11
Tabela 2.4 – Mostra a relação entre as unidades no SI (sistema internacional de unidades) e o sistema CGS (cm, g, s).....	17
Tabela 3.1 – Valores do número total de átomos de H absorvidos pelas ligas NdFeB variando-se o teor de Nd e pelas fases Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B e rica em Nd presentes na liga (MCGUINESS e HARRIS, 1988).....	25
Tabela 3.2 – Propriedades magnéticas de ímãs de NdFeB obtidas variando o teor de oxigênio e condições de processamento (LIU e KIM, 1990).....	25
Tabela 4.1 – Condições do processo de moldagem por injeção.....	47

## **LISTA DE ABREVIATURAS**

TR – terras raras

MP– metalurgia do pó

MPI – moldagem de pós por injeção

HD – decrepitação por hidrogênio

HDPE – polietileno de alta densidade

CA – corrente alternada

CC – corrente contínua

LdTM – Laboratório de transformação mecânica – UFRGS

MAGMA – Laboratório de materiais magnéticos – UFSC

## LISTA DE SÍMBOLOS

a, b, c – enrolamentos do estator  
B – densidade de fluxo magnético (T)  
 $(BH)_{\text{máx}}$  – produto de energia máximo ( $\text{kJ/m}^3$ )  
 $B_r$  – retentividade magnética (T)  
 $B_s$  – densidade do fluxo na saturação (T)  
 $dv$  – dimensão da peça verde  
 $ds$  – dimensão da peça sinterizada  
FQ – fator de quadratura  
 $h$  – altura  
 $H$  – campo magnético (A/m)  
 $H_c$  – força coerciva ou coercividade (T)  
 $H_k$  – intensidade de campo magnético (T)  
 $\vec{H}$  – momento magnético  
 $I$  – corrente (A)  
 $J - B_i$  – indução intrínseca (T)  
 $J_s$  – polarização máxima  
 $J_r$  – magnetização remanescente ou residual (T)  
 $L$  – comprimento do núcleo do concentrador  
 $m$  – momentos magnéticos  
 $m_{f \text{ peça}}$  – massa final da peça depois da extração dos aglutinantes (g)  
 $m_{i \text{ peça}}$  – massa inicial da peça antes da extração dos aglutinantes (g)  
 $m_{i \text{ PW}}$  – massa inicial da cera contida na peça antes da extração dos aglutinantes (g)  
 $m_r$  – massa removida (g)  
 $\vec{M}$  – magnetização (T)  
 $M_0$  – magnetização inicial (T)  
 $M_s$  – magnetização de saturação (T)  
MT – metais de transição  
 $N$  – número de espiras ou enrolamentos  
 $r$  – raio  
 $R$  – resistência ( $\Omega$ )  
 $T_c$  – temperatura de Curie ( $^{\circ}\text{C}$ )  
 $U$  – energia de troca  
 $V$  – volume ( $\text{mm}^3$ )  
 $\lambda$  – indução magnética (Wb)  
 $\vec{\mu}$  – dipolo  
 $\mu$  – permeabilidade magnética (H/m)  
 $\mu_B$  – magneton de Bohr ( $\text{J}\cdot\text{T}^{-1}$ )  
 $\mu_i$  – permeabilidade inicial (H/m)  
 $\mu_0$  – permeabilidade do espaço livre (H/m)  
 $\rho$  – resistividade ( $\Omega\text{m}$ )

## RESUMO

O processo tradicional de fabricação de ímãs de terras raras – TR – é a metalurgia do pó convencional. Este processo inclui etapas de preparação da liga, moagem, compactação sob campo e sinterização. Atualmente, ímãs obtidos pelo processo de injeção tem como resultado os ímãs conhecidos como *bonded*, que são compósitos de resina e ligas magnéticas. O processo de obtenção proposto neste trabalho é a moldagem de pós por injeção – MPI, o que implica novos desafios uma vez que ligas de terras raras são altamente reativas. A obtenção de ímãs de Nd-Fe-B por esse processo fornece a oportunidade de diversificar ainda mais os setores, potencialmente lucrativos, que trabalham com materiais magnéticos. As dificuldades desse processo foram encontradas em cada etapa, desde a mistura da liga com os polímeros à eliminação destes polímeros depois de as peças serem injetadas, essa etapa se tornou crítica dado que está diretamente relacionada às propriedades finais do material. Assim, propuseram-se novos ciclos de extração dos polímeros com solventes orgânicos e degradação térmica. Além disso, modelou-se ferramental para o processo de injeção, uma vez que o material deve ser orientado magneticamente durante a injeção. Finalmente usou-se o MAXWELL 14<sup>®</sup> (software para análises por elementos finitos para resolução em 3D) para incluir propriedades no banco de dados do software e assim predizer o comportamento do material quando aplicado nas máquinas elétricas de núcleos com de formato complexo.

**Palavras-chave:** moldagem de pós por injeção, ligas de Nd-Fe-B, sinterização, materiais magnéticos duros.

## ABSTRACT

The typical magnets production process of Rare Earths – RE is the conventional powder metallurgy. This process includes preparation stages of alloys, grind, pressing under field and sintering. Nowadays, magnet obtained by the injection process has as result the magnets known as bonded, that is a resin composite and magnetic alloys. The proposed process to obtainment, in this work, is the Metal Injection Molding- MIM, what involve new challenges once alloys of RE are highly reactive. The magnets obtainment of Nd-Fe-B for this process supplies even opportunity of diversifying the sectors, potentially lucrative, that work with magnetic materials. The difficulties of this process were found in each stage, since the alloy mixture with the polymers to the elimination of these polymers after the pieces are injected, this stage became criticizes given it is directly related to final properties of the material. This way if it propose to polymers extraction new cycles with organic solvents and thermal degradation. Moreover, it modeled die for the injection process, once the material should be guided magnetically during the injection. It finally used MAXWELL 14 ® (Software for analyses by finite elements for resolution in 3D) to include properties on the bench of data of the software and thus predict the material behavior when applied in cores of electrical machines with complex shape.

**Key words:** metal injection molding, Nd-Fe-B alloys, sintering, hard magnet.

# 1 INTRODUÇÃO

Os materiais magnéticos abrangem uma grande variedade de ligas que são utilizadas em diferentes aplicações como, na geração de eletricidade e na maioria dos casos, nos aparelhos que usam essa eletricidade. Eles são utilizados para o armazenamento de dados em discos de computador. No mundo da medicina, são usados em sistemas de monitoramento do corpo humano e numa série de aplicações em forma de implantes. O mercado de entretenimento doméstico depende de materiais magnéticos em aplicações tais como, computadores, leitores de CD, televisores e alto-falantes. É difícil imaginar um mundo sem materiais magnéticos, e eles estão se tornando mais importante no desenvolvimento da sociedade moderna. O setor de telecomunicações está sempre se esforçando para transmitir dados com maior velocidade e com dispositivos cada vez menores, os quais exigem o desenvolvimento dos materiais magnéticos. A necessidade de produção e utilização eficiente da energia elétrica depende em grande parte de melhorias nas propriedades magnéticas e no design das peças magnéticas produzidas (HARRIS e WILLIAMS, 2011).

No segmento de motores para veículos elétricos, os objetivos são aumentar o rendimento e diminuir o peso; esses são critérios que direcionam ao uso de novos processos de fabricação que possam garantir não só esses objetivos, mas também que o processo seja mais econômico e com elevada capacidade de produção; assim, a moldagem de pós por injeção encaixa perfeitamente nos objetivos do novo mercado internacional de materiais magnéticos duros.

## 1.1 Objetivos específicos

Esta tese tem como objetivos específicos:

- Fabricar ímãs de Nd-Fe-B pelo processo de moldagem de pós por injeção – MPI. Tal processo é inédito na fabricação desse tipo de ímãs.
- Definir parâmetros em cada uma das etapas do processo de fabricação dos ímãs.
- Mostrar a possível aplicação desses ímãs aproveitando as vantagens que oferece o processo de moldagem de pós por injeção, especificamente, a obtenção de peças com geometria complexa no formato final, conhecido também como *near net shape*.

## **2 REVISÃO DA LITERATURA**

### **2.1 Magnetismo**

Magnetização é um conceito antigo, que remonta aos primórdios do século passado. Em uma escala microscópica, o campo magnético aplicado alinha os *spins* eletrônicos de um ferromagnético (HILLEBRANDS e OUNADJELA, 2002).

A principal causa do magnetismo pode ser encontrada nas interações de elétrons com os campos magnéticos e interação dos elétrons com os outros. Além de seu movimento orbital, o elétron possui um *spin* que é equivalente a um momento magnético do elétron em si. Elétrons estão dispostos em estados de energia de ordem sucessiva, e para cada estado de energia podem apenas existir dois elétrons, que devem ser de *spins* opostos (LUBORSKY, LIVINGTON e CHIN, 1996).

O efeito magnetização-desmagnetização dos ímãs é uma função da mobilidade da parede do domínio, que por sua vez é controlada pela microestrutura final, isto é, o tamanho, a forma e a orientação dos grãos ou cristais, assim como a natureza e a distribuição de quaisquer partículas de uma segunda fase que pode estar presente. É claro também que a microestrutura dependerá da forma como o material é processado (CALLISTER, 2007).

#### **2.1.1 Princípios de magnetismo**

##### **2.1.1.1 Momentos de dipolos magnéticos**

As forças magnéticas são geradas pelo movimento de partículas carregadas eletricamente; essas forças magnéticas são adicionadas a quaisquer forças eletrostáticas que possam prevalecer.

Muitas vezes, torna-se conveniente pensar nas forças magnéticas em termos de campo. A Figura 2.1 mostra a distribuição do campo magnético conforme indicada por linhas de força para um circuito de corrente e também para um ímã de barra. Os dipolos magnéticos encontrados nos materiais magnéticos, em alguns aspectos, são análogos aos dipolos elétricos.

Os dipolos magnéticos podem ser tomados como pequenos ímãs de barra compostos por polos norte e sul, em vez de uma carga elétrica positiva e uma negativa. Os dipolos magnéticos são influenciados por campos magnéticos e a força desses campos exerce um torque para orientar os dipolos em relação ao campo (CALLISTER, 2007).



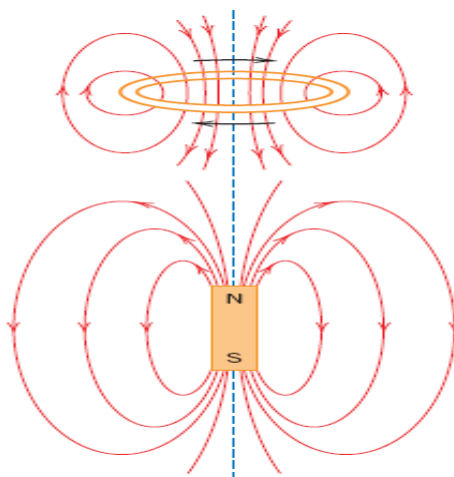


Figura 2.1 – Distribuição do campo magnético de uma bobina e um ímã indicada por linhas de força (CALLISTER, 2007).

### 2.1.2 Origem dos momentos de dipolo magnético

Acredita-se que as propriedades magnéticas da matéria são de origem elétrica, resultante dos movimentos dos elétrons dentro dos átomos das substâncias. Dois tipos de movimentos eletrônicos são importantes nesse moderno modelo posto para explicar as origens dos momentos magnéticos:

- Primeiro: um elétron girando ao redor do núcleo, sendo uma carga em movimento, pode ser considerado um pequeno circuito de corrente que gera um campo magnético muito pequeno e que possui um momento magnético ao longo do seu eixo de rotação, conforme apresentado na Figura 2.2 (CALLISTER, 2007) (RESNICK, 1979)

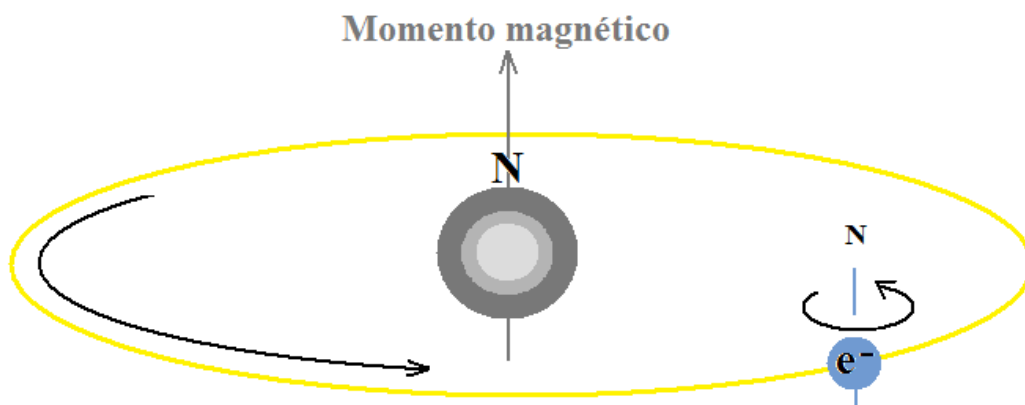


Figura 2.2 – Elétron gira em torno do núcleo e do seu próprio eixo (adaptado de Callister, 2007).

- O segundo tipo de movimento eletrônico é o elétron que gira em torno do seu próprio eixo; o outro momento magnético tem sua origem nessa rotação do elétron e está direcionada ao longo do seu eixo de rotação, conforme apresentado na Figura 2.2.

Os dipolos  $\vec{\mu}$  são reais e podemos imaginar os pares de polos +m e -m situados nas extremidades de um “cilindro” de comprimento  $l$  e área A ( $l > r$ , onde r é o raio):

$$\vec{\mu} = m\vec{l} \quad (2.1)$$

Um momento magnético situado em um campo  $\vec{H}$  esta sujeito a um torque e dai pode-se deduzir que a energia potencial associada é:

$$E = \vec{\mu}_i \vec{H} \quad (2.2)$$

### 2.1.3 Princípio da exclusão de Pauli

As manifestações magnéticas das substâncias se devem a uma propriedade intrínseca dos elétrons, seu *spin*. O *spin* é uma propriedade quântica do elétron, mas pode ser interpretado, classicamente, como se o elétron estivesse em permanente rotação em torno de um eixo. Como o elétron tem carga, ao *spin* está associado um momento magnético, o qual se comporta como uma minúscula agulha magnética, tendendo a se alinhar na direção do campo magnético a que está submetido. Nos átomos mais comuns o *spin* total é nulo, pois os elétrons ocupam os orbitais satisfazendo o princípio de Linus Pauling, ora com o *spin* num sentido, ora no outro.

Em 1925, Wolfgang Pauli descobriu o princípio fundamental que governa as configurações eletrônicas de átomos que possuem mais do que um elétron. Seu princípio de exclusão estabelece que “em um átomo dois elétrons não podem existir em um mesmo estado quântico” (KAKANI e KAKANI, 2004) (CALLISTER, 2007). Para certos elementos da tabela periódica, o *spin* total é diferente de zero, fazendo com que o átomo tenha um momento magnético permanente. Esse é o caso dos elementos do grupo de transição do ferro, como: níquel, manganês, ferro e cobalto, e vários elementos de terras raras, como o európio e o gadolínio.

A distribuição de carga com um sistema de *spins* depende se a orientação for paralela ou antiparalela, uma vez pelo princípio de Pauli conclui-se que dois elétrons com mesmo *spin*

não podem ocupar o mesmo nível quântico. Mas esse princípio não exclui a possibilidade da coexistência dos dois elétrons com dois *spins* opostos. Portanto, a energia eletrostática de um sistema dependerá da orientação relativa entre os *spins*; a diferença de energia define a energia de troca. A energia de troca entre dois elétrons pode ser escrita:

$$U = -2j \sum S_i S_j \quad (2.3)$$

Sendo  $U$  a energia de troca e está relacionada com o recobrimento das distribuições de carga dos átomos  $i, j$ . A equação 2.3 denomina-se modelo de Heisenberg, como se houvesse um acoplamento direto entre as direções dos dois *spins*. Para diversas finalidades, no ferromagnetismo, é uma aproximação considerar os *spins* como vetores que descrevem o momento angular clássico.

## 2.2 Propriedades magnéticas dos sólidos

As propriedades magnéticas dos sólidos são classificadas em diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo e o antiferromagnetismo. Todos os materiais apresentam pelo menos um dessas propriedades e o comportamento depende da resposta do elétron e dos dipolos magnéticos atômicos à aplicação de um campo magnético aplicado externamente.

### 2.2.1 Diamagnetismo

Esta propriedade é mostrada apenas por aqueles materiais cujos orbitais encontram-se totalmente preenchidos, ou seja, nenhum elétron desemparelhado está presente.

O diamagnetismo é uma forma muito fraca de magnetismo que não é permanente e que persiste somente enquanto um campo externo está sendo aplicado. Ele é induzido por meio de uma alteração no movimento orbital dos elétrons devido à aplicação de um campo magnético, nisso a magnitude do momento magnético é pequena e em direção oposta ao campo aplicado. A susceptibilidade magnética dos materiais diamagnéticos independe da temperatura (CALLISTER, 2007).

Os materiais tais como o cobre, o quartzo, a água, a acetona e o dióxido de carbono são diamagnéticos. Eles são afetados muito fracamente por campos magnéticos.

### 2.2.2 Paramagnetismo

No paramagnetismo cada átomo possui um momento de dipolo permanente em virtude de um cancelamento incompleto dos momentos magnéticos dos *spins* dos elétrons ou orbitais. Na ausência de um campo magnético externo, as orientações desses momentos magnéticos atômicos são aleatórias, conforme apresentado na Figura 2.3. Esses dipolos magnéticos estão livres para girar e na presença de um campo externo se alinham preferencialmente, por meio de rotação, na mesma direção do campo externo (CALLISTER, 2000).

São afetados um tanto mais fortemente do que os materiais diamagnéticos. Eles se alinham na presença de um campo magnético, mas estão impedidos de se tornarem alinhados perfeitamente por seu movimento térmico aleatório.

Como os momentos de dipolo magnético tentam alinhar com o campo aplicado, a susceptibilidade magnética dos materiais paramagnéticos existe e é positiva, porém pequena, da ordem de  $10^{-5}$  a  $10^{-3}$ .

Quando um material paramagnético é colocado em um campo magnético forte, ele se transforma em um ímã, podendo atrair ou repelir outros ímãs. Mas, quando o campo magnético forte é removido, o alinhamento magnético líquido é perdido enquanto que os momentos de dipolo magnético voltam a seu movimento aleatório normal.

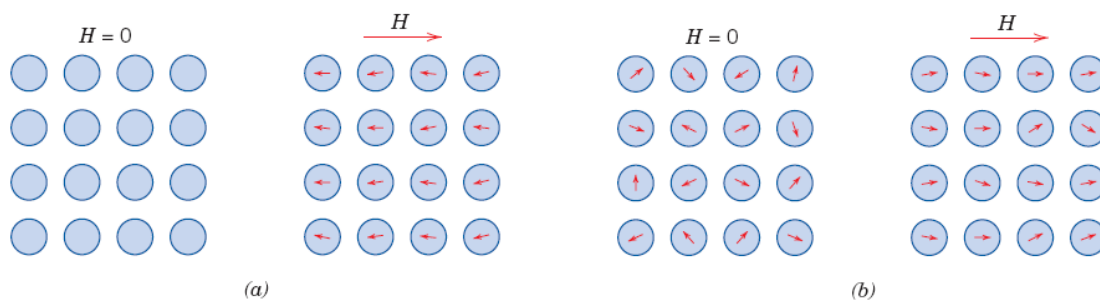


Figura 2.3 – (a) Configuração do dipolo magnético de um material diamagnético com e sem campo magnético aplicado; (b) configuração de dipolo magnético com e sem campo aplicado para materiais paramagnéticos (CALLISTER, 2007).

### 2.2.3 Ferromagnetismo

O ferromagnetismo foi descoberto há mais de 2.000 anos. Atualmente, os materiais ferromagnéticos são usados em uma larga variedade de dispositivos essenciais à vida diária, como, por exemplo, motores, geradores elétricos, transformadores e telefones.

O ferromagnetismo envolve um fenômeno adicional: os dipolos magnéticos tendem a se alinhar espontaneamente, sem nenhum campo aplicado.

O ferromagnetismo esta presente nos metais de transição como o ferro, cobalto, níquel e alguns dos metais de terras raras, como o gadolínio (Gd). Num material ferromagnético, os momentos magnéticos permanentes resultam dos *spins* em paralelos, como consequência da estrutura eletrônica, conforme apresentado na Figura 2.4 (CALLISTER, 2007).

Essa energia que induz os elétrons próximos a se alinharem é denominada de energia da troca. Os materiais ferromagnéticos são facilmente magnetizados com a aplicação de um campo externo e em campos magnéticos relativamente fortes podem atingir a saturação magnética.

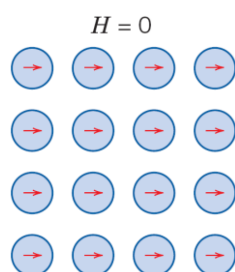


Figura 2.4 – Na ausência de um campo magnético externo, os momentos magnéticos permanentes resultam dos *spins* emparelhados (CALLISTER, 2007).

#### 2.2.4 Ferrimagnetismo

Para os materiais com base em uma mistura de dois tipos de átomos, as interações podem orientar todos os átomos similares em um só sentido e todos os outros átomos diferentes em outro sentido (MOLITON, 2007). Assim, não há saturação magnética completa com a aplicação de um campo externo e possuem uma magnetização espontânea uniforme a qual não corresponde ao valor esperado se todos os momentos de dipolos magnéticos estiverem alinhados paralelamente. A explanação foi feita em 1948 por Néel, que sugeriu que as forças da troca responsáveis para a magnetização espontânea eram basicamente antiferromagnéticas na natureza, de forma que contivessem dois ou mais sub-redes magnetizadas espontaneamente em sentidos opostos (FIORILLO, 2004).

O ferrimagnetismo também exibe uma magnetização permanente. As características magnéticas dos ferromagnetos e dos ferrimagnetos são semelhantes, a distinção reside na fonte dos momentos magnéticos.

Existem interações de pareamento de *spins* antiparalelos entre os íons de ferro, entretanto, o momento ferrimagnético tem sua origem no cancelamento incompleto dos momentos de *spin*, conforme apresentado na Figura 2.5. O ferrimagnetismo acontece principalmente em óxidos magnéticos conhecidos como ferritas, um composto contendo íons de oxigênio negativo,  $O^{2-}$ , e íons de ferro em dois estados,  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  (CALLISTER, 2007).

Tabela 2.1 – Momentos magnéticos para cátions.

Cátion	Magneton de Bohr ( $\mu_B$ )	Cátion	Magneton de Bohr ( $\mu_B$ )
$Fe^{3+}$	5	$CO^{2+}$	3
$Fe^{2+}$	4	$Ni^{2+}$	2
$Mn^{2+}$	5	$Cu^{2+}$	1

A fórmula  $Fe_3O_4$  pode ser escrita como  $Fe^{2+} O^{2-} \cdot (Fe^{3+})_2 (O^{2-})_3$ , na qual os íons de ferro existem nos seus dois estados de oxidação +2 e +3 na proporção de 1:2. Existe um momento magnético para cada íon de  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , que corresponde a  $4\mu_B$  e  $5\mu_B$  respectivamente para os dois tipos de íons (Figura 2.5), onde  $\mu_B$  é a unidade de momento magnético atômico ou magneton de Bohr. Além disso, íons de  $O^{2-}$  são magneticamente neutros. Momentos magnéticos para seis tipos de cátions são mostrados na Tabela 2.1 (KAKANI e KAKANI, 2004).

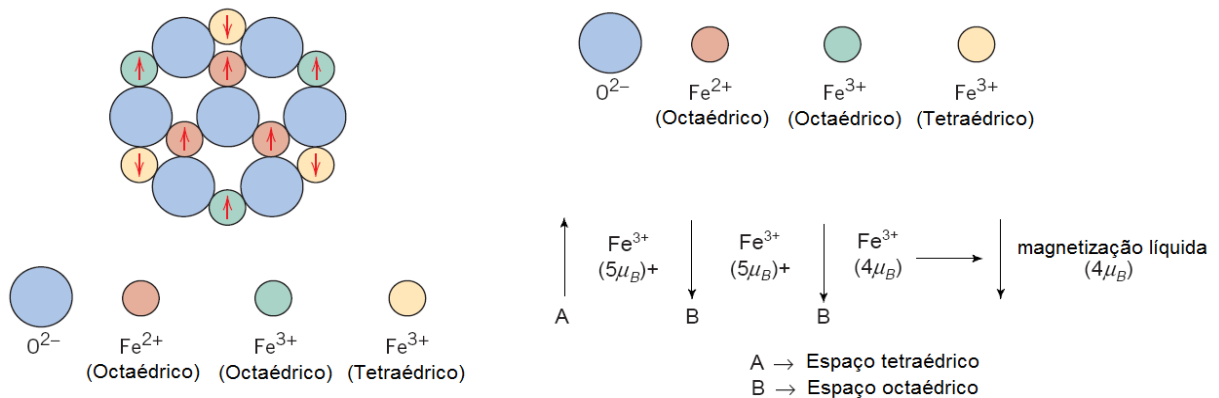


Figura 2.5 – Distribuição de momentos magnéticos do *spin*, no ferrimagnetismo. Na direita, configuração para íons de  $Fe^{+2}$   $Fe^{+3}$  no  $Fe_3O_4$ . Do lado esquerdo, magnetização dos espaços individuais e magnetização líquida para uma fórmula unitária de  $Fe_3O_4$  (KAKANI e KAKANI, 2004) (CALLISTER, 2007).

### 2.2.5 Antiferromagnetismo

Esse fenômeno de pareamento dos momentos magnéticos entre átomos ou íons adjacentes ocorre em materiais que não são ferromagnéticos. Em um desses grupos, tal pareamento resulta em um alinhamento antiparalelo; conforme apresentado na Figura 2.6, o alinhamento dos momentos de *spin* de átomos ou íons vizinhos em direções exatamente opostas é chamado de antiferromagnetismo.

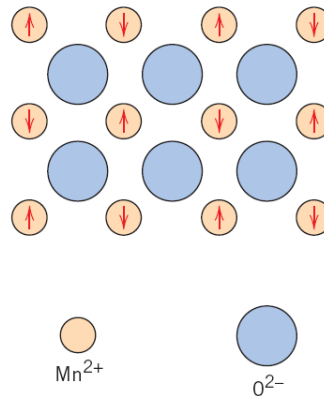


Figura 2.6 – Organização dos momentos magnéticos do *spin* devido ao antiferromagnetismo (CALLISTER, 2007).

Tabela 2.2 – Sumário dos diferentes tipos de comportamento magnético.

Tipo de comportamento Magnético	Características magnéticas		Materiais típicos
	Sinal	Magnitude	
Diamagnético	negativo	fraco <sup>a</sup> $\chi =$ constante	materiais orgânicos, metais super condutores e outros metais (ex. Bi)
Paramagnético	positivo	fraco $\chi =$ constante	metais alcalinos e de transição, terras raras
Ferromagnético	positivo	forte $\chi = f(H)$	alguns metais de transição (Fe, Ni, Co) e metais de terras raras (Gd)
Antiferromagnético	positivo	fraco $\chi =$ constante	sais de elementos de transição (MnO)
Ferrimagnético	positivo	forte $\chi = f(H)$	Ferritas (MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) e cromitas

<sup>a</sup> para supercondutores é forte.

Obviamente, os momentos magnéticos opostos se cancelam uns com os outros, e, como consequência, o sólido como um todo não possui qualquer momento magnético líquido (CALLISTER, 2007). Esse acoplamento antiparalelo dos momentos de dipolo magnético se

aquecendo desaparece inteiramente acima de uma determinada temperatura, chamada temperatura de Néel, característica de cada material antiferromagnético (BUSCHOW, 2005).

Os diferentes tipos de magnetismo até agora descritos são resumidos na Tabela 2.2 (MITCHELL, 2004).

### 2.3 Temperatura de Curie

O aumento da temperatura de um sólido resulta em um aumento na magnitude das vibrações térmicas dos átomos. Os momentos magnéticos atômicos estão livres para girar; assim, forma-se uma “desordem térmica” com o aumento da temperatura, o maior movimento térmico dos átomos tende a tornar aleatórias as direções de quaisquer momentos que possam estar alinhados, isso resulta em uma diminuição na magnetização de saturação tanto para os materiais ferromagnéticos como para os ferrimagnéticos. Com o aumento da temperatura, a magnetização de saturação diminui gradualmente, até cair rapidamente para zero no ponto chamado de temperatura de Curie ( $T_c$ ) (SELLMYER e SKOMSKI, 2006).

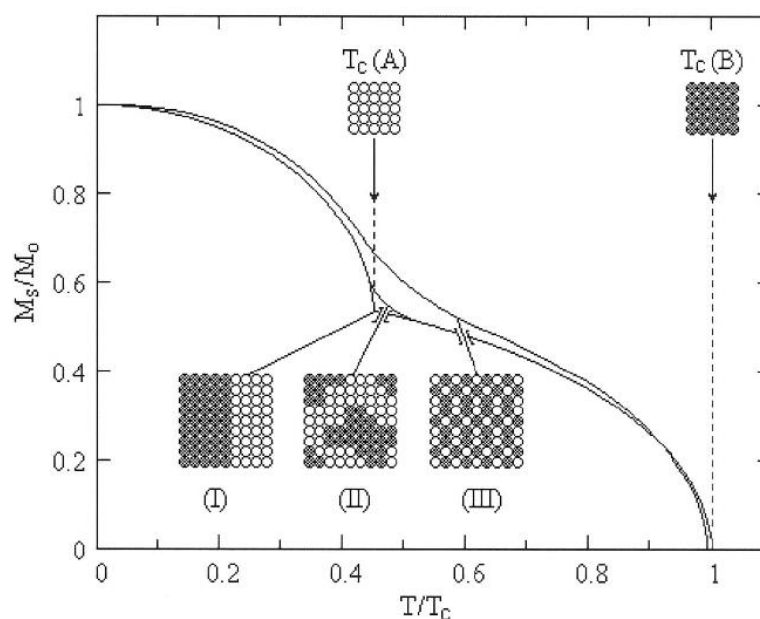


Figura 2.7 – Magnetização espontânea de magnetos não homogêneos: (I) mistura macroscópica, (II) nanoestrutura e (III) liga. As áreas claras e escuras correspondem a temperaturas altas e baixas respectivamente (SKOMSKI e SELLMYER, 2000).

Na temperatura de Curie as forças mútuas de pareamento de *spin* são completamente destruídas, de modo tal que para a temperatura acima da temperatura de Curie tanto para materiais ferromagnéticos como os materiais ferrimagnéticos são paramagnéticos (Figura



2.7). A magnitude da temperatura de Curie varia de material para material, conforme na Tabela 2.3 (MOON, 2004).

Tabela 2.3 – A magnitude da temperatura de Curie para alguns materiais

Material	Temperatura de Curie (°C)
Fe (puro)	770
Co	1131
Ni	358
Fe-Si grão orientado (3% Si)	740
78 Permalloy (78.5% Ni)	600
Supermalloy (5% Mo, 79% Ni)	400
AlNiCo Sinterizado	860
SmCo <sub>26</sub>	825
NdFeB <sub>35</sub>	310

## 2.4 Os domínios magnéticos

A fonte da magnetização espontânea reside em uma propriedade atômica das partículas chamada *spin*. *Spin* é um conceito que proporciona às partículas do átomo um momento angular intrínseco. Entre a escala atômica do *spin* do elétron e magnetização macroscópica encontra-se outra subestrutura chamada domínios.

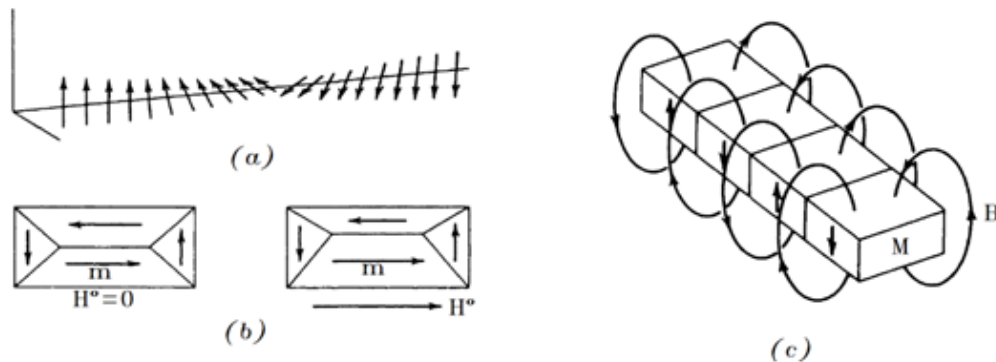


Figura 2.8 – a) Alinhamento dos spins ou momentos magnéticos numa ordem linear de átomos. b) e c) Alinhamento dos momentos magnéticos nos domínios. (MOON, 2004).

Abaixo da temperatura de Curie, *spins* de elétrons de átomos vizinhos se alinham espontaneamente. Isso apenas sobre um limitado número de átomos, acima desse número o alinhamento dos momentos magnéticos vai mudar de direção, como mostrado na Figura 2.8 Cada região de *spins* alinhados é chamada de domínio. Quando um campo é aplicação, os

domínios alinhados podem crescer à custa dele, criando uma magnetização líquida. Assim, enquanto os domínios devem a sua magnetização microscópica ao alinhamento dos *spins*, a magnetização macroscópica  $\mathbf{M}$  é uma media de diversidade de domínios,  $\mathbf{m}$  (MOON, 2004).

Podemos então definir a **magnetização** ( $\vec{M}$ ) como sendo a soma de todos esses momentos magnéticos elementares, dividida pelo volume que ocupa (grandeza intensiva).

$$\vec{M} = \sum \frac{\vec{\mu}_i}{V} \quad (2.4)$$

## 2.5 Curvas de histereses

Quando uma amostra de material ferromagnético ou ferrimagnético que inicialmente foi desmagnetizado é submetido a um aumento contínuo de campo magnetizante  $H$ , a relação entre  $H$  e densidade de campo  $B$  é mostrada pela curva de magnetização ou curva inicial normal Oab – Figura 2.9 (CALLISTER, 2007) (KAKANI e KAKANI, 2004).

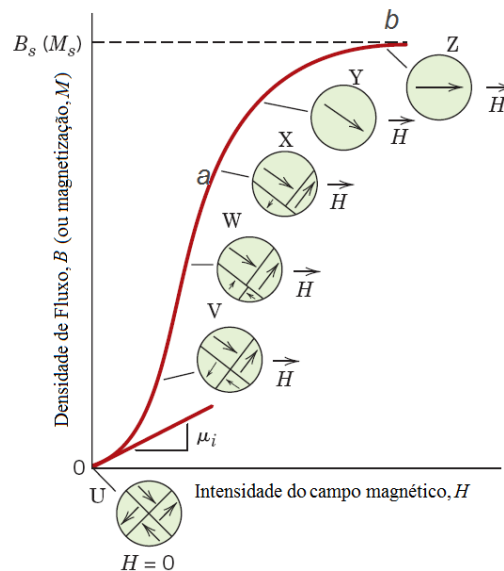


Figura 2.9 – Curva de magnetização  $B$ - $H$  de um material ferromagnético ou ferrimagnético que foi inicialmente desmagnetizado. Configurações de domínio durante várias fases da magnetização são representados. Densidade do fluxo na saturação  $B_s$ , magnetização espontânea  $M_s$  e permeabilidade inicial  $\mu_i$  também são indicadas. (CALLISTER, 2007) (COEY, 2010)

Com o campo  $H$  aplicado, os domínios mudam de forma e tamanho pelo movimento dos limites do domínio. As estruturas esquemáticas do domínio são representados na Figura 2.9 (de U até Z) em vários pontos ao longo da curva  $B$ - $H$ . Inicialmente, a constituição dos

momentos dos domínios tem orientação aleatória, de tal forma que não há rede  $B$  (ou  $M$ ) magnética (U na Figura 2.9).

Na curva da Figura 2.10 o ponto **a** indica as condições magnéticas ao aumentar a intensidade magnética até  $H_1$ . Se  $H$  é aumentada até um valor máximo  $H_2$  e, em seguida, diminuiu novamente para  $H_1$ , a densidade de fluxo decresce, mas não segue o caminho inicial, ela decresce a taxa menor do que a que taxa de crescimento. O fenômeno que causa o atraso entre densidade de fluxo  $B$  e campo magnético  $H$  é chamado de *histerese*. Se o valor de  $H$  é ainda mais reduzido, de  $H_1$  até zero,  $B$  não é reduzida a zero, mas para um valor  $B_r$ . O material então manteve um magnetismo permanente. Esse valor  $B_r$  na ordenada é chamado de *retentividade* ou *remanência*. O valor de  $B$  pode ser reduzido a zero sob o ponto  $e$ , invertendo a direção de  $H$  e aumentando seu valor de  $H_c$ . Esse valor  $H_c$  é chamado de *força coercitiva* ou *coercitividade*.

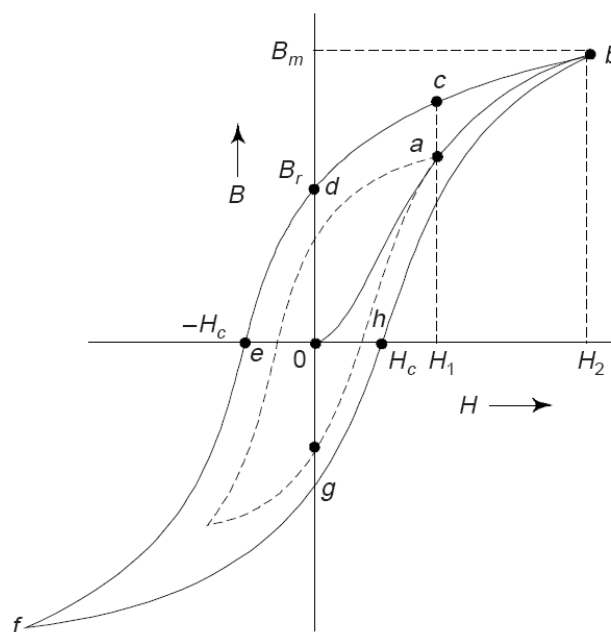


Figura 2.10 – Densidade de fluxo magnético ( $B$ ) versus campo magnético aplicado ( $H$ ) para materiais ferromagnéticos submetidos a saturação positiva e negativa (pontos  $b$  e  $f$ ). Ciclo de histerese  $bdefghb$ . Remanência  $B_r$  e coercividade  $H_c$  são também mostradas. (KAKANI e KAKANI, 2004).

Essa curva depende de três grandezas: i) o campo magnético aplicado  $H$ , responsável pela magnetização e desmagnetização do ímã; ii) a polarização  $J$ , proveniente da

magnetização da amostra; e iii) a densidade de fluxo magnético  $B$ , a qual é dependente de  $H$  e  $J$ . A relação entre elas é dada por (FARIA e LIMA, 2005):

$$B = \mu_0 H + J \quad (2.5)$$

onde  $\mu_0$  é a permeabilidade do espaço livre (no vácuo  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ VsAm}^{-1}$ ),  $B$  e  $J$  estão em tesla (T) e  $H$  em Ampère por metro ( $\text{Am}^{-1}$ ). E em termos práticos  $J = \mu_0 \mathbf{M}$  (COEY, 2010).

Nas curvas da Figura 2.11, o valor máximo de polarização, denominado polarização de saturação  $Q1$  (ou  $J_s$ ) a partir desse ponto  $J$  possui um valor constante enquanto  $B$  ainda possa ser acrescido seguindo a equação 2.5. Após a saturação  $\mu_0 H = 0$ ,  $B = J = J_r$ , assim  $J_r$  representa a polarização remanescente (PÉRIGO, 2009) e  $B_r$  denominada como remanência.

Assim, para a determinação das propriedades magnéticas de um ímã utiliza-se a curva de desmagnetização, localizada no segundo quadrante do ciclo de histerese.

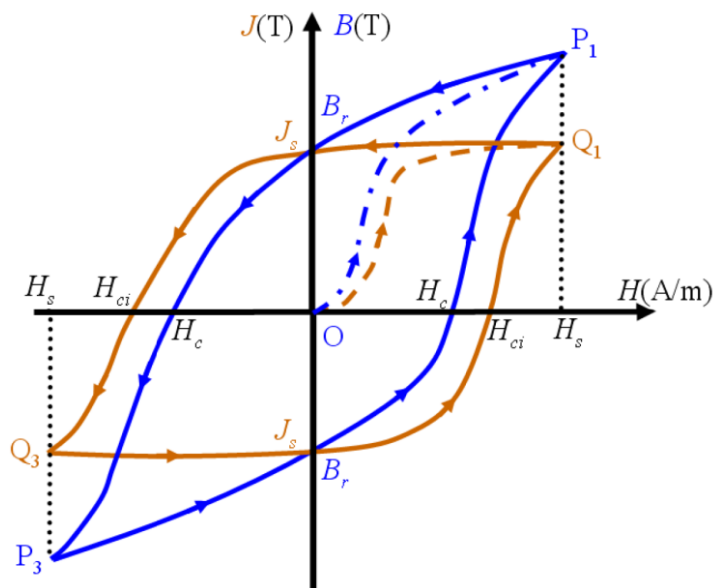


Figura 2.11 Curvas de indução  $B$  e de magnetização intrínseca  $J$  (histerese) de um ímã genérico (PARKER, 1990) (ANOCIBAR, 2011).

### 2.5.1 Segundo quadrante do ciclo de histerese

O segundo quadrante do ciclo de histerese fornece a remanência, a coercividade intrínseca, a coercividade indutiva e o produto de energia máximo de um ímã. Na Figura 2.12

encontram-se as curvas  $J \times \mu_0 H$  e  $B \times \mu_0 H$ , denominadas por curva e indutiva respectivamente. A interseção da curva  $B \times \mu_0 H$  com o eixo das abscissas é denominada coercividade indutiva ( $\mu_0 H_c$ ), expressa em tesla (T), e indica o campo magnético necessário para tornar nula a densidade de fluxo magnético B (PÉRIGO, 2009).

O  $(BH)_{\text{máx}}$  representa a máxima energia magnética que pode ser armazenada, de um campo aplicado externamente, por unidade de volume em um material magnético duro, assim especifica o desempenho ou a força de um ímã permanente.  $(BH)_{\text{máx}}$  é definida como a máxima área retangular dentro da curva de histerese no segundo quadrante ( $B \times \mu_0 H$ ). O limite superior teórico de  $(BH)_{\text{máx}}$  é dada por  $(BH)_{\text{teórico/máximo}} \approx J_r^2 / (4\mu_0)$ , sempre e quando a condição  $\mu_0 H_c > 0,5 J_r$  seja cumprida (GOLL, 2007).

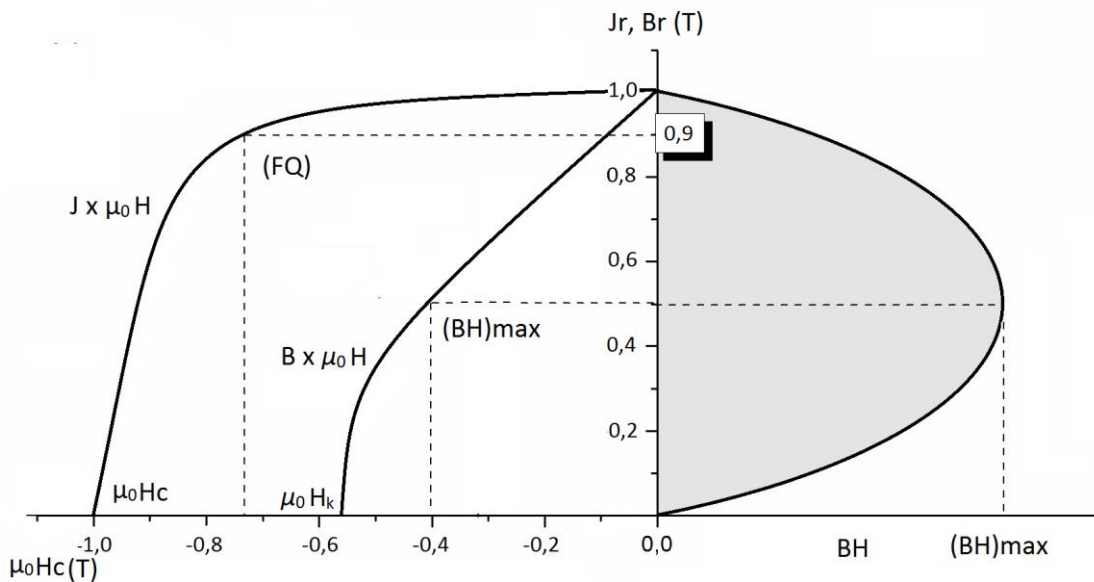


Figura 2.12 – No segundo quadrante as curvas de desmagnetização intrínseca ( $J \times \mu_0 H$ ) e indutiva ( $B \times \mu_0 H$ ) e no primeiro quadrante uma projeção para a obtenção aproximada do  $(BH)_{\text{máx}}$ . Adaptado de Higgins e Fiorillo (HIGGINS, 1993) (FIORILLO, 2004).

Para um ímã permanente com uma curva ideal, se o material é levado para o estado de saturação ( $J_s = J_r$ ) o valor teórico do produto de energia máximo é:

$$(BH)_{\text{máx}} = J_s^2 / (4\mu_0) \quad (2.6)$$

## 2.5.2 Fator de quadratura (FQ)

O segundo quadrante do ciclo de histerese fornece a remanência, a coercividade intrínseca, a coercividade indutiva e o produto de energia máximo de um ímã. De maneira complementar, é possível se determinar um indicador de estabilidade de um ímã frente a um campo desmagnetizante, denominado fator de quadratura (FQ) (ZHANG, 1991) (PÉRIGO, 2009).

O fator de quadratura é um indicador de estabilidade de um ímã frente a um campo desmagnetizante, Este fator pode ser determinado a partir da curva do segundo quadrante (Figura 2.12) por:

$$FQ = \mu_0 H_k / \mu_0 H_c \quad (2.7)$$

onde,  $\mu_0 H_k$  é a intensidade de campo magnético quando a polarização é reduzida a 90% de  $J_r$  e  $\mu_0 H_c$  é a coercividade intrínseca do material. “Ímãs de boa qualidade devem apresentar fatores da ordem de 0,9. O significado físico desse fator indica o número de grãos magnéticos que já reverteram á magnetização devido á ação de um campo desmagnetizante” (NETO, 2011) (FARIA e LIMA, 2005)

## 2.6 Unidades

Existem dois sistemas de unidades para caracterização dos ímãs, o sistema internacional de unidades (SI) e o sistema CSG (Tabela 2.4). Embora o sistema internacional seja o mais utilizado, o sistema CGS é considerado pela igualdade dimensional entre (B) e (H) (NETO, 2011).

No sistema CGS a igualdade mencionada causa confusão já que é usado tesla para descrever campos elevados e oersted para campos menores, um como unidade de B e o outro como unidade de H respectivamente (COEY, 2010). A unidade eletromagnética de magnetismo do momento dipolo é emu, que é equivalente a  $10^{-3} \text{ A m}^2$ . A relação entre a densidade de fluxo e magnetização é:

$$B = H + 4\pi M \quad (2.8)$$

onde a densidade de fluxo ou indução B é medida em gauss (G) e o campo em oersteds (Oe). O momento magnético é usualmente expressado como emu e, conseqüentemente, a magnetização em  $\text{emu cm}^{-3}$ . Embora  $4\pi M$  é considerada como uma expressão de densidade de

fluxo, frequentemente é fornecida em kilogauss. A constante  $\mu_0$  é equivalente numericamente a  $1 \text{ G Oe}^{-1}$ , mas geralmente é omitida das equações fazendo impossível o controle das dimensões (COEY, 2010).

Tabela 2.4 – Mostra a relação entre as unidades no SI (sistema internacional de unidades) e o sistema CGS (cm, g, s)

<b>Grandeza</b>	<b>SI</b>	<b>CGS</b>
<i>H</i>	$1 \text{ kAm}^{-1}$	$4\pi \text{ Oe}$
<i>B</i>	$1 \text{ T}$	$10 \text{ kG}$
<i>J</i>	$1 \text{ T}$	$10 \text{ kG} = 4\pi M$
<i>M</i>	$1 \text{ kAm}^{-1}$	$1 \text{ emu cm}^{-3}$
<i>BH(máx)</i>	$1 \text{ kJm}^{-3}$	$40\pi \text{ kG Oe}$

### 3 OBTENÇÃO DE ÍMÃS DE Nd-Fe-B

#### 3.1 Introdução

A demanda por materiais magnéticos duros de alto rendimento tem aumentado nos últimos 20 anos; o mercado crescente de veículos elétricos tem impulsionado ainda mais esta demanda por materiais, assim como as exigências de complexidade e tolerâncias na morfologia dos componentes.

Inúmeras pesquisas sobre a contaminação com oxigênio e carbono na rede cristalina dos compostos magnéticos têm sido realizadas com o intuito de investigar seus efeitos sobre os produtos finais, isso porque as propriedades desses materiais são bastante sensíveis à presença de impurezas. A adição de impurezas produz profundas mudanças nas propriedades magnéticas e elétricas e o conhecimento delas fornece informações sobre quais e em que quantidades são prejudiciais no processo de produção para a obtenção de ímãs de TR (terras raras) de alta qualidade para aplicações tecnológicas em geral.

Diferentes materiais foram usados para a obtenção de ímãs permanentes, entre eles ferrites, ligas de Sm-Co, Alnico, Cunife, ligas Fe-Co com vanádio, platina-cobalto e ligas de terras raras (TR). Nos últimos anos pesquisou-se com maior intensidade ligas de TR, tendo como elemento de liga principal o neodímio, elemento com maior disponibilidade e menor preço (TAKIISHI, 2001).

##### 3.1.1 Neodímio

Em 1840 foi Carl Gustaf, em Estocolmo, quem descobriu o didímio – *the twin*. Carl Auer von Welsbach, em Viena, descobriu em 1885 que o didímio é um composto de dois elementos, um deles o chamou de praseodímio – *the green twin* – e o outro de neodímio – *the new twin* (ENGHAG, 2004).

O neodímio nunca é encontrado como elemento livre, pertence ao grupo dos lantanídeos. É tipicamente encontrado em monazita (Ce,La,Nd,Th) (PO<sub>4</sub>,SiO<sub>4</sub>) (Figura 3.1). Também é encontrado em minérios associados à grossular (Ca<sub>3</sub>(Al,Fe)<sub>2</sub> (SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) (Figura 3.2).





Figura 3.1 – Cristal monoclínico de monazita  $(\text{Ce,La,Nd,Th})(\text{PO}_4)$  (ENGHAG, 2004).

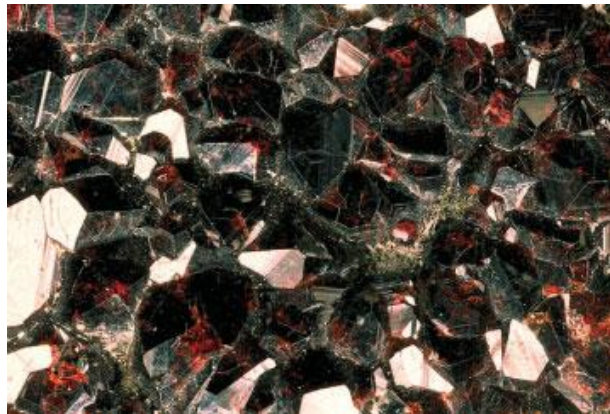


Figura 3.2 – Granadas especiais contendo ítrio e neodímio (Enghag, 2004).

### 3.1.2 Ímãs de neodímio

O ímã baseado em neodímio foi introduzido primeiramente em 1982 simultaneamente por Sumitomo Specialty Metals (Japão) e por General Motors (EUA) e comercializado em 1986 (TECHMAT, 2005). É usado extensivamente na indústria automotriz com muitas aplicações que incluem motores de acionador de partida, sistemas de freio, ajustadores do assento e alto-falantes estereofônicos, motores de bobina de voz usados em unidades de disco do computador (TECHMAT, 2005).

Entre os materiais magnéticos duros podemos distinguir dois tipos, ímãs “clássicos” e “modernos”. O primeiro grupo consiste em ligas com baixa densidade de energia, causadas pelos efeitos da anisotropia magnética dos precipitados. O segundo grupo é caracterizado por ímãs com uma densidade de energia consideravelmente mais elevada e eles são baseados nos

compostos intermetálicos de metal de transição/terra-rara, que fornecem uma elevada anisotropia magneto-cristalina (ADLER, 1986).

### 3.1.3 Fases dos ímãs de Nd-Fe-B

Um ímã ideal é constituído de uma fase ferromagnética que produz o campo externo. A fase não ferromagnética deve promover um isolamento dos grãos da fase. Quanto maior a fase não magnética (região clara na Figura 3.3) maior será a diluição da fase (j) e menor a remanência.

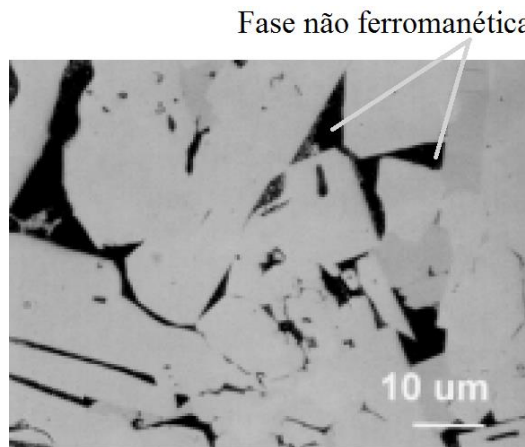


Figura 3.3 – Fase não ferromagnética nas bordas de grão na estrutura NdFeB (MCGUINESS, SPOMENKA e SKULJ, 2001).

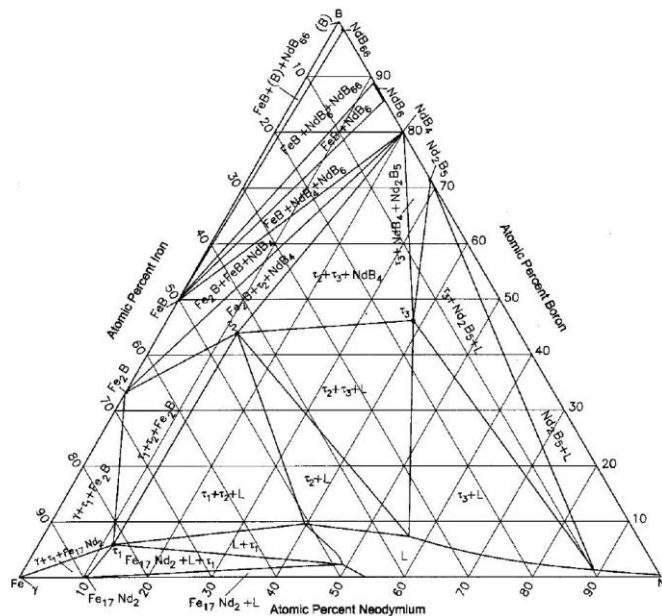


Figura 3.4 – Diagrama de fases do Nd-Fe-B a 1000°C (HALLEMANS, WOLLANTS e ROOS, 1995)

No diagrama de fases da Figura 3.4 a fase (j) é representada por  $\tau_1$  e  $\tau_2$ . Na microestrutura dos ímãs de Nd-Be-B há necessidade de buscar uma estrutura em que uma camada fina da fase não ferromagnética isola somente um grão do outro. Os grãos devem ter tamanho de 3 a 8  $\mu\text{m}$  e uma orientação cristalográfica favorável.

### 3.1.4 Sinterização de ímãs de Nd-Fe-B

Sagawa foi um dos pioneiros no desenvolvimento de um novo composto ternário à base de neodímio (Nd), ferro (Fe) e boro (B), com estrutura tetragonal, que apresentou melhores propriedades magnéticas, por exemplo:  $(BH)_{\text{máx.}}$  de  $290 \text{ kJ/m}^3$  (36,5 MGOe) (SAGAWA, FUJIMURA, *et al.*, 1984-A). Uma curva típica das propriedades do material pode ser vista na Figura 3.5

Outra característica importante desse composto é que sua estrutura tetragonal tem anisotropia uniaxial paralela ao eixo  $c$ , o que não ocorre nos compostos binários TR-Fe. Como desvantagem, estes materiais apresentaram baixa temperatura de Curie.

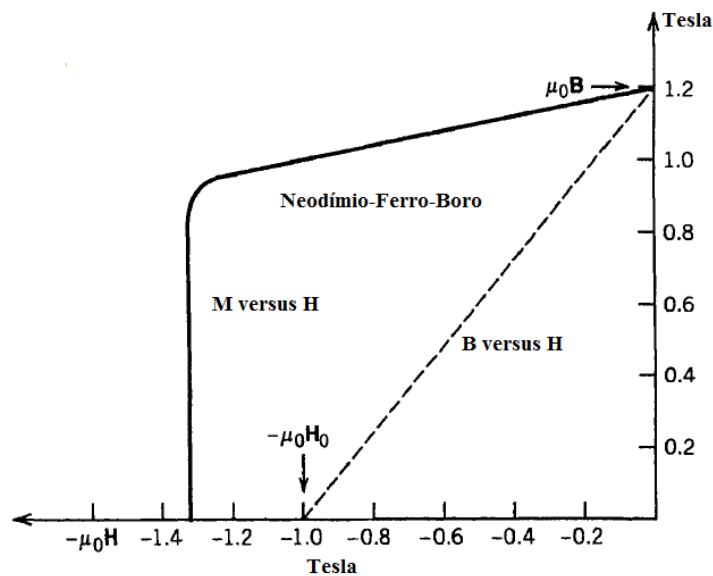


Figura 3.5 – Curva de magnetização comercial para ímãs comerciais de neodímio-ferro-boro (MOON, 2004).

Sagawa também determinou a estrutura cristalina do composto ternário (Nd-Fe-B) por difração de raios-X. A simetria da rede apresentada por esse composto é tetragonal (grupo espacial  $P421mmm$ ) e cada célula unitária contém quatro fórmulas unitárias por molécula ou

68 átomos. Nessa rede o ferro se apresenta em seis posições cristalográficas distintas, a terra rara em duas posições diferentes e o boro em apenas uma posição. Cada célula unitária da estrutura  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  está relacionada como do tipo  $\text{CaCu}_5$ . Herbst (HERBST, CROAT e PINKERTON, 1984-A) e Givord (GIVORD, LI e MOREAU, 1984) determinaram a estrutura cristalina do composto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  por difração de nêutrons.

Paik (PAIK, NAKAMURA, *et al.*, 1989) estudou o efeito do teor de boro nas propriedades magnéticas e microestruturais dos ímãs permanentes sinterizados de TR (Ce, Pr,  $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{83-x}\text{B}_x$ , ( $x = 1$  a  $7$ )). Os ímãs sinterizados foram processados pelo método de metalurgia do pó convencional. A temperatura de sinterização foi de  $1060\text{ }^\circ\text{C}$  para as ligas de Nd-Fe-B, de  $1040\text{ }^\circ\text{C}$  para as ligas de Pr-Fe-B e  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  para as ligas de Ce-Fe-B. Os resultados mostraram que as ligas de Pr-Fe-B com adições de 2 a 5% de B apresentaram melhor coercividade que as ligas de Nd-Fe-B. O produto de energia, a remanência e a coercividade intrínseca dos ímãs sinterizados aumentaram conforme o aumento da adição do elemento B, sendo que o maior valor de coercividade foi obtido em 3% de B para as ligas de Pr-Fe-B.

McGuinness (MCGUINNESS, SPOMENKA e SKULJ, 2001) realizaram também estudos de retração variando o campo aplicado de alinhamento na prensagem do pó. Os resultados mostraram que a retração é maior na direção paralela do que na direção perpendicular ao alinhamento.

### **3.1.5 Processo de decrepitação por hidrogênio (HD)**

A fabricação de ímãs de terras raras-metals de transição (TR-MT) pelo processo de decrepitação por hidrogênio (HD), patenteado em 1979 por Harris & Evans, foi utilizado inicialmente para os ímãs do tipo Sm-Co, mas, com aplicações em ligas de TR-MT, que eram capazes de absorver uma quantidade significativa de hidrogênio.

O processo de metalurgia do pó é, atualmente, o método mais utilizado na produção de ímãs de Nd-Fe-B. A inclusão da etapa de decrepitação por hidrogênio (HD), na produção desses ímãs, foi atribuída à facilidade de absorção do hidrogênio pela liga, transformando-a rapidamente em um material friável, eliminando, assim, a etapa de britagem do lingote do processo de preparação dos ímãs, além de diminuir consideravelmente o tempo de moagem.

A liga de  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ , durante sua exposição ao hidrogênio, à temperatura ambiente, absorve hidrogênio, formando um hidrato metálico com consequente aumento do seu volume

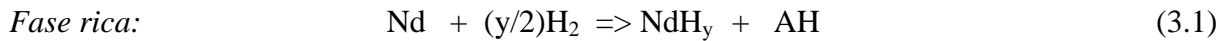
e, desta forma, ocorre sua decrepitação. O tamanho, a distribuição e a natureza colunar do cristalito do material decrepitado são consistentes com a estrutura inicial. O material decrepitado mostrou ser constituído de cristalitos individuais, extremamente friáveis, podendo ser reduzidos facilmente para partículas muito finas. A dessorção do hidrogênio, verificada durante o aquecimento do material decrepitado, ocorre em dois estágios, sendo o primeiro da fase matriz  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (de 150 a 260 °C) e o segundo da fase rica em Nd no contorno de grão (de 350 a 650 °C) (HARRIS, NOBLE e BAILEY, 1985).

McGuinness produziu ímãs de Nd-Fe-B utilizando a rota de decrepitação por hidrogênio e moagem por atrito (*attritor milling*). O procedimento experimental adotado para produzir ímãs HD foi o seguinte (MCGUINNESS, HARRIS, *et al.*, 1986) (WIENSINGER, HILSCHER e GROSSING, 1987):

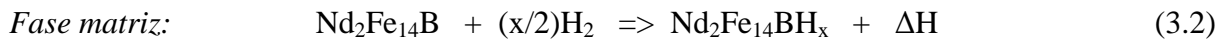
- a) O lingote bruto de fusão foi britado em pedaços de 1 a 2 cm<sup>3</sup>, colocados em seguida em um vaso de aço inoxidável para hidrogenação;
- b) O vaso foi então submetido a vácuo antes de adicionar o hidrogênio;
- c) O hidrogênio foi introduzido no vaso até uma pressão de 40 bar à temperatura ambiente (estudos posteriores mostraram que pressão de 1 bar pode ser utilizada nesta etapa);
- d) A absorção de H<sub>2</sub> pela liga foi acompanhada de aumento da temperatura (natureza exotérmica da absorção de hidrogênio);
- e) Após a etapa de decrepitação por hidrogênio, o pó (tamanho de partícula menor que 1 mm) foi transferido para o moinho para sua moagem utilizando cicloexano como meio de moagem e, após moagem, o pó foi seco para a obtenção dos ímãs. Os ímãs produzidos apresentaram boas propriedades magnéticas (Br = 1175 mT e iHc = 740 kA/m).

As reações de absorção e dessorção de hidrogênio pela liga Nd-Fe-B são descritas pelas equações de 3.1 a 3.5 e o efeito destas sobre a microestrutura. Observou-se que, para a liga estequiométrica  $\text{Nd}_{18,5}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$  ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ), foi necessário realizar tratamento térmico da liga para eliminar o Fe livre e, para que acontecesse a absorção de hidrogênio, foi necessário aquecer a liga até 160 °C. Para a liga  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  não foi necessário o aquecimento devido à presença da fase rica em Nd no contorno de grão (HARRIS, 1987).

Na etapa de absorção de hidrogênio, as ligas de Nd-Fe-B reagem com o H<sub>2</sub> conforme as reações 2.1 e 2.2:



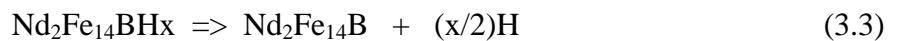
onde  $y$  depende da temperatura e pressão,  $y \sim 2,7$  para pressão de 1 bar à temperatura ambiente.



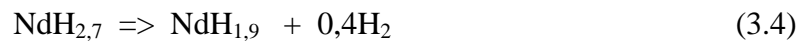
onde  $x$  depende da temperatura e pressão,  $x \sim 2,9$  para pressão de 1 bar à temperatura ambiente.

Após essa etapa, o hidrogênio é retirado na etapa de sinterização conforme as reações 2.3 a 2.5, descritas a seguir:

Inicialmente, ocorre a dessorção total da fase matriz ( $\phi$ ) da temperatura ambiente até 300 °C.



Em seguida, há a conversão do tri-hidreto de Nd (NdH<sub>2,7</sub>) para di-hidreto de Nd (NdH<sub>1,9</sub>) no intervalo de temperatura de 250–400 °C.



Finalmente, ocorre a dessorção total do di-hidreto de Nd no intervalo de temperatura de 550–650 °C.



A fase Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B absorve 3,3 átomos de hidrogênio por fórmula unitária e cada átomo de Nd na fase rica em neodímio está associado com 2,8 átomos de hidrogênio (MCGUINNESS e HARRIS, 1988). Na Tabela 3.1 está mostrada a quantidade de hidrogênio absorvido pelas ligas Nd-Fe-B.

Tabela 3.1 – Valores do número total de átomos de H absorvidos pelas ligas NdFeB variando-se o teor de Nd e pelas fases  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e rica em Nd presentes na liga (MCGUINESS e HARRIS, 1988).

<b>Estequiométrica do hidreto determinado experimentalmente</b>	<b>Valores calculados fase <math>\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}</math></b>	<b>Total de átomos de H fase rica em Nd</b>
$\text{Nd}_{27}\text{Fe}_{67}\text{B}_6\text{H}_{64,7}$	16,4	27,8
$\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{73,75}\text{B}_{6,25}\text{H}_{42,4}$	16,4	27,8
$\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8\text{H}_{31,9}$	16,9	14,9
$\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{80,5}\text{B}_{6,5}\text{H}_{26,4}$	17,5	4,6
$\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}\text{H}_{21,6}$	17,8	0,6
$\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}\text{H}_{20}$ (homogeneizada)	20,0	0,0

Para os ímãs produzidos por HD ocorreu um crescimento anormal de grãos, reduzindo as propriedades magnéticas. O crescimento de grão ocorre normalmente devido ao baixo teor de oxigênio presente nos ímãs HD e este fato pode levar a uma diminuição na temperatura de sinterização dos ímãs de NdFeB. Todavia, para melhorar as propriedades magnéticas dos ímãs HD foi necessário aumentar o teor de oxigênio presente na amostra (LIU e KIM, 1990). Na Tabela 3.2 estão mostradas as propriedades magnéticas dos ímãs obtidos sob diferentes condições de processamento.

Tabela 3.2 – Propriedades magnéticas de ímãs de NdFeB obtidas variando o teor de oxigênio e condições de processamento (LIU e KIM, 1990).

<b>Condições do pó</b>	<b>Br</b>	<b>iHc</b>	<b>(BH)max</b>
<b><math>\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8</math></b>	<b>[mT]</b>	<b>[kA/m]</b>	<b>[kJm<sup>3</sup>]</b>
Sem HD	1260	676	297
HD	1230	135	73
HD + oxigênio	1230	700	282

### 3.1.6 Microestrutura dos ímãs de TR-Fe-B

Em análises realizadas em vários ímãs permanentes sinterizados comerciais de  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  por microscopia eletrônica de varredura identificou-se a mesma microestrutura em todos eles. Foram detectadas três fases: a fase magneticamente dura  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , a fase magneticamente mole  $\text{Nd}_2\text{Fe}_7\text{B}_6$  e a fase rica em Nd. Verificou que a fase rica permanece preferencialmente ao longo do contorno de grão da fase matriz na forma de finas camadas (de

10nm de espessura) e que a fase magneticamente mole determina a magnetização reversa e limita a coercividade intrínseca dos ímãs sinterizados à base de Nd-Fe-B (FIDLER, 1987).

Nos ímãs tratados termicamente a 500 °C e com resfriamento rápido o Nd é dissolvido na rede da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Isso é verificado pelas alterações na tetragonalidade da célula unitária (medidas por raios-X), microdureza e propriedades magnéticas. O aumento da coercividade dos ímãs tratados termicamente a 500 °C foi atribuído à existência da zona Guinier-Preston, rica em Nd, dentro dos cristalitos na estrutura da fase  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  (VASILYEVA e BRECHARYA, 1998).

### 3.1.7 Produção

A coercividade intrínseca varia com o tamanho do grão, que é inversamente proporcional ao logaritmo do quadrado do tamanho médio do grão do ímã. O aumento da temperatura de sinterização provoca um aumento do tamanho médio de grão, diminuindo bastante a coercividade intrínseca do ímã. Se a distribuição do tamanho de grão não for uniforme, aparecerão dobras (*kinks*) na curva de desmagnetização (curva de histerese) no segundo quadrante, destes ímãs (RAMESH, THOMAS e MA, 1988).

O grau de alinhamento depende da forma, distribuição e dos tamanhos das partículas, da magnitude do campo magnetizante e da pressão de compactação. Assim, os parâmetros críticos a serem controlados durante a etapa de moagem devem ser a distribuição e o tamanho de partículas que causam danos à estrutura e à oxidação (ORMEROD, 1989).

Ímãs de NdFeB submetidos a tratamento térmico em torno de 500 °C apresentam precipitação de neodímio na estrutura cristalina da fase matriz  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Isso foi observado pela alteração da célula unitária, pela microdureza e propriedades magnéticas desses ímãs. Eles mostraram também que tratamentos térmicos realizados a temperaturas acima da  $T_e$  resultam na dissolução do neodímio na estrutura cristalina da fase matriz, provocam uma variação do tamanho médio do grão e alteram a composição das fases e propriedades magnéticas (VASILYEVA e BRECHARYA, 1998).

A constante elástica do material mostra um comportamento crítico na transição da fase magnética também à temperatura de Curie. Irregularidades magnetoelásticas ocorrem nos metais de terras raras, como resultado de um forte acoplamento magnetoelástico (JILES, 1989).



## 3.2 Ímãs de Nd-Fe-B por moldagem de pós por injeção

### 3.2.1 Moldagem de pós por injeção – MPI

MPI é uma tecnologia de fabricação mais recente que tem sido submetida a um crescimento considerável nos últimos cinco anos. A tecnologia tem suas origens na década de 1920 com a injeção de polímeros e tem sido objeto de investigação constante desde então. A atividade comercial começou após a Segunda Guerra Mundial e se tornou confiável (economicamente) no final dos anos 1970. Agora essa tecnologia é amplamente empregada para a fabricação de materiais metálicos, cerâmicas, cimentados e componentes de metal duro (MÜLLER, 2003). As principais etapas do processo são preparação da carga, injeção, extração dos aglutinantes e sinterização (Figura 3.6).

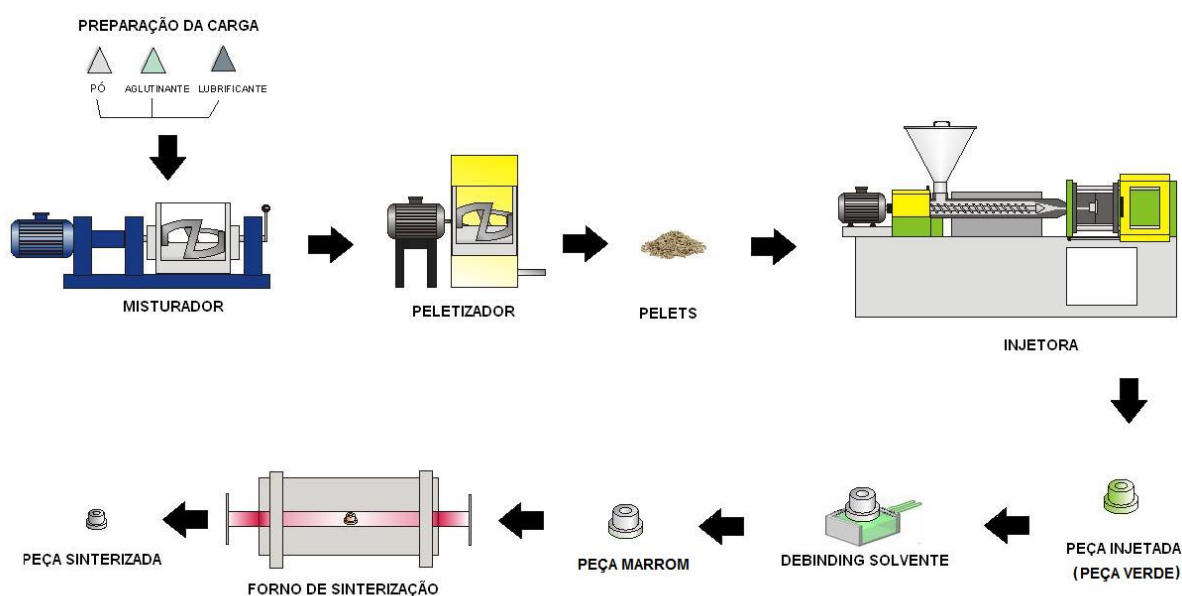


Figura 3.6 – Etapas do processo de moldagem de pos por injeção (fonte: LdTM).

Durante os últimos anos uma grande variedade de metais e misturas de metaloide em pó tornaram-se disponíveis ao mercado com um alto nível de qualidade, especificações estritas e tolerâncias reduzidas (DUNKLEY, MAIS e RUTHARDT, p. 9-1).

A MPI processa o material em forma líquida para a produção de peças de metal sólido, que combina a liberdade de concepção de moldagem por injeção de plástico com as características dos materiais metálicos, atingindo propriedades similares aos obtidos pelo processo de forjamento. Com sua flexibilidade inerente à concepção, como mostra a Figura

3.7, a MPI é capaz de produzir uma variedade quase ilimitada de geometrias em muitas ligas diferentes (GERMAN e CORNWALL, 1997).

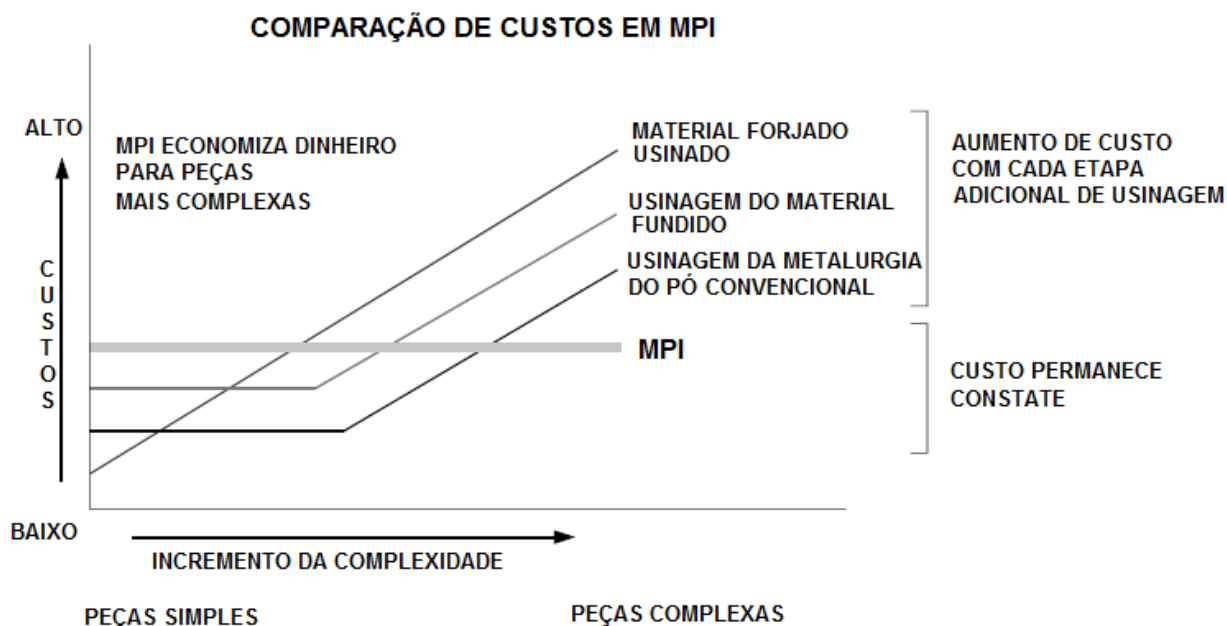


Figura 3.7 – Comparação de custos da MPI com outros processos de fabricação (KINETICS, INC., 2004).

Hoje, a MPI está servindo às aplicações críticas de desempenho em uma ampla gama de produtos. Como exemplos, temos: combustíveis automotivos, sistemas de ignição, aeroespacial, sistemas de defesa, telefones celulares, instrumentos e aparelhos dentários, dissipadores de calor eletrônicos e embalagens herméticas, hardware, conector elétrico, ferramentas industriais, fibras e conectores ópticos, sistemas de aspersão de líquido, drives de disco rígido, dispositivos da indústria farmacêutica, dispositivos para aplicações em aproveitamento de energia, bombas, instrumentos cirúrgicos, equipamentos esportivos, entre outros (KINETICS, INC., 2004).

Os ímãs fabricados por moldagem de pós por injeção (MPI) podem ser fabricados em geometrias simples ou muito complexas, em tamanhos que variam desde micropeças na ordem de gramas até peças com alguns quilos de massa, isso dependendo do equipamento disponível. As peças resultantes têm já uma morfologia final, raramente precisando de processos adicionais. (DOMINICK, DONALD e R., 2000).

Os processos da metalurgia do pó são aplicados à fabricação de materiais magnéticos duros e macios pelas seguintes razões (HARADA, HORIISHI, *et al.*, 2003):

- Para densificar os componentes;
- Para controlar o tamanho de grão e a quantidade de fases formadas nos contornos de grão para a otimização da coercividade;
- Para conseguir uma isotropia magnética macroscópica por orientação de partícula aleatória ou uma anisotropia magnética uniaxial ou multiaxial por alinhamento magnético das partículas magnéticas de pó antes da compactação e sinterização;
- Para obtenção de peças magnéticas cada vez mais próximas do formato final desejado (*net shape*).
- Capacidade de produção maior do que pelo processo de fusão;
- Melhor controle da estequiometria.

### 3.2.2 Etapas para obtenção de ímãs de Nd-Fe-B por MPI

Na Figura 3.8 está mostrado o fluxograma com as etapas de processamento dos ímãs de Nd-Fe-B injetado. Para a liga na forma de lingote, antes da etapa de HD é necessário quebrar a barra fundida para obtenção de tamanho de partícula inferior de modo que seja possível colocar no forno enquanto que a liga na forma lamelar já apresentava partículas com tamanho adequado, não sendo necessária, portanto, esta etapa.

Os ímãs obtidos pelo processo MIM precisam ser misturados com polímeros para poderem ser moldados; esse polímero ou conjunto de polímeros é conhecido comumente como aglutinante (*binder*). O material para qualquer aplicativo específico é escolhido com base em vários fatores, incluindo capacidade de temperatura, força, absorção de água, resistência a solventes, a complexidade da forma do ímã, e compatibilidade com o pó de liga magnética (ARNOLD MAGNETIC TECHNOLOGIES, 2010).

As características do aglutinante influenciam na hora da injeção, essa influência está regida pelas propriedades reológicas da carga injetável como a viscosidade, elasticidade e plasticidade. Uma forma de medir essas características é usando o viscosímetro (Figura 3.9), que mostra o quão fluido é o aglutinante; ele também é usado para medir a viscosidade da carga injetável, já que nem sempre é uma relação direta devido à morfologia dos pós (CZERWINSKI, 2008).

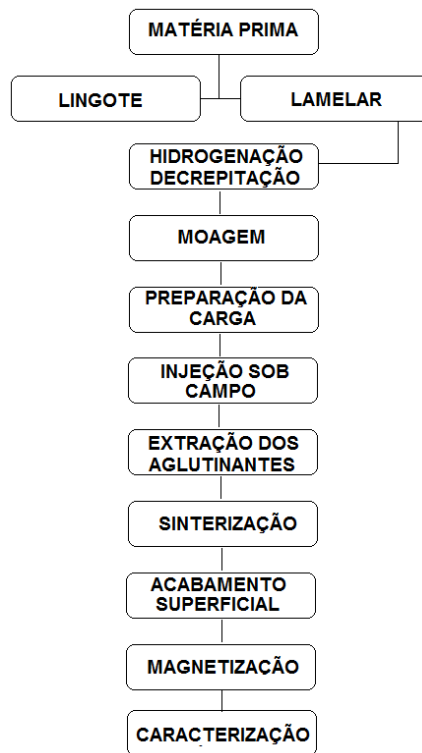


Figura 3.8 – Fluxograma das etapas de obtenção dos ímãs de Nd-Fe-B utilizando o processo HD e injeção.

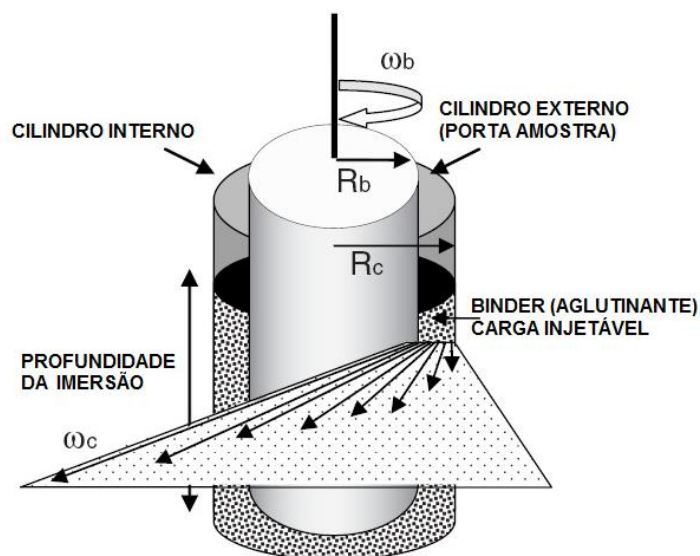


Figura 3.9 – Viscosímetro rotacional baseado no método de Couette e uma distribuição de partículas com diferença de velocidades entre as paredes do porta-amostra e corpo do cilindro interno (pêndulo calibrado) (CZERWINSKI, 2008).

### 3.2.3 Injeção

A diferença principal nesta etapa, comparada com a injeção de outros materiais, é o uso de matrizes com pulsos eletromagnéticos, os quais aplicaram o campo durante a injeção para promover o alinhamento das partículas dentro do *aglutinante*; esse processo é mostrado na Figura 3.10, em que se obtém uma peça com dois polos. Para peças radiais ou com mais de dois polos a complexidade das matrizes cresce exponencialmente, assim como os custos.

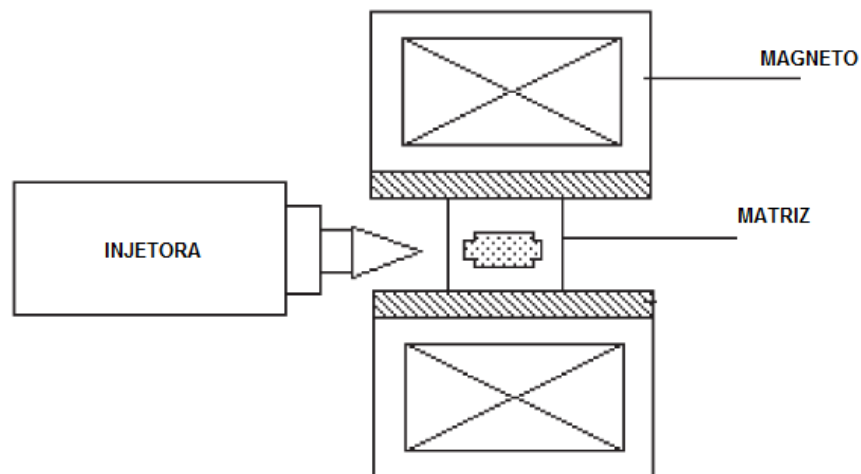


Figura 3.10 – Na injeção de Nd-Fe-B por moldagem de pós por injeção é preciso usar um campo aplicado. A mistura é injetada a temperatura entre 80 e 150 °C de acordo com os polímeros usados (JIANJUN, SIWU, *et al.*, 2008).

O processo de moldagem por injeção permite a moldagem da peça final diretamente ou por outros componentes reduzindo assim os custos de processamento secundário, isso é chamado de moldagem por inserção. Outros processos em uso na indústria de plásticos incluem várias etapas e moldagem por injeção multicomponente, em que o material magnético e outros materiais são moldados de modo sequencial ou simultaneamente, o que evita eventuais fraturas do material no momento da compactação evitando fratura das partículas de Nd-Fe-B (Figura 3.11) que acontecem nos processos de compactação convencional ou resinado.

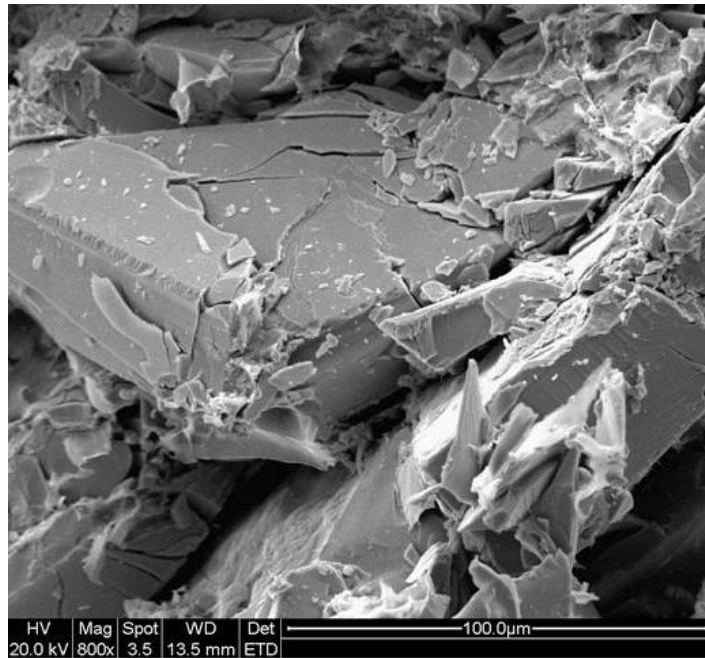


Figura 3.11 – Microfragmentação de NdFeB por excesso de pressão (ZHANG, XIONG, *et al.*, 2009)

### 3.2.4 Extração dos ligantes

Na produção de ímãs pelo processo MPI, o carbono residual, que pode danificar as propriedades magnéticas, deve ser minimizado. A extração por solvente é, portanto, um método adequado para a remoção de alguns materiais, porque a maior parte das pastas pode ser removida na forma original, sem qualquer reação química. Portanto, esse método reduz a quantidade de componentes do aglutinante que podem contaminar com carbono residual durante as próximas etapas do processo (PETZOLDT, HARTWIG e VELTL, 1995).

A extração térmica consiste na remoção de ligante por meio da ação da temperatura. Envolve os mecanismos de extração controlada por difusão. A extração térmica está ligada ao tipo de aglutinante e à morfologia do pó. O melhor jeito de controlar essa etapa é o monitoramento das reações de oxidação através do contínuo acompanhamento da mudança de peso (medições termogravimétricas) *versus* o tempo (CZERWINSKI, 2008).

### 3.2.5 Sinterização

A sinterização é um processo de densificação, assim, acontece uma redução nas dimensões na peça, que usualmente ocorre perto da temperatura de fusão do material (2/3 abaixo). Não existe então uma temperatura única de sinterização para todos os materiais. Um

exemplo extremo de sinterização é quando o gelo sinteriza no congelador a temperaturas abaixo de 0 °C, por isso é que os cubos de gelo se aglomeram se são deixados livres no congelador, quer dizer, sinterizam. Para acelerar esse processo, alguns produtos MPI usam pressurização suplementar ao final do ciclo de sinterização para aumentar densidades, porém essa é uma opção custosa e é só usada para aplicações de alto desempenho. À adesão de partículas acompanha um incremento significativo da dureza, resistência ao esforço e outras propriedades de engenharia, incluindo ductilidade, condutividade, permeabilidade, magnetismo, desgaste, e resistência à corrosão. Esses câmbios nas propriedades são os objetivos principais na sinterização e “design” de MPI. A etapa de sinterização é regida pelo mecanismo de difusão que é representado pelo “pescoço” no seu estado inicial.

A densidade e as propriedades magnéticas dos ímãs obtidos podem ser melhoradas por ajustes no processo de sinterização, essa etapa é conhecida como pré-sinterização, que pode ser uma alternativa para a injeção de ímãs de terras raras (JIANJUN, SIWU, *et al.*, 2008).

### **3.3 Máquinas elétricas**

O desenvolvimento de ímãs de Nd-Fe-B e a possibilidade de estes serem usados na indústria de motores e componentes para máquinas elétricas em geral motiva cientistas a pesquisar novos processos de fabricação, visando aumentar a produção e reduzindo os custos (RICHTMAN, 1997).

Uma forma simples de classificar as máquinas é pelo tipo de corrente que usam; assim, existem as de corrente contínua (CC) e as de corrente alternada (AC). Por sua vez as máquinas AC tradicionais são classificadas em duas categorias: síncronas e de indução. Em máquinas síncronas, a corrente do enrolamento do rotor é suprida por meio de anéis condutores e escovas. Em máquinas de indução as correntes no enrolamento do rotor são geradas por meio de uma combinação de diferenças na posição do rotor e variações na corrente do estator (ESSWEIN, 2009).

Os núcleos magnéticos (rotores e estatores) das máquinas elétricas rotativas (motores e geradores), com raras exceções, são construídos atualmente a partir de finas lâminas metálicas (chapas de aço baixo carbono) com espessura menor que 1 mm, agrupadas em pacotes de chapas. Algumas máquinas de maior rendimento, como os geradores, são construídas com chapas de aço-silício, com percentual de aproximadamente 3% de silício. O processo total para confecção desses núcleos consiste basicamente em laminação, estampagem, um processo

para isolamento elétrica, empacotamento e fixação. Com relação às chapas de aço baixo carbono, o processo para isolamento consiste num tratamento térmico, em que os pacotes de chapas são colocados em fornos durante um intervalo de tempo de aproximadamente duas horas, tendo como consequência, além do alívio de tensões, a oxidação da superfície das chapas, o que causa a formação de uma camada isolante de óxido de ferro entre as chapas adjacentes. Alguns tipos de chapas de aço-silício são fornecidos pelos fabricantes com uma pintura a base de óxido em uma das superfícies (NASAR, 1987) (FITZGERALD, KINGSLEY e UMANS, 1990). No projeto de simulação que veremos no capítulo seguinte o núcleo da máquina será constituído de uma peça só, feita pela metalurgia do pó.

### **3.3.1 Máquinas síncronas**

Com raras exceções o enrolamento de armadura de uma máquina síncrona não é localizado no estator e o enrolamento de campo no rotor. O enrolamento de campo é excitado por meio de uma fonte de corrente contínua conectada ao eixo por um conjunto de anéis coletores e escovas de carbono. Os enrolamentos são dispostos dessa maneira por razões práticas. É mais vantajoso ter uma única fase de baixa potência (enrolamento de campo) no rotor enquanto no estator está localizado o enrolamento de alta potência e usualmente trifásico (enrolamento de armadura).

#### **3.3.1.1 Máquinas síncronas com ímãs permanentes**

Motores AC com ímãs permanentes são máquinas polifásicas síncronas com ímãs permanentes localizados no rotor. Essas máquinas têm seu funcionamento similar com máquinas síncronas trifásicas de rotor bobinado.

A Figura 3.12 representa uma máquina AC trifásica com ímãs permanentes. Na prática uma máquina com ímãs permanentes pode ser analisada com as mesmas técnicas empregadas para máquinas onde a armadura de campo é gerada por uma fonte de corrente DC assumindo os valores de permeabilidade de um ímã permanente.



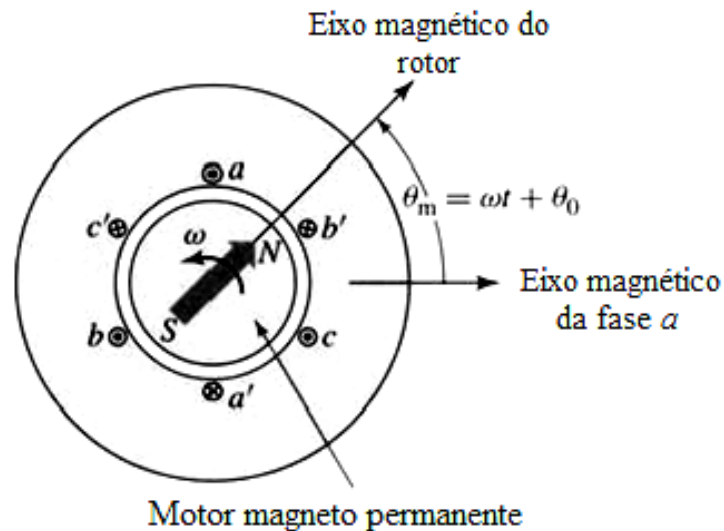


Figura 3.12 – Máquina síncrona trifásica com ímãs permanentes (FITZGERALD, 1952).

A Figura 3.13 mostra a vista de um corte em uma típica máquina de ímãs permanentes, nesta figura também é possível verificar os sensores de posição e velocidade localizados no eixo. Esses sensores são utilizados para o controle da máquina.

Motores com ímãs permanentes são tipicamente operados com *drives* de frequência variável. Sob condições de frequência constante e excitação polifásica senoidal uma máquina com ímãs permanentes tem o comportamento similar ao de uma máquina síncrona trifásica com alimentação DC nos enrolamentos de campo.

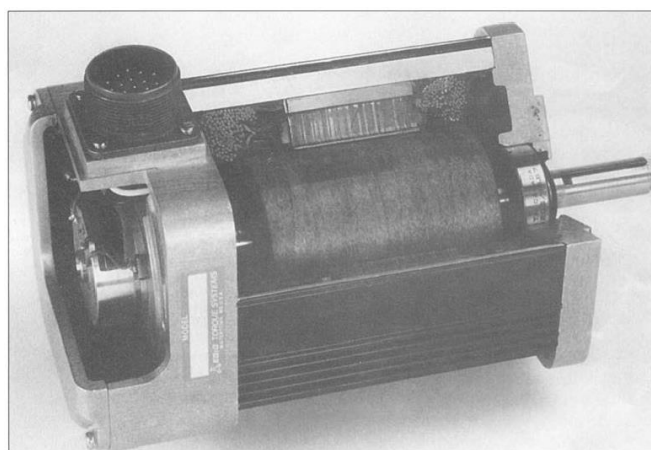


Figura 3.13 – Máquina síncrona trifásica que através de um corte mostra o núcleo e os ímãs permanentes (FITZGERALD, 1952).

### 3.4 Modelamento por elementos finitos FEM (*finite element modeling*)

Com os grandes avanços ocorridos na disponibilização de computadores, existe uma tendência contínua para a utilização de técnicas computacionais e matemáticas auxiliando no projeto de equipamentos de engenharia. Cada vez mais estão se obtendo resultados bastante próximos às condições reais, incluindo a simulação de motores.

Existem diversas definições para a simulação, dentre elas podemos citar a de Pegden (BANKS, HUGAN, *et al.*, 2003) que diz “A simulação é um processo de projetar um modelo computacional de um sistema real e conduzir experimentos com este modelo com o propósito de entender seu comportamento e/ou avaliar estratégias para sua operação”. Dessa maneira, podemos entender a simulação como um processo amplo que engloba não apenas a construção do modelo, mas todo o método experimental que se segue, buscando:

- Descrever o comportamento do sistema;
- Construir teorias e hipóteses considerando as observações efetuadas;
- Usar o modelo para prever o comportamento futuro, isto é, os efeitos produzidos por alterações no sistema ou nos métodos empregados em sua operação.

Por meio do FEMM 4.2, software de elementos finitos (*finite element method Magnetics*), é possível verificar dados importantes tais como o torque instantâneo da máquina elétrica, o fluxo concatenado em cada bobina e as perdas por corrente de Foucault. O conhecimento desses resultados permite ao projetista verificar a eficiência do motor e as propriedades que devem ser trabalhadas para atingir o ponto ideal de trabalho (MEEKER, 2008).

Há duas fontes comuns de campos magnéticos, uma delas é a corrente fluindo por um fio e a outra é um PM (*permanent magnet*). Na simulação se usam os dois, mas agora considere uma bobina de fio enrolado sobre um pedaço de material altamente permeável, chamado de núcleo. A corrente que flui através da bobina produz um campo magnético que pode ser encontrada pela lei de Ampère. (HANSELMAN, 1994).

No FEM, o domínio da solução é subdividido ou “discretizado” em pequenas regiões chamadas de “elementos finitos”. Por exemplo, em aplicações 2D, o domínio pode ser discretizado em grupos de áreas finitas formados por triângulos. Os pontos que definem os

triângulos são os "nós" ou "graus de liberdade", enquanto o triângulo é o próprio "elemento" (BASTOS e SADOWSKI, 2003).

O torque produzido por um campo magnético é baseado desde um ponto de vista macroscópico, o princípio usado é o conceito de conservação de energia. Esse método requer que todas as perdas elétricas, magnéticas e mecânicas no motor devam ser modeladas como um fator externo ao motor. O que resta é um sistema conservador, em que nenhuma energia é perdida (HANSELMAN, 1994).

$$dW_e = dW + dW_m \quad (3.6)$$

onde  $dW_e$ ,  $dW$ , e  $dW_m$  são quantidades das diferenças de energias, elétrica, campo magnético e energia mecânica, respectivamente.

O tensor de tensão de Maxwell prescreve a força por unidade de área produzida pelo campo magnético sobre uma superfície. A força diferencial produzida é

$$dF = \frac{1}{2} (H(B \cdot n) + B(H \cdot n) - (H \cdot B)n) \quad (3.7)$$

onde  $n$  denota a direção normal da superfície ao ponto de interesse (MEEKER, 2008).

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 Liga de Nd-Fe-B

Para realização deste trabalho, foram produzidos ímãs sinterizados com pós obtidos pelo processo HD utilizando-se uma liga comercial adquirida da empresa Alfa Aesar GmbH & Co.KG – Germany, obtida por fusão na forma de lingotes e fragmentada; a Figura 4.1 mostra os fragmentos dentro de um balão de Erlenmeyer.

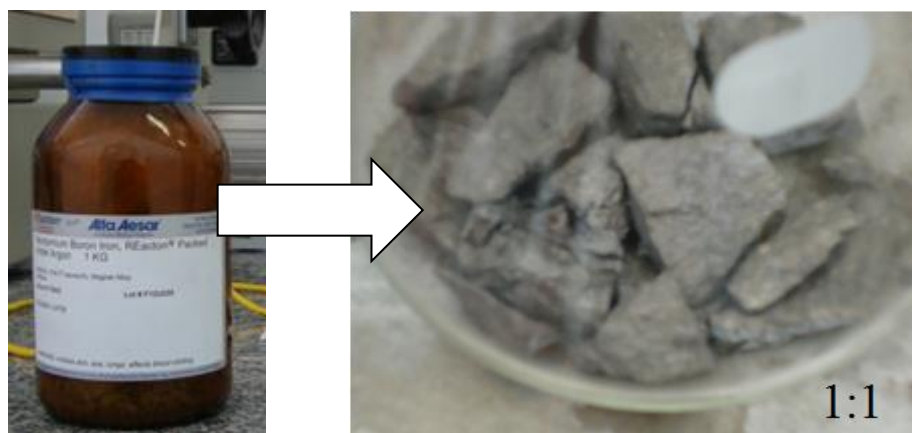


Figura 4.1 – Produto bruto de  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  fundição.

A composição do material da Alfa Aesar é de neodímio 15%, boro 8% e ferro 77%. Na forma sólida com cor cinza-prateado, inodoro e com densidade de  $7,5 \text{ g/cm}^3$ .

Os fragmentos foram caracterizados quanto a sua composição química por meio do MEV (microscópio eletrônico de varredura) e EDS (detectores de energia dispersiva de raios-X). Na Figura 4.2 se observam as microfotografias realizadas no MEV e análises de EDS na Figura 4.3.

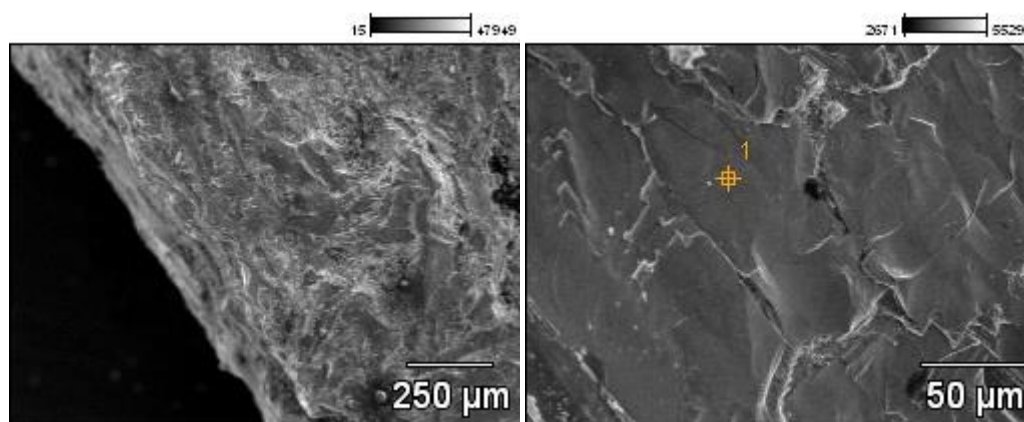


Figura 4.2 – MEV dos fragmentos do lingote adquirido da Alfa Aesar.

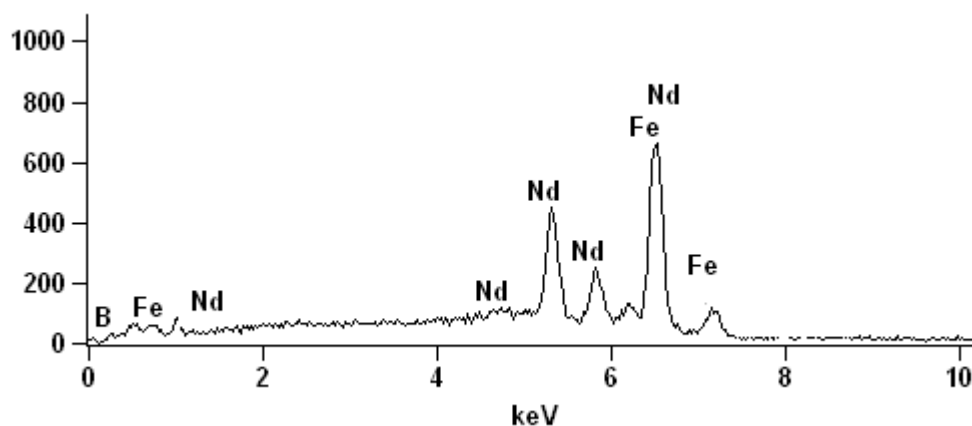


Figura 4.3 – Análises de EDS para a amostra de NdFeB -Alfa Aesar.

O processo para a fabricação dos corpos de prova num sentido geral é mostrado na Figura 4.4, cada etapa do processo será detalhada na seção correspondente.

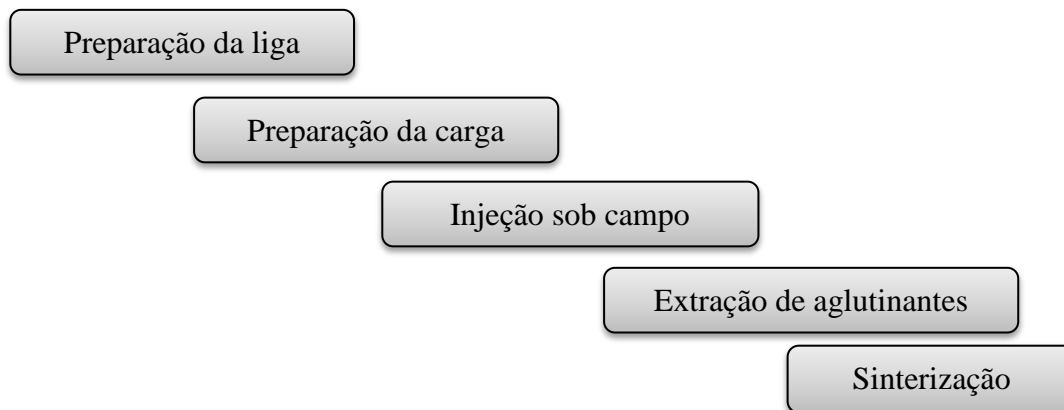


Figura 4.4 – Fluxograma das etapas de processamento para obtenção dos ímãs sinterizados de Nd-Fe-B.

## 4.2 Preparação da Liga

A liga precisa ser fragmentada ou acondicionada antes do processo de moagem, assim é usado o processo de decrepitação por hidrogênio, processo que fragiliza o material devido à introdução de moléculas de  $H_2$  na rede cristalina da liga.

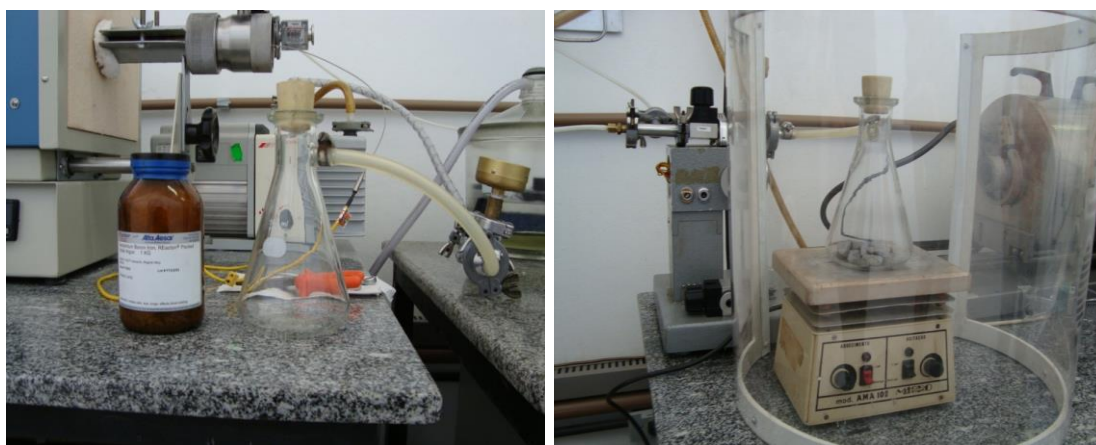
### 4.2.1 Processo de decrepitação por hidrogênio (HD)

A liga no estado bruto, na forma de lingote, foi colocada num balão de Erlenmeyer com conexão a uma bomba de vácuo mecânica e uma válvula de hidrogênio. O vácuo

atingido foi de aproximadamente  $10^{-3}$  bar e, finalmente, hidrogênio foi adicionado ao sistema até alcançar a pressão de 2 atm. A Figura 4.5 mostra o sistema utilizado nessa etapa.

Após o início da reação, que ocorreu depois de atingir  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ , observou-se uma queda da pressão no interior do balão seguida de aquecimento da retorta (reação exotérmica), de  $140$  até aproximadamente  $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nessa etapa de hidrogenação o material gerado pela absorção intersticial do hidrogênio sofre uma expansão da rede cristalina, gerando tensões que levam à decrepitação da liga (TAKIISHI, 2001).

Com a diminuição da pressão interna devido a reação, foi introduzido  $\text{H}_2$  para manter a pressão inicial de 2 atm (o tempo desta etapa foi de aproximadamente 5 min.), operação que foi repetida por mais três vezes.



(a)

(b)

Figura 4.5 – a) balão de Erlenmeyer conectado a uma bomba mecânica Edwards e a uma válvula de hidrogênio e em b) chapa de aquecimento.

As reações de hidrogenação das ligas de Nd-Fe-B estão mostradas nas equações (reações exotérmicas) 4.1 a 4.3:



O processo de hidrogenação é dividido em duas partes (YAN, WILLIAMS, *et al.*, 1999):

I) Absorção de  $\text{H}_2$  pela fase rica em Nd:



II) Absorção do  $\text{H}_2$  pela fase matriz:



O material decrepitado antes de entrar no moinho de alta energia é agitado no Erlenmeyer, o que reduz ainda mais os fragmentos; posteriormente, dentro de uma câmara anaeróbica (Figura 4.6) o material é condicionado para a moagem em seco.



Figura 4.6 – Câmera anaeróbica – *glove box* –, onde o manuseio do material para evitar contaminação com oxigênio e/ou carbono.

#### 4.2.2 Moagem do produto de decrepitação

A moagem foi realizada num moinho planetário com velocidade rotacional de 230 rpm, por um tempo de 3h e uma relação pó-esferas de 1:10, deixando o pó condicionado para a mistura com os ligantes.

#### 4.3 Preparação da carga injetável

A carga injetável, conhecido também como *feedstock*, precisa de um sistema de ligantes multicomponentes para dar resistência mecânica às peças injetadas, esse sistema é formado por um componente principal e outros secundários que atuam como agentes de acoplamento ou lubrificantes que geralmente são extraídos numa primeira etapa de extração de aglutinantes.

O componente principal no sistema é o polietileno de alta densidade (*high density polyethylene* – HDPE) com densidade de  $0,955 \text{ g.cm}^{-3}$  (ASTM D792-00) e índice de fluidez de 25 g/10min (ISSO 1133,2005). Esse polímero é usado amplamente pelo processo de MPI.

Os componentes secundários são a cera de parafina (*paraffin wax* – PW) e o etileno acetato de vinila (*ethylene-vinyl acetate* – EVA). O PW usado em forma de pó na cor branca

com densidade de  $0,91 \text{ g.cm}^{-3}$  é formado por uma mistura de hidrocarbonetos saturados, com um conteúdo maior de cadeias lineares do que ramificadas, o peso molecular de aproximadamente  $350 \text{ g.mol}^{-1}$  e temperatura de fusão de  $56,9 \text{ }^\circ\text{C}$ . O EVA é um polímero termoplástico que complementa as propriedades do aglutinante, aumentando sua resistência à tração e à moldabilidade, diminuindo a capacidade de absorção de umidade.

A carga injetável foi preparada com o pó previamente moído. O sistema ligante (representando 8 % da massa total do sistema) foi composto por PW (55 %), HDPE (30 %) e EVA (15 %). Para a mistura do sistema ligante, parafina e EVA foram previamente dissolvidos em uma quantidade pequena de hexano e misturados com o pó moído. Para garantir um bom revestimento do pó metálico, a pré-mistura foi agitada durante 30 minutos no moinho planetário com uma velocidade de rotação de 230 rpm. Após o processo, o solvente foi retirado para que se conseguisse uma mistura de pó e ligantes seca. Essa mistura foi posta em sacos de HDPE, no qual fez parte do sistema ligante. A mistura da carga injetável foi feita a uma temperatura de  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos.

A máquina injetora precisa ser alimentada com *pellets* da carga misturada, assim, para condicionar a carga, esta foi fragmentada ou peletizada num moinho de facas marca Seibt modelo MGHS com velocidade constante de 1235 rpm.

## 4.4 Injeção

### 4.4.1 Matriz de injeção

**Cavidade:** o corpo de prova é um cubo de 1 cm de lado; essa geometria foi adotada para facilitar principalmente os ensaios de caracterização magnética, para obter-se uma magnetização do material injetado a cavidade deve ser condutora magnética num só sentido.

**Materiais do molde:** a cavidade cúbica foi composta por dois materiais, aço 1020 (ferromagnético) e alumínio (paramagnético). A configuração permite o fluxo magnético num só sentido. A configuração inicial da matriz de injeção é mostrada na Figura 4.7. Inicialmente pensou-se numa matriz fechada como mostra a imagem. Usando Maxwell 14<sup>®</sup> diminuiu-se gradualmente a parede de alumínio de 0,5 mm até chegar a 0,0 mm, obtendo-se uma curva mostrada na Figura 4.8.



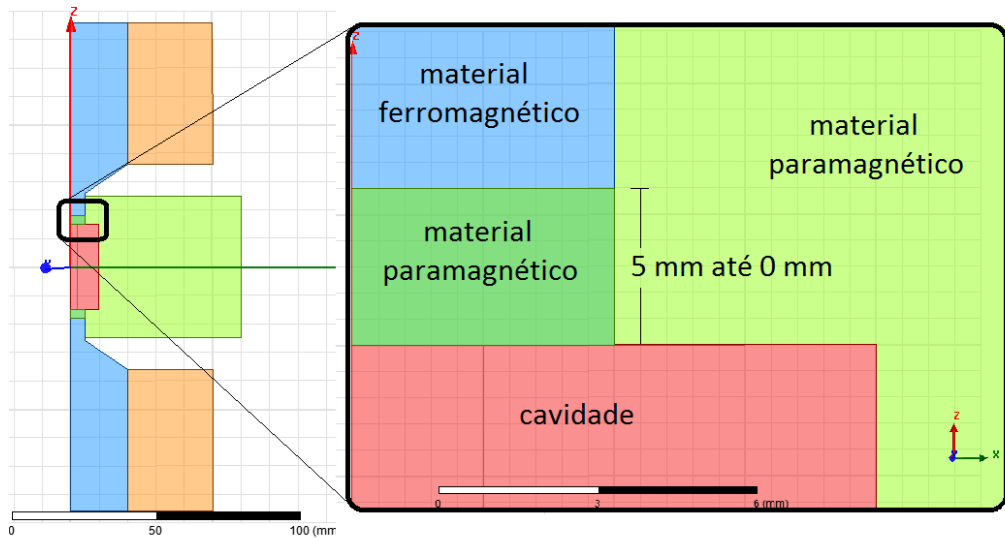


Figura 4.7 – Detalhe de uma matriz com isolamento paramagnético.

Nas Figuras 4.8 e 4.9 se observa o efeito da distância entre o concentrador de fluxo e a cavidade, para isso iniciou-se com uma parede de 5 mm até chegar numa parede perto de zero. Na condição inicial o fluxo recebido pela cavidade é 40% do fluxo emanado pela ponta do concentrador. Assim, para uma distância próxima de zero, o circuito magnético fecha e a cavidade recebe a indução da superfície do concentrador.

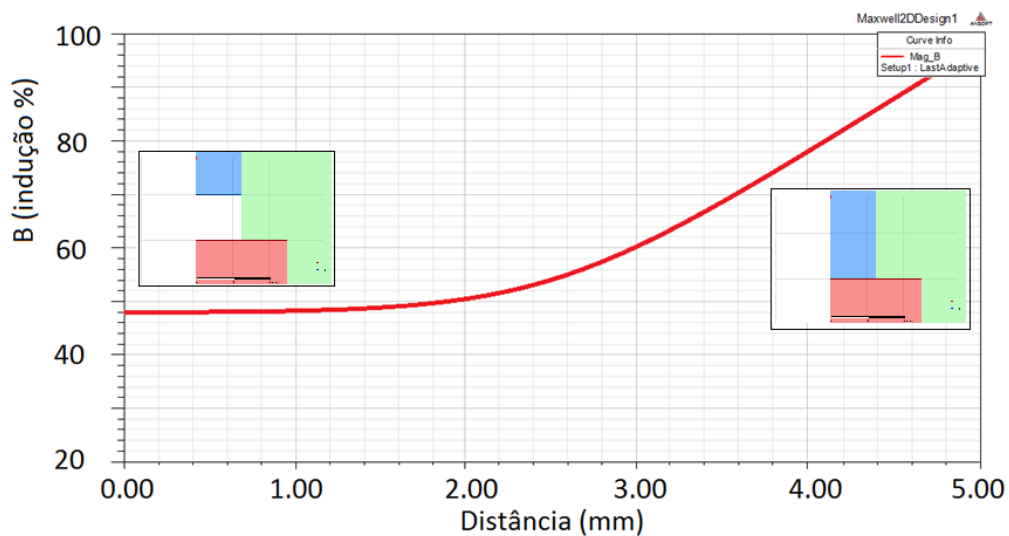


Figura 4.8 – Efeito da diminuição da distância entre o concentrador de fluxo e a cavidade.

**Campo aplicado:** para a obtenção de um campo foram fabricadas bobinas e concentradores de fluxo (aço 1020). A equação 4.4 calcula o campo no núcleo do concentrador de raio  $R$  e comprimento  $L$  em  $\text{Wb m}^{-2}$

$$B = \frac{\mu_0 N I}{\sqrt{4R^2 + L^2}} \quad (4.4)$$

onde  $N$  é o número de espiras,  $I$  é a corrente em ampères. Assim, para uma bobina de 2.879 espiras, com um concentrador de 30 mm de diâmetro e 80 mm de comprimento, aplicando uma corrente de 3 A ( para um fio nº 17 AWG), obtém-se um campo de 1,27 T. A equação 4.5 calcula a indução em outros pontos do concentrador,  $x$  é a distância no eixo da bobina e  $d$  a distância no sentido perpendicular ao eixo. Dessa forma, para  $d=1/2$  o cálculo indicará a indução no meio da bobina.

$$B = \frac{\mu N I R^2}{2L} \int_{-d}^d \frac{dx}{\sqrt{R^2 + x^2}} \quad (4.5)$$

Para evitar perdas no concentrador (como mostras a Figura 4.9.a) este foi projetado com um diâmetro maior para finalmente diminuir só quando chegar perto da cavidade (Figura 4.9b).

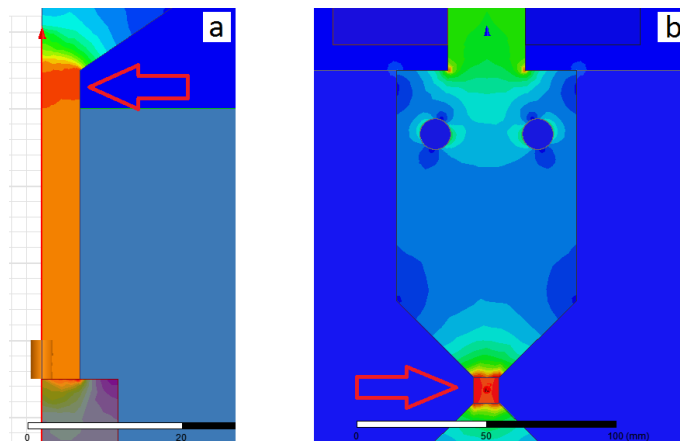


Figura 4.9 – Projeção do concentrador de fluxo até a cavidade. Em a) o diâmetro inicial, em b) um diâmetro projetado para concentrar a indução só na cavidade.

No concentrador de fluxo da Figura 4.9.b observamos dois círculos, que correspondem aos parafusos que seguram a matriz na máquina injetora; localizados nessa região, a finalidade é também evitar que os concentradores sejam expulsos pela pressão durante a injeção, mas pode-se observar que dificultam o caminho das linhas de fluxo.

Na Figura 4.10 foi analisada a distribuição da indução no concentrador de fluxo por meio de uma linha que passa desde um extremo da bobina ao outro. A cavidade, que é o centro da matriz recebe a maior densidade de fluxo, atingindo o maior  $B$  de toda a matriz. O campo que recebe a cavidade (corpo de prova) é de 1,33 T, zona também que fecha o circuito magnético.

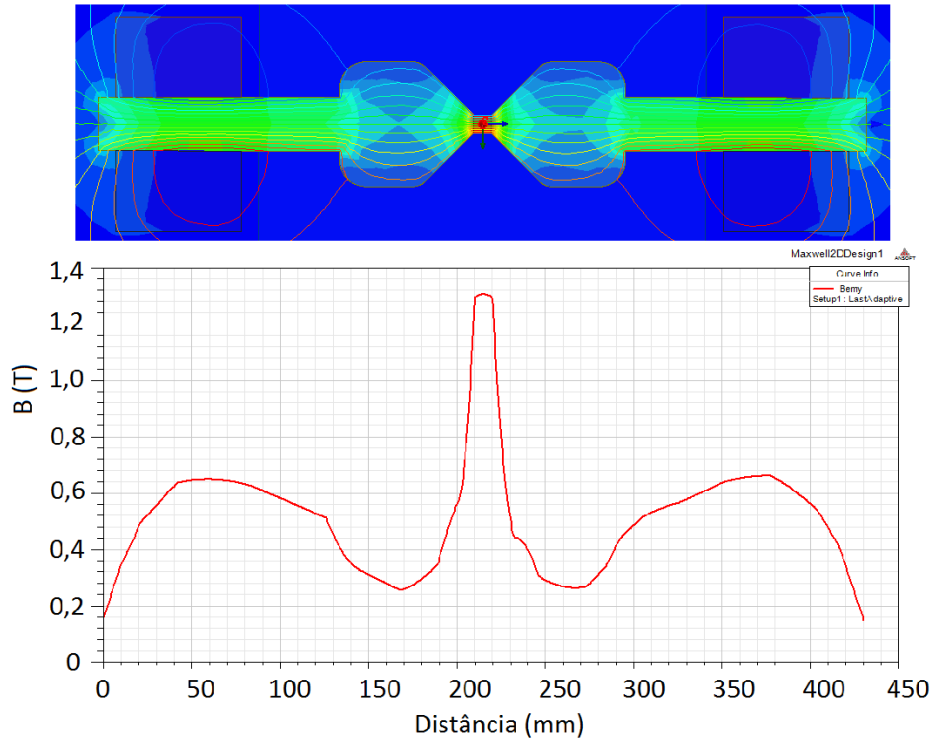


Figura 4.10 – Mostra a relação entre a distância e a densidade de fluxo numa linha imaginária que passa através dos concentradores de fluxo e da cavidade.

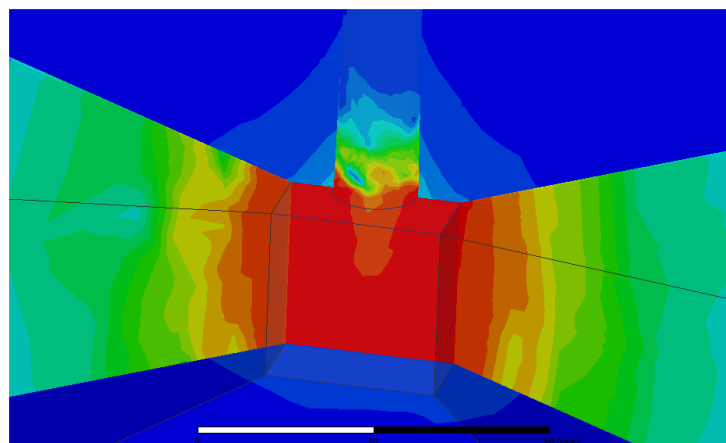


Figura 4.11 – Densidade de fluxo na região da cavidade, mostra-se o efeito do canal de injeção sobre a cavidade da matriz.

Foi considerado também o canal de injeção e o seu comportamento perante um campo aplicado. A influência sobre a cavidade pode ser observada na Figura 4.11, onde a peça perde homogeneidade enquanto a sua densidade de fluxo; sendo assim espera-se ter uma redução de 6,25% de  $B$  na zona onde o canal de injeção se encontra (região laranja na Figura 4.11).

Finalmente se optou pelo modelo da Figura 4.12, o qual, segundo as simulações, comportou-se de modo satisfatório em relação aos parâmetros que a moldagem de pós por injeção sob campo solicita.

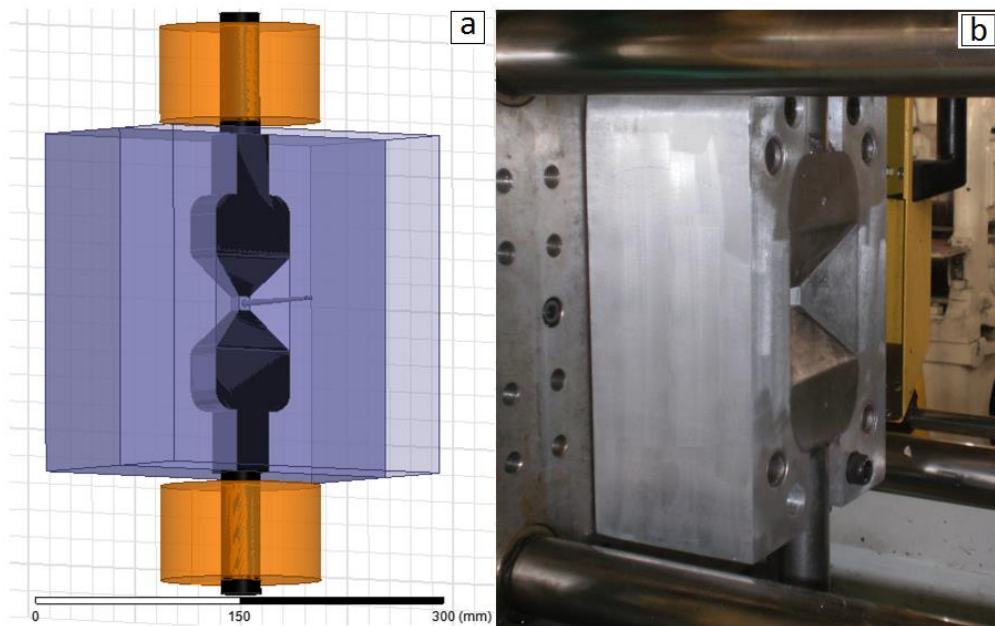


Figura 4.12 – Matriz de injeção. Em a) matriz modelada em Maxwell e em b) matriz instalada na máquina injetora Arburg 220S.

#### 4.4.2 Injeção da carga de Nd-Fe-B

A moldagem foi processada numa máquina injetora Arburg Allrounder 220S. Este equipamento tem uma força de fechamento de 350 kN e um volume de injeção de 36 cm<sup>3</sup>. Foi especialmente construído para trabalhar com a moldagem de pós por injeção – MPI. As partes que têm contato com a carga injetável (*feedstock*), como a superfície interna do cilindro de aquecimento, o fuso e o bico, contêm materiais com tratamentos superficiais especiais para suportar o desgaste.

O *feedstock* foi injetado nas condições da Tabela 4.1; foram testadas várias outras formulações até conseguir a repetibilidade nos lotes dos corpos de prova.

A velocidade de injeção para a carga de Nd Fe-B teve que ser alta para evitar o resfriamento prematuro no molde, valores acima de  $30 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  podem causar uma segregação do pó contido no aglutinante.

A contrapressão foi estabelecida em aproximadamente 90% da pressão de injeção e o tempo como o mínimo necessário para preenchimento do material na cavidade. A Figura 4.13 mostra as pressões usadas no teste da moldagem por injeção.

Tabela 4.1 – Condições do processo de moldagem por injeção.

Parâmetro	Valor
Temperatura do bico	190 °C
Temperatura do molde	35 °C
Máxima pressão de injeção	100 Mpa
Média da velocidade de injeção	$27 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Volume de injeção	$4,5 \text{ cm}^3$
Tempo de injeção	0,4 s
Força de fechamento	95 Mpa
Temperatura de resfriamento	60 s

A injeção se fez sob campo na matriz da Figura 4.1.2.b para poder alinhar as partículas de Nd-F-B no instante da injeção.

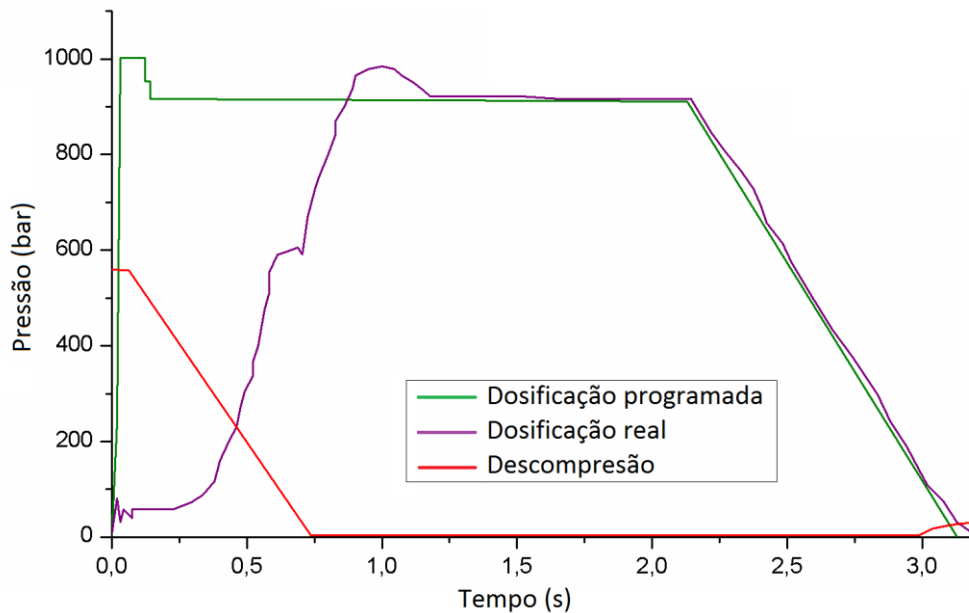


Figura 4.13 – Condições de pressão em função do tempo durante a injeção.

Durante a injeção, gás de Ar foi introduzido no funil de alimentação de *feedstock* para proteger a carga da oxidação.

## 4.5 Extração dos ligantes (*debinding*)

A remoção dos ligantes fez-se em função da análise termogravimétrica mostrado na Figura 4.14, realizado num analisador gravimétrico Q600 com atmosfera de Ar, intervalo de temperatura de 30 a 650 °C e taxa de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup>. Essa técnica permite medir o intervalo das temperaturas em que acontece a mudança da massa da substância em função da temperatura. Na curva se confirmam as temperaturas de degradação dos componentes do aglutinante; assim, o sistema de ligantes foi removido perto da zona de temperatura de 475 °C (temperatura de degradação de HDPE).

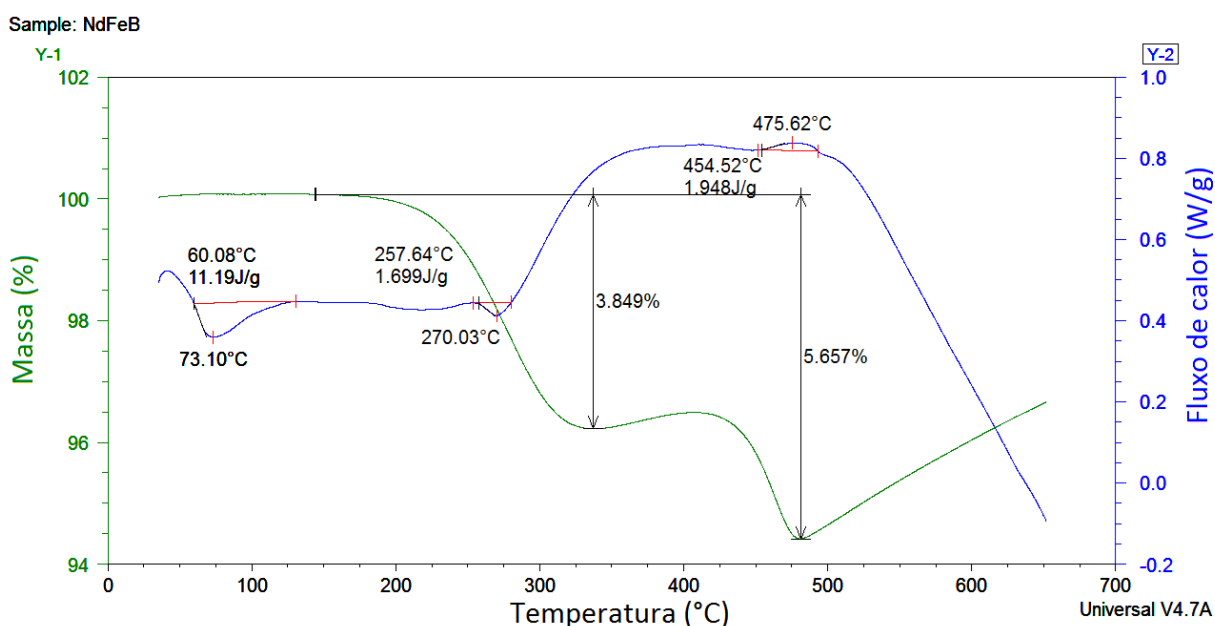


Figura 4.14 – Análise termogravimétrica (TGA – *thermogravimetric analysis*) da carga injetável (sistema ligante e pó de Nd-Fe-B).

### 4.5.1 Extração química e extração térmica

Para a extração de um dos ligantes secundários, o PW e o EVA, grupos de três peças foram submersos em solvente orgânico (200 ml de hexano) dentro de um Erlenmeyer que foi aquecido a uma temperatura de 52 °C (próxima da temperatura de ebulição do solvente) por um tempo de 30 horas. Essas peças chamadas então de peças marrons passam para a remoção do aglutinante primário na extração térmica.

Como a análise de TGA mostra a degradação do HDPE por volta de 479 °C, no ciclo de extração térmica programou-se o forno numa taxa de aquecimento de 0,3 °C.min<sup>-1</sup> até 500 °C,

numa atmosfera de redutora de  $H_2$ . Não se teve controle da perda de massa porque nessa etapa as peças passam diretamente para o ciclo de sinterização.

#### 4.6 Sinterização

O hidrogênio produto do processo HD permanece no material até que seja removido segundo a equação de dessorção 3.5 ( $NdH_{1,9} \Rightarrow Nd + 0,95H_2$ ); essa remoção deverá ser realizado em alto vácuo. A dessorção então acontece abaixo da temperatura de sinterização. O comportamento da etapa de dessorção de hidrogênio pode ser descrito por uma análise de espectroscopia de massa como mostra a Figura 4.15 (WILLIAMS, MCGUINESS e HARRIS, 1991). A curva descreve a sequência de dessorção começando pela matriz de  $Nd_2Fe_{14}B$ , a conversão de tri-hidreto de Nd em di-hidreto de Nd e finalmente a transição de di-hidreto de Nd em Nd (RAGG, KEEGAN, *et al.*, 1997).

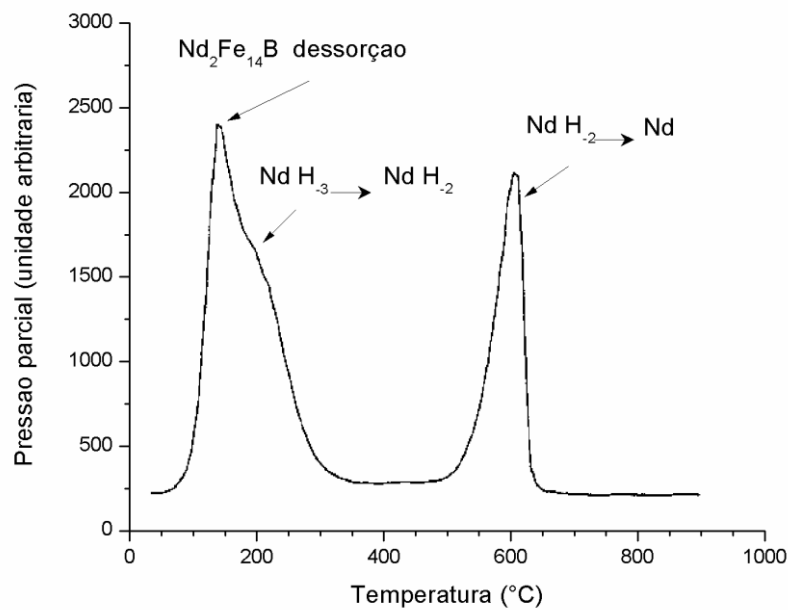


Figura 4.15 – Curva de espectroscopia de massa da dessorção de hidrogênio a partir do pó de  $Nd_{15,5}Fe_{78}B_{7,5}$  (WILLIAMS, MCGUINESS e HARRIS, 1991).

O hidrogênio remanescente nas peças foi eliminado no alto vácuo. Assim, a liga  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  foi sinterizada a  $1080\text{ }^{\circ}\text{C}$  por uma hora em alto vácuo ( $10e^{-5}$  torr). A curva da Figura 4.16 inclui a extração térmica, a dessorção e a sinterização.

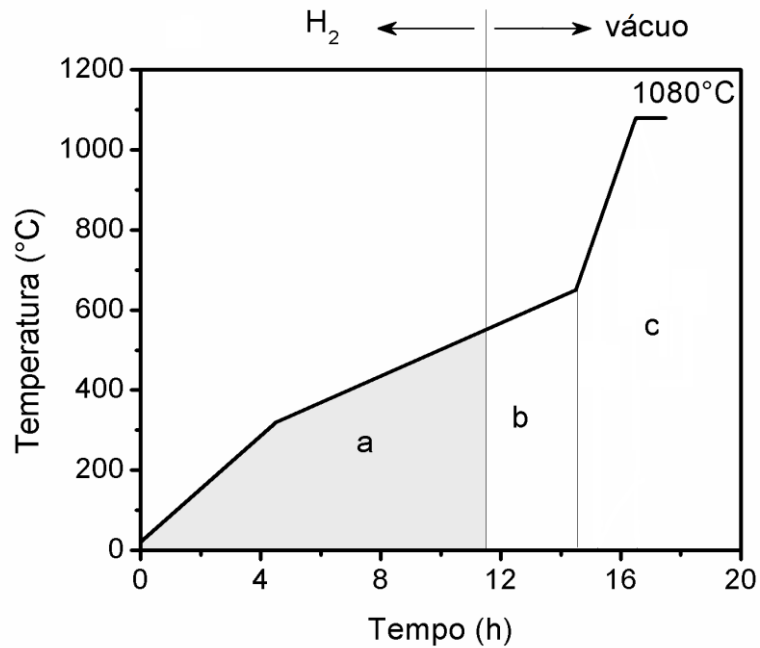


Figura 4.16 – Curva de sinterização, em a) acontece a extração térmica numa atmosfera de H<sub>2</sub>, em b) a dessorção, em c) a sinterização.

O resfriamento das peças acontece no próprio forno, o que leva um tempo aproximado de 9h. Após essa etapa as peças são magnetizadas.

#### 4.6.1 Magnetização dos corpos de prova

As amostras, quadradas com menos de 10 mm de lado, foram introduzidas no centro da bobina e magnetizadas no magnetizador da marca Globalmag série CP-2000, da Figura 4.17, sob um campo de 3.5 T.



Figura 4.17 – Magnetizador marca Globalmag CP-2000.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Processo HD

Na Figura 5.1, estão mostradas a liga no estado bruto de fusão, na forma de lingote e o produto resultante do processo HD, respectivamente. O produto HD apresentou-se em pedaços quebradiços (friáveis), facilitando a etapa de moagem, necessária para obtenção do tamanho de partícula desejado. As reações de hidrogenação das ligas de Nd-Fe-B estão mostradas nas equações 3.1 a 3.3, conforme já descrito no Capítulo 3.

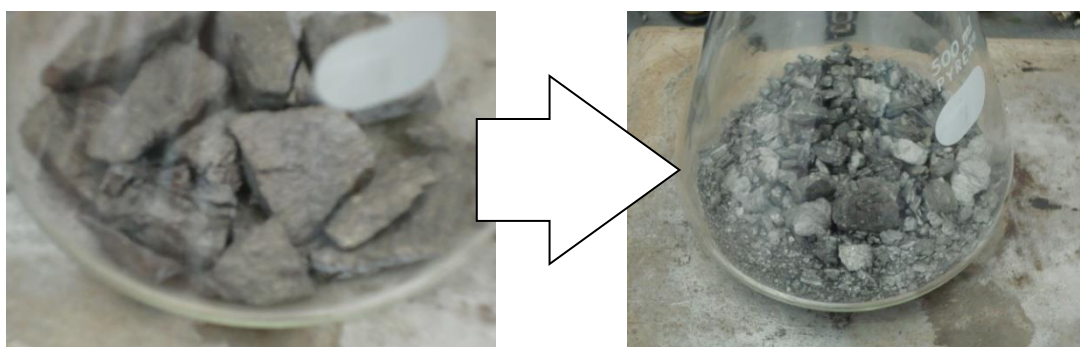


Figura 5.1 Granulado após 30 minutos submetido a 3 atm de H e 140 °C.

### 5.2 Moagem

O produto da moagem foi analisado pelo *software* ImageJ<sup>®</sup>, pelo qual foi determinado um tamanho meio de partícula de 4,7  $\mu\text{m}$ . No MEV da Figura 5.2 se observa uma morfologia irregular da partículas produto da decrepitação.

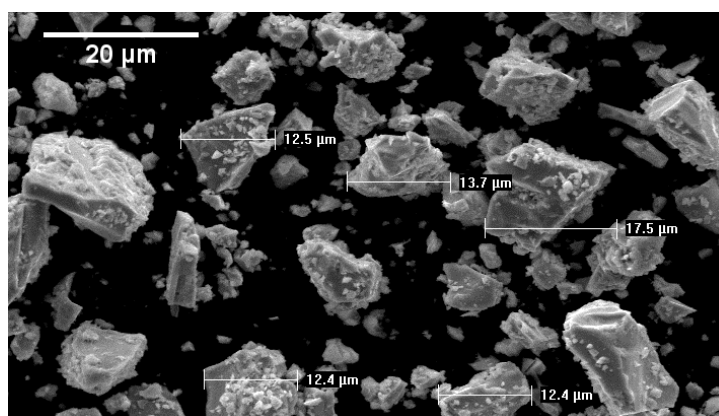


Figura 5.2 – MEV das partículas produto da moagem por uma hora.

Uma morfologia desse tipo não é recomendada para injeção, porque pode atrapalhar a saída dos ligantes no processo de extração dos ligantes.

### 5.3 Injeção

Cada etapa do processo de injeção é importante para a obtenção de peças homogêneas estruturalmente, mas é no processo de injeção que elas podem sofrer maior quantidade de defeitos, assim, um adequado controle do processo evitará problemas futuros. As principais variáveis são a temperatura, volume e pressão (URRACA, 1999).

No processo de MPI recomenda-se usar temperaturas tão elevadas quanto possível para conseguir uma baixa viscosidade e diminuir as perdas de pressão, dessa forma evitam-se gradientes de pressão na cavidade do molde, diminuindo ainda o tempo de preenchimento. Assim, conseguem-se peças com contrações uniformes e com um menor acúmulo de tensões residuais. Os valores de temperatura recomendados para a injeção de HDPE estão entre 160 e 240 °C, dependendo da quantidade de HDPE na carga injetável (GOODSHIP, 2004). Considerando que parte dos componentes secundários da carga injetável degradam-se acima de 198 °C (Figura 4.14), a temperatura de injeção foi determinada logo após injeções a 170, 180 e 190 °C (temperatura no bico da injetora), sendo que a temperaturas de 190 °C obtiveram-se peças com formato mais regular e cor homogênea. A Figura 5.3 mostra o gradiente de temperatura usada na injeção.

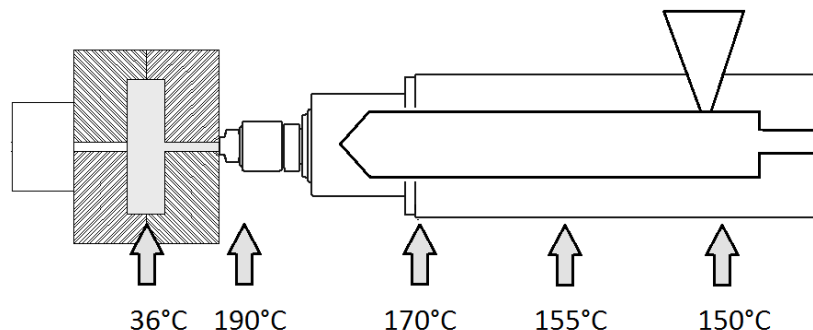


Figura 5.3 – Gradiente de temperatura no canhão de injeção e na matriz.

Para determinar a temperatura do molde considerou-se também a quantidade de PW que funde a 56 °C, assim, ao injetar à temperatura ambiente (30 °C), o brilho das superfícies das peças foi homogêneo, indicando uma temperatura adequada.

Na continuação determinou-se o volume de injeção. Com os outros parâmetros fixos; volumes de 3 a 5 cm<sup>3</sup> foram testados, sendo que as peças abaixo de 4,5 cm<sup>3</sup> foram as que não produziram rebarbas. Logo, é recomendável que o peso da peça verde seja o mais elevado possível, para aumentar a resistência, portanto, volumes entre 4 e 4,7 foram injetados a

pressões de 100 e 120 kN, sendo que a densidade da peça verde não muda entre essas pressões e escolheu-se 100 kN para evitar possíveis tensões internas nas peças. A pós-pressão foi de 10 kN (10% da pressão de injeção), suficiente para compensar os efeitos da contração produto da cristalização do polietileno e evitar protuberâncias nas peças. A pressão de fechamento do molde foi de 40 kN. Um corpo de prova com o canal de injeção pode ser observado na Figura 5.4.



Figura 5.4 – Corpo de prova e canal de injeção.

A densidade média das peças foi  $4,7 \text{ g.cm}^{-3}$ , medida de acordo com o método de Arquimedes, seguindo a Norma ISO 2728:2999. Para evitar absorção de água pela porosidade das peças, foram recobertas por uma fina camada de polietileno. A equação usada foi

$$\rho_{peça} = \frac{m_{sint}}{\frac{m_{isol}-m_{agua}}{\rho_{agua}} - \frac{m_{isol}-m_{sint}}{\rho_{isol}}} \quad (5.1)$$

onde  $\rho_{peça}$  é a densidade da peça;  $m_{sint}$  é a massa da peça sinterizada;  $m_{isol}$  é a massa da peça depois de isolada com polietileno;  $m_{agua}$  é a massa de água desalojada;  $\rho_{agua}$  é a densidade da água à temperatura do ensaio e  $\rho_{isol}$  é a densidade do isolante (polietileno).

A Figura 5.5 apresenta uma imagem da peça verde obtida pela microscopia eletrônica de varredura (MEV). A microestrutura descreve a distribuição do pó de  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  numa matriz polimérica, o ligante é a parte mais escura enquanto que o material magnético esta numa cor mais clara.

#### 5.4 Extração química dos aglutinantes

O objetivo desta etapa é criar poros na estrutura da peça dissolvendo o aglutinante secundário, assim, depois de 30h de extração 99,9% do aglutinante secundário foi extraído.

As setas na microfotografia do MEV na Figura 5.6 indicam alguns dos poros (zonas pretas) na superfície da peça.

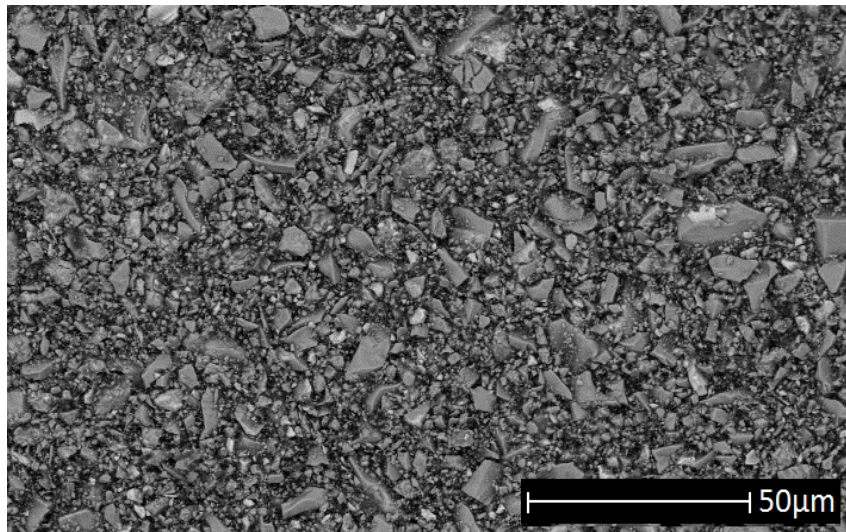


Figura 5.5 – Micrografia da peça verde.

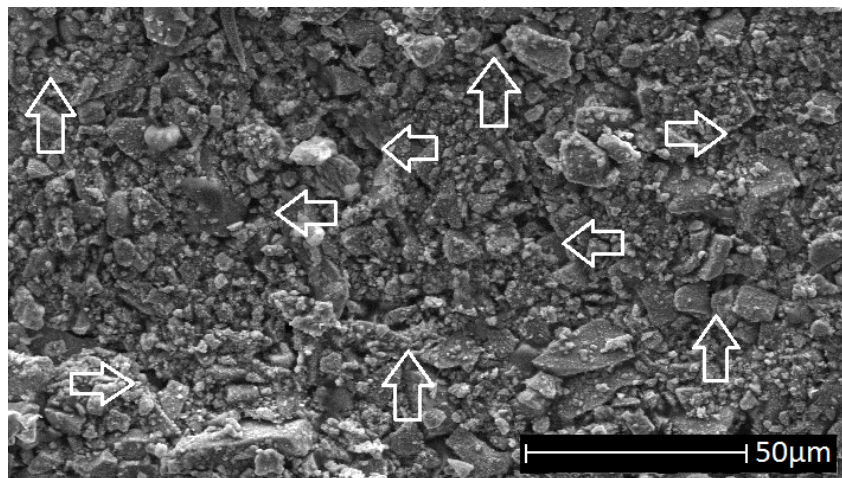


Figura 5.6 – MEV da superfície da peça marrom.

Na Figura 5.7 é mostrado que depois de 30h e à temperatura de 52 °C todo o aglutinante secundário (PW e EVA) foi removido da peça. A temperatura é um fator importante, sendo que em outro teste realizado a 58 °C removeu-se todo o aglutinante secundário em um menor tempo (8h), porém essas peças se deformaram durante a sinterização, provavelmente pelo surgimento de trincas microscópicas resultado da elevada velocidade de remoção do aglutinante.

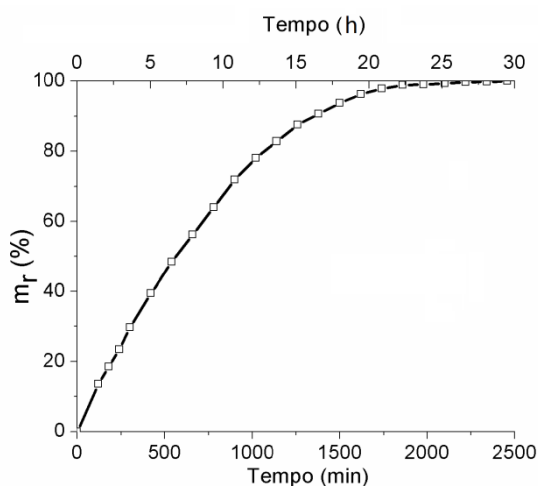


Figura 5.7 Remoção do aglutinante secundário na extração por solventes em porcentagem de massa removida *versus* tempo.

No monitoramento das peças, elas foram retiradas do banho de solvente orgânico a intervalos de tempo determinados e secaram à temperatura de 60 °C durante 30 min numa atmosfera de vácuo ( $10^{-3}$  torr). A porcentagem de PW e EVA removida foi 5,59%, calculada segundo a equação 5.2

$$m_r (\%) = \frac{m_{i_{peça}} - m_{f_{peça}}}{m_{i_{PW}}} * 100 \quad (5.2)$$

onde  $m_r$  é a massa removida;  $m_{i_{peça}}$  a massa inicial da peça antes da extração químico;  $m_{f_{peça}}$  é a massa final da peça depois da extração químico e  $m_{i_{PW}}$  é a massa inicial da cera contida na peça antes da extração.

Os mecanismos de extração dos ligantes nessa etapa são dissolução e difusão. O hexano dissolve o aglutinante secundário gradualmente, formando poros, inicialmente na superfície, e paulatinamente ele se infiltra na peça pelos poros criados. Posteriormente, o material dissolvido no interior é transportado para o exterior por difusão (BAKAN, 2007).

## 5.5 Extração térmica e sinterização

A massa removida nesta etapa, segundo a equação 5.2, foi de 2,4%, isto é comprovado pelas análises de carbono residual que indicam 0,10% de resíduo. Esse resultado mostra as vantagens de usar o sistema multicomponente aplicado no processo. O seguinte passo consiste na dessorção da liga que segundo a equação 3.5 acontece no intervalo de temperatura entre

550 e 650 °C. Essa etapa acontece sob um aquecimento constante com taxa de 0,55 °C.min<sup>-1</sup>. O curto tempo de sinterização usado foi para evitar o crescimento de grãos que prejudicaria diretamente as propriedades magnéticas do material. Na Figura 5.8 compara-se a peça injetada com a peça sinterizada. A variação dimensional é representada pela contração que as peças sofrem desde a injeção até a sinterização; assim, a equação 5.3 é usada para este fim

$$\text{contração (\%)} = \frac{d_v - d_s}{d_v} * 100 \quad (5.3)$$

onde a *contração* está em porcentagem;  $d_s$  é a dimensão da peça sinterizada; e  $d_v$  a dimensão da peça verde. A peça injetada de Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> teve uma contração de 32,52%.

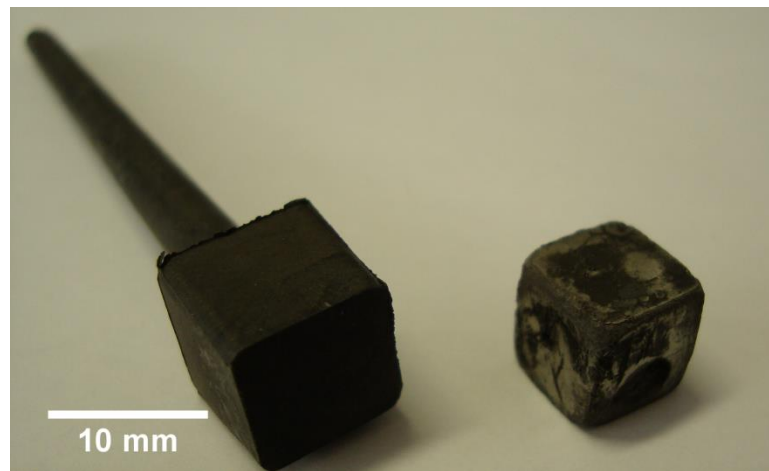


Figura 5.8 – Comparação entre a peça injetada e a peça sinterizada.

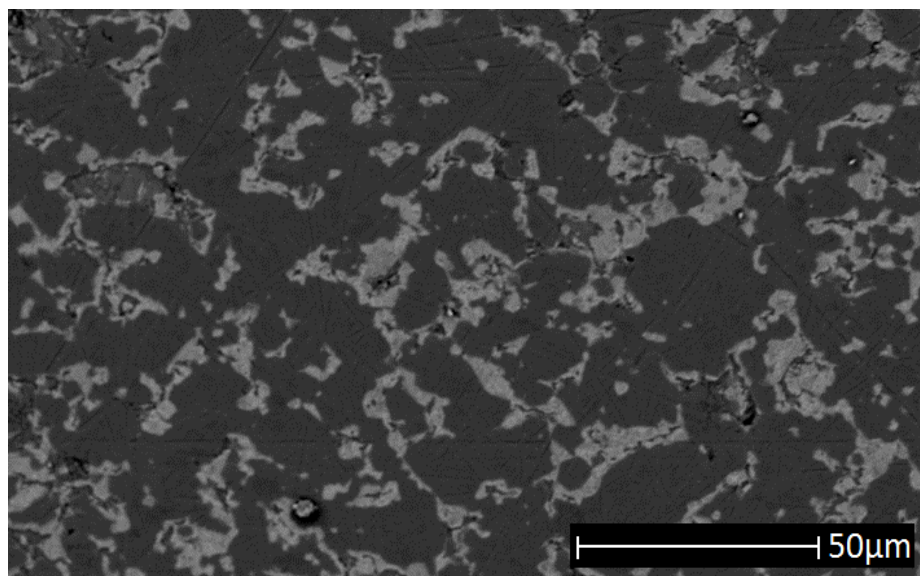


Figura 5.9 – MEV da peça sinterizada mostrando as fases magnética e não magnética em zonas escuras e claras respectivamente.

A densidade da peça sinterizada medida pelo método de Arquimedes segundo a equação 5.1 foi  $6 \text{ g.cm}^{-3}$ , o que significa que a peça está com 20% de porosidade. Essa porosidade pode ser observada também na Figura 5.9, mas a maior parte de espaço “nulo” ocorre pelas imperfeições na superfície do injetado-sinterizado; por exemplo, na Figura 5.8 é observado um poro elíptico de  $3 \times 2 \text{ mm}$  e uma profundidade de  $0,3 \text{ mm}$ . Esse tipo de defeito diminui as propriedades magnéticas do material porque cria polos livres dentro da peça que alteram as propriedades magnéticas, nesse caso, então, deve-se considerar o campo magnetizante interno.

## 5.6 Propriedades magnéticas

É importante mencionar que os resíduos de cada etapa na fabricação de ímãs atuam como contaminantes e sua influência só pode ser mensurada caracterizando as propriedades magnéticas do material magnetizado.

A curva de desmagnetização é apresentada na Figura 5.10, nas direções de fácil e difícil magnetização, o valor da remanência na direção de fácil magnetização foi de  $1,06 \text{ T}$  e para a direção de difícil magnetização de  $0,4 \text{ T}$ , o que reflete diretamente o alinhamento realizado durante a injeção.

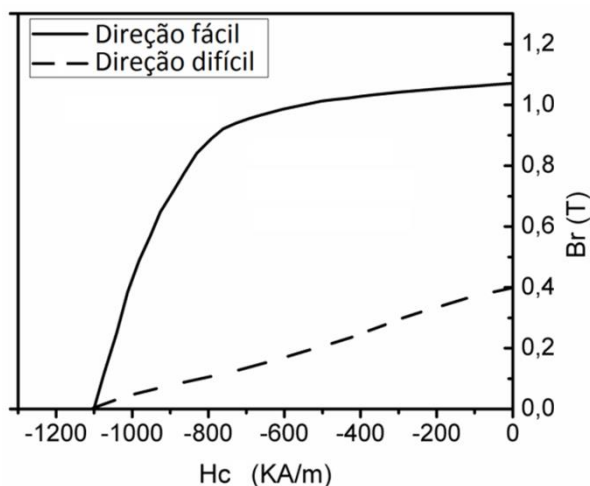


Figura 5.10 – Curva de desmagnetização medidas na direção de fácil e difícil magnetização.

O  $(BH)_{\max}$  para a liga injetada é  $177 \text{ kJ.m}^{-3}$ , e o fator de quadratura segundo a equação 2.7 é de 1,53.

Para efeitos comparativos, a curva da Figura 5.10 obtida nos experimentos do trabalho pode ser comparada com a curva da Figura 3.5 que pertence a um ímã de Nd-Fe-B comercial.

## 6 SIMULAÇÃO DE MÁQUINAS ELÉTRICAS APLICANDO ÍMÃS DA MPI

O custo de um projeto determina a sua viabilidade, pelo que o uso de métodos de elementos finitos se torna indispensável. A modelagem computacional de máquinas elétricas esclarece dúvidas do seu comportamento e desempenho sob diferentes condições de operação.

A topologia do rotor inicialmente foi um alternador (Figura 6.1) cujo núcleo é forjado e usa um ímã cilíndrico magnetizado no sentido do eixo.



Figura 6.1 – Núcleo de um alternador de WindBlue Power.

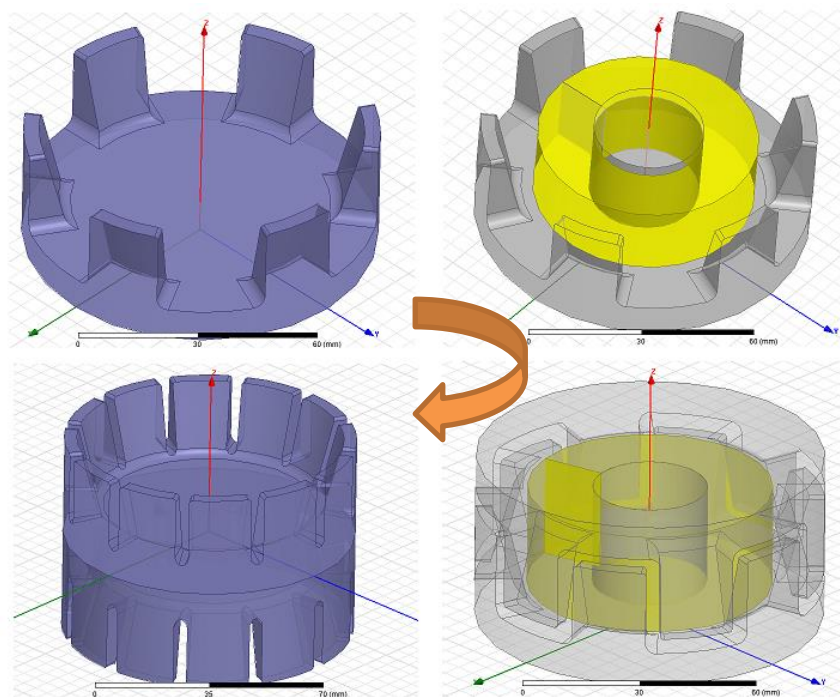


Figura 6.2 – Etapas do modelamento de núcleos com ímãs de Nd-Fe-B.



A Figura 6.2 apresenta o modelo de um núcleo de alternador, inicialmente o núcleo foi modelado em duas partes com um ímã cilíndrico interno e na parte final do modelamento mostra-se um ímã de formato complexo e localizado na parte externa do núcleo. Este modelo representa uma possível aplicação dos ímãs injetados.

Nesta etapa do trabalho, foi analisado por elementos finitos (Maxwell 14<sup>®</sup>), o rendimento de máquinas elétricas em função das propriedades dos ímãs que foram obtidos pelo processo de moldagem de pós por injeção. Os dados da curva de magnetização (Figura 5.10) são introduzidos na base de dados do software. Por meio dessa ferramenta pode-se prever o comportamento de máquinas elétricas com ímãs permanentes que provavelmente não poderiam ser fabricados pelo processo convencional de metalurgia do pó.

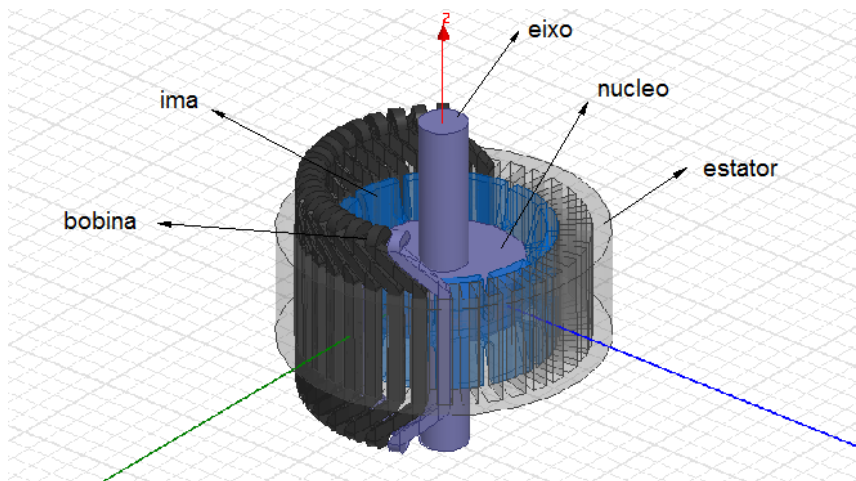


Figura 6.3 – Modelo em 3D da máquina elétrica onde serão inseridos os dados do material obtido em laboratório.

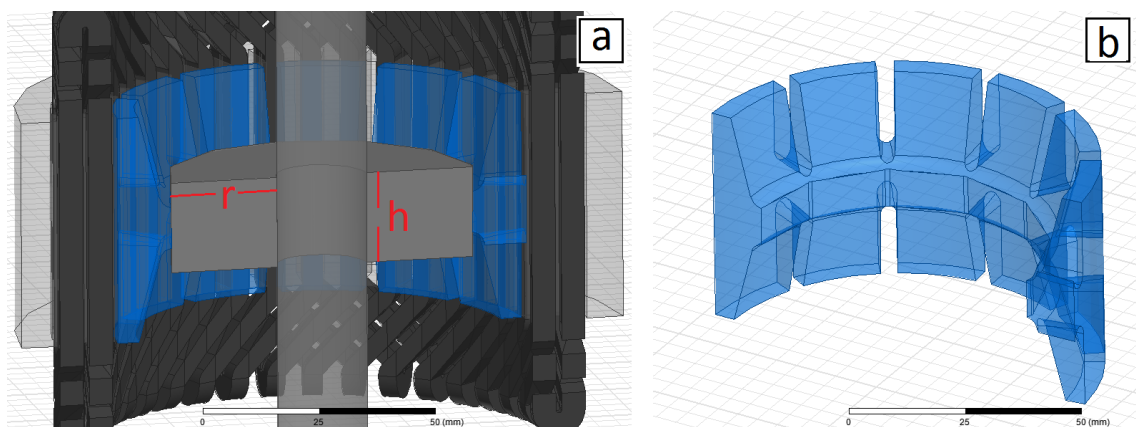


Figura 6.4 em a) variáveis  $r$  e  $h$ , em b) corte do ímã de Nd-Fe-B

Por meio do Maxwell 14<sup>®</sup> é possível verificar dados importantes tais como torque, força e entreferro, assim como redimensionamento de cantos, ângulos, diâmetros e comprimentos que podem ser usados como variáveis para calcular a densidade de fluxo e as perdas magnéticas. O conhecimento desses resultados permite ao projetista verificar a eficiência da máquina elétrica. Na Figura 6.3 se mostra cada uma das partes da máquina simulada em 3D e na Figura 6.4 se indicam duas variáveis para o núcleo simulado, que vai para  $r$  de 20 até 27 mm e para  $h$  de 20 a 60 mm de altura.

### 6.1 Entrada de dados no Maxwell

No estator da máquina elétrica simulada a corrente aplicada no circuito trifásico é 1,5, -0,75 e -0,75 A para as fases A, B e C (amarelo, vermelho e azul) respectivamente. A Figura 6.5 mostra o detalhe.

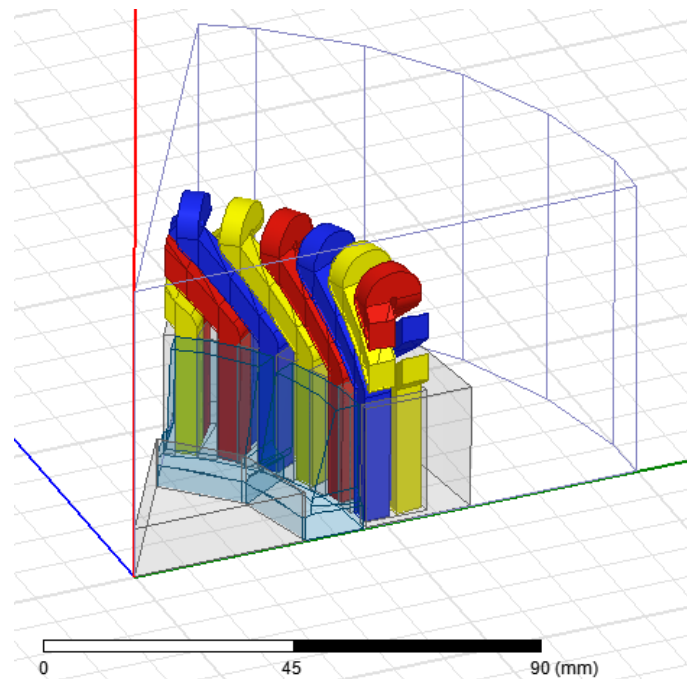


Figura 6.5 – Configuração da bobina usada no estator.

Fez-se um refinamento de malha de 20 passes, o que representa para este caso um erro de 0,04% .

## 6.2 Saída de dados do Maxwell

Com a análise dos dados obtém-se o torque, assim, a análise comparativa das máquinas elétricas será em função da força e do torque, já que este valor é o que melhor representa o rendimento.

Os componentes da força no núcleo são  $F_x$ : 11042,  $F_y$ : 4075,5 e  $F_{mag}$  11770 N e o torque do núcleo com relação ao estator é de 132,75 N.m

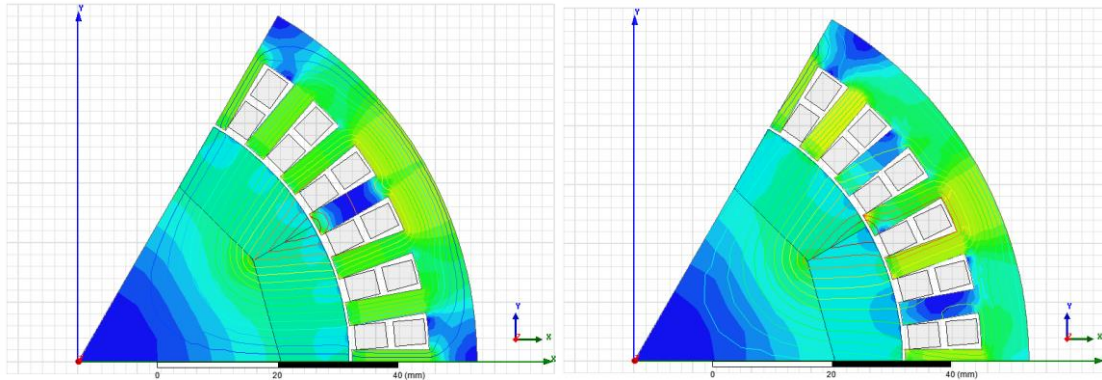


Figura 6.6 – Bmag e linhas de fluxo, em a) só com ímãs e em b) com as bobinas.

Além do ímã, a máquina elétrica simulada contém rotor e estator sinterizados de aço (M15 – aço silício). A partir dessa base obtém-se os resultados da Figura 6.6, que mostra as linhas de fluxo e a densidade de fluxo no núcleo e no estator. Nas Figuras 6.7 e 6.8 observa-se uma relação entre o raio ( $r$ ), a altura ( $h$ ) e o torque. Fez-se a parede de ímã até 3 mm.

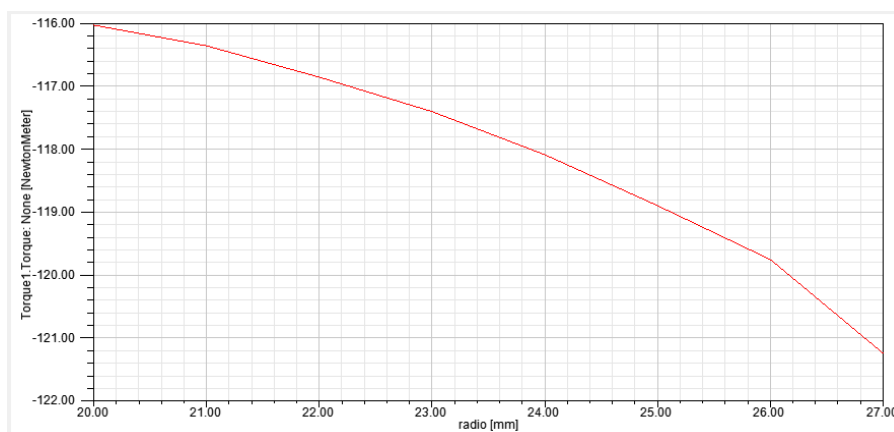


Figura 6.7 – Torque versus raio do núcleo.

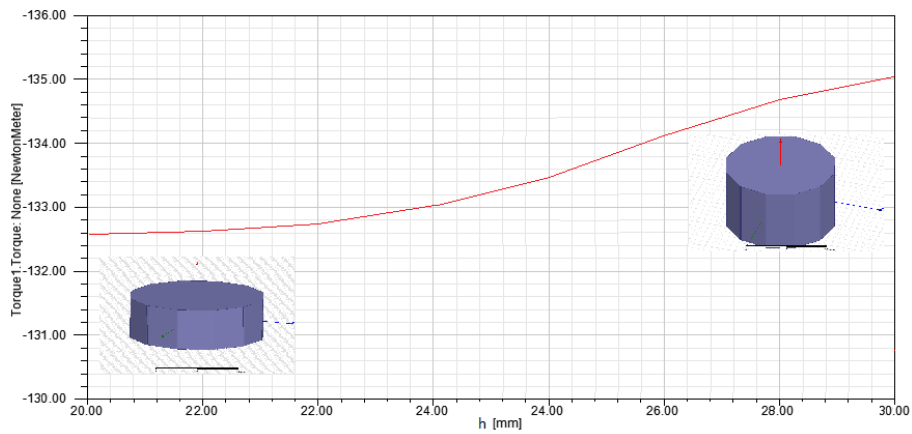


Figura 6.8 – Toque *versus* raio do núcleo.

Na Figura 6.7 os resultados mostram que o torque diminui quando o diâmetro do núcleo aumenta, ou quando a parede do ímã diminui. Na Figura 6.8 o torque aumenta em função da altura do núcleo. Neste caso o fabricante deverá determinar segundo as suas necessidades a melhor relação entre o peso e a eficiência do núcleo.

## 7 CONCLUSÕES

O objetivo inédito de fabricar ímãs de alto desempenho pelo processo de moldagem de pós por injeção foi atingido com o presente trabalho. O êxito de cada etapa no processo de fabricação influencia diretamente as propriedades magnéticas dos ímãs produzidos.

As duas etapas de extração do aglutinante mostraram-se eficientes, tanto a extração por solventes, como a extração térmica, o que permitiu a obtenção de ímãs de  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  com propriedades magnéticas comparáveis aos ímãs obtidos pela metalurgia do pó convencional.

O design da matriz de injeção comportou-se de forma satisfatória, podendo ainda melhorar o sistema na parte do canal de injeção e aumentar a indução nos concentradores de fluxo.

A porosidade das peças injetadas/sinterizadas pode ser diminuída testando maiores tempos de sinterização, compensando esse aumento com um resfriamento rápido das peças.

Esse novo processo de fabricação de ímã de Nd-Fe-B implica na diversificação de novos usos em equipamentos e sensores, assim como a capacidade de poder aumentar a produção diminuindo seus custos, que são características já conhecidas do processo de MPI.

Faz-se necessária pesquisa para o aperfeiçoamento do processo; etapas como a aplicação de diferentes campos magnéticos durante a injeção podem melhorar as propriedades magnéticas dos ímãs sinterizados.

A aplicação de ímãs com magnetização pouco convencional possibilita o desenvolvimento de novas máquinas elétricas, podendo diminuir o tamanho delas sem perder eficiência.

## **8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Moldagem de pós por injeção para materiais obtidos por reciclagem de ímãs de Nd-Fe-B.
- Injeção de ímãs com mais de dois polos, que podem ser aplicados em sensores ou mesmo maquinas elétricas.
- Estudo da influencia do tamanho e da morfologia da partícula nas propriedades magnéticas dos ímãs sinterizados.
- Moldagem de pós por injeção para ligas magnéticas de Sm-Co.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADLER, E. . R. G. W. . R. W. . W. H. **Powder Metallurgy 1986 State of the Art, Powder Metallurgy in Science and Practical Technology**. International Conference and Exhibition Powder Metallurgy. Düsseldorf, Freiburg: Landolt-Börnstein. 1986.
- ANOCIBAR, H. R. **Alternativa para caracterização de ímãs permanentes com destacada anisotropia magnetocristalina sem magnetização irreversível**. Porto alegre: UFRGS, v. Tese de doutorado, 2011.
- ARNOLD MAGNETIC TECHNOLOGIES. Neodymium-Iron-Boron Magnets, 2010. Disponível em: <<http://www.arnoldmagnetics.com/Content1.aspx?id=4214>>. Acesso em: 2010 jul. 15.
- BAKAN, H. I. Injection Moulding of Alumina with Partially Water Soluble Binder System and Solvent Debinding Kinetics. **Materials Science and Technology**, 23, 2007.
- BANKS, J. et al. **The future of the simulation industry**. [S.l.]: p 2033-2043, 2003.
- BASTOS, J. P. A.; SADOWSKI, N. **Electromagnetic modeling by finite element methods**. U.S.A.: Marcel Dekker, Inc., 2003.
- BUSCHOW, K. H. J. **Concise Encyclopedia of Magnetic & Superconducting Materials, Second edition**. Netherlands.: Elsevier Ltd., 2005.
- CALLISTER, W. D. J. **Ciência e engenharia de materiais, quinta ed.** [S.l.]: LTC, 2000.
- CALLISTER, W. D. J. **Materials Science and Engineering. Sixth Edition**. USA: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- COEY, J. M. D. **Magnetism and Magnetic Materials**. Nova York: Cambridge University, v. 978-0-511-67743-4, 2010.
- CZERWINSKI, F. In Magnesium Injection Molding, Canada, 2008.
- DOMINICK, V. R.; DONALD, V. R.; R., M. G. In Injection molding handbook, USA, 2000.
- DUNKLEY, J. J.; MAIS, B.; RUTHARDT, R. **Metal Powder**. Berlin Germany: Springer-Verlag, 2003.
- ENGHAG, P. **Encyclopedia of the Elements**. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
- ESSWEIN, J. A. L. **Desenvolvimento de Compósitos Magnéticos Macios Utilizados em Núcleos de Máquinas Elétricas**. Porto Alegre: UFRGS, 2009.
- FARIA, R. N.; LIMA, L. F. C. P. **Introdução ao magnetismo dos materiais**. São Paulo: Livraria da Física, 2005.
- FIDLER, J. On the role of the Nd-rich phases in sintered NdFeB magnets, v. v. 23, n° 5, 1987.
- FIORILLO, F. **Measurement and Characterization of Magnetic Materials**. Italy: Elsevier Series in Electromagnetism, 2004.
- FITZGERALD, A. E. **Electric Machinery. 6ª ed.** New York, USA: McGraw Hill, 1952.

- FITZGERALD, A. E.; KINGSLEY, J. C.; UMANS, S. D. **Electric Machinery**. [S.l.]: McGraw-Hill (inc.), p. 599, 1990.
- FRANÇOIS, H.; DELIÉGE, G.; HAMEYER, K. Henrotte, The eggshell method for the computation of electromagnetic forces on rigid bodies in 2D and 3D. **CEFC**, Perugia, Italy, p. 16-18, april, 2002.
- GERMAN, R. M.; CORNWALL, R. G. **The PIM Industry, an Industry and Market Report**. NY: Innovative Materials Solutions Inc., 1997.
- GIVORD, D. R.; LI, H. S.; MOREAU, J. M. Magnetic properties and crystal structure, 1984. 497-499.
- GOLL, D. Micromagnetism–Microstructure Relations and the Hysteresis Loop. In: KRONMULLER, H.; PARKIN, S. **Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials**. Alemanha: John Wiley & Sons, Ltd., v. I: Fundamentals and Theory, 2007.
- GOODSHIP, V. **Arburg: Practical Guide to Injection Moulding**. Shawbury(UK). 2004.
- HALLEMANS, B.; WOLLANTS, P.; ROOS, J. R. Thermodynamic Assessment of the Fe-Nd-B Phase Diagram. **J. Phase Equilibria**, 1995. 137.
- HANSELMAN, D. C. **Brushless Permanent-Magnet Motor Design**. USA: McGraw-Hill, 1994.
- HANSELMAN, D. C. **Brushless Permanent-Magnet Motor Design**. U.S.A.: McGraw-Hill, 1994.
- HARADA, H. et al. **Metal Powder**. Germany: Springer-Verlag, v. 2, 2003.
- HARRIS, I. R. The potential of hydrogen in permanent magnet production, v. 131, 1987.
- HARRIS, I. R.; NOBLE, C.; BAILEY, T. The hydrogen decrepitation of an, n. 116, 1985.
- HARRIS, I. R.; WILLIAMS, A. J. **Materials Science and engineering, Magnetic materials**. Birmingham: University of Birmingham, v. II, 2011.
- HERBST, J. F.; CROAT, J. J.; PINKERTON, F. E. Relationships between crystal structure and magnetic properties in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, 1984-A. 4176-4178.
- HIGGINS, R. A. **Engineering metallurgy, Part 1 - Applied physical metallurgy**. 6. ed. London: Arnold, v. I, 1993.
- HILLEBRANDS, B.; OUNADJELA, K. **Spin Dynamics in Confined Magnetic Structures**. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, v. I, 2002.
- JACK, A. G. **Permanent Magnet Machines with Powder Iron Cores and Prepressed Windings**. Phoenix, Arizona US: IEEE Industry Applications Con. , 1999.
- JIANJUN, T. et al. 2:17-type SmCo magnets prepared by powder injection molding, 2008.
- JILES, D. **Introduction to magnetism and magnetic materials**. New York, N. Y.: Chapman and Hall, 1989.



- KAKANI, S. L.; KAKANI, A. **Materials Science**. [S.l.]: New Age International (P) Ltd., Publishers, 2004.
- KINETICS, INC. MIM Design Guide, USA, 2004.
- LIU, N. C.; KIM, A. S. Abnormal grain growth in sintered Nd-Fe-B magnets, v. 67, n° 9, p. 4629-4631., 1990.
- LUBORSKY, E. E.; LIVINGTON, J. D.; CHIN, G. L. **Magnetic Properties Of Metals And Alloys - Physical Metallurgy**, fourth edition. USA: Elsevier Science, 1996.
- MCGUINNESS, P. J. et al. production of a Nd-Fe-B permanent magnet by a hydrogen/attritor milling, v. 2 1, 1986.
- MCGUINNESS, P. J.; HARRIS, I. R. The use of hydrogen in the production and characterization of NdFeB magnets, v. v.64, n° 10, p. 5308-5310, 1988.
- MCGUINNESS, P. J.; SPOMENKA, K.; SKULJ, I. Adapting the hddr process and ndfeb-based permanent-magnet alloys for factory production, 2001. 231-236.
- MEEKER, D. **Finite Element Method Magnetics - User's Manual, V.4.2**. [S.l.]: FEMM, 2008.
- MEEKER, D. **Finite Element Method Magnetics - User's Manual, V.4.2**. [S.l.]: [s.n.], 2008.
- MITCHELL, B. S. **An Introduction to Materials Engineering and Science**. New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- MOLITON, A. **Basic Electromagnetism and Materials**. France: Springer Science+Business Media, 2007.
- MOON, F. C. **Superconducting Levitations**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004. 64 p.
- MOON, F. C. **Superconducting Levitations Applications to Bearings and Magnetic Transportation**. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.
- MÜLLER, R. **Metal injection Molding, Advanced Materials and Technologies**. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. 6-32 p.
- NASAR, S. A. **Handbook of Electric Machines**. New York: McGraw-Hill, 1987.
- NETO, T. M. **Estudo microestrutural e propriedades magnéticas em ímãs permanentes sinterizados à base de pfecobnb com adições de elementos de liga**. São Paulo: IPEN, 2011.
- ORMEROD, J. Powder metallurgy of rare earth permanent magnets. **The International Journal Of Powder Metallurgy**, v25, n3, p. 197-205, 1989.
- PAIK, C. R. et al. **Effects of B content on magnetic properties and micorstructures in R(Ce, Pr, Nd)-Fe-B alloys**. Kyoto, Japam: 9 th International workshop on rare earth magnets and their applications. 1989.
- PARKER, R. J. **Advances in permanent magnet**. New York: John Wiley & Sons, 1990.

PÉRIGO, E. A. **Estudo das correlações entre microestrutura, propriedades magnéticas e fator de quadratura em ímãs sinterizados de PrFeB e NdFeB processados com hidrogênio.** São Paulo: IPEN, v. Tese de doutorado, 2009.

PETZOLDT, E. H.; HARTWIG, T.; VELTL, G. Proceedings of the Advances in Powder Metallurgy and Particular Materials, USA, 1995.

RAGG, O. M. et al. The HD and HDDR processes in the production of Nd-Fe-B permanent magnet. **Int. J. Hydrogen Energy**, 22, n. 2, 1997.

RAMESH, R.; THOMAS, G.; MA, B. M. Magnetization reversal in nucleation controlled magnets. II. Effect of grain size distribution on intrinsic coercivity of Fe-Nd-B magnets. **Journal of Applied Physics**, California, p. 6416-6423, 1988.

RESNICK, E. E. **Física Quântica. 6º Ed.** [S.l.]: Campus, 1979.

RICHMAN, R. H. Permanent-Magnet Materials: Research Directions and Opportunities. **Journal of Electronic Materials**, 26, 1997.

SAGAWA, M. et al. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe. **p. 2083-2087.**, 55, n. p. 2083-2087, 1984-A.

SELLMYER, D.; SKOMSKI, R. **Advanced Magnetic Nanostructures.** USA: Springer Science and Business Media, Inc., 2006.

SKOMSKI, R.; SELLMYER, D. J. Curie temperature of multiphase. **Journal of Applied Physics, Volume 87, Numero 9, University of Nebraska**, p. 4757, 2000.

TAKIISHI, H. **Estudo Da Microestrutura e Propriedades de Ligas Magnéticas e Ímãs Permanentes de Terras Raras - Metais de Transição - Boro Processados Com Hidrogênio.** São Paulo: IPEN., 2001.

TECHMAT. Cerâmicas avançadas, 7 dez. 2005. Disponível em: <[www.Techmat.com.br/materiais](http://www.Techmat.com.br/materiais)>. Acesso em: 17 maio 2008.

URRACA, A. J. L. Manual del Inyectador: Inyección de Termoplásticos. **Plastic Comunicación**, Barcelona, 1999.

VASILYEVA, E.; BRECHARYA, G. Relation between the magnetic properties of. **Mat. Lett**, v. 35, p. 10-17, 1998.

VASILYEVA, E.; BRECHARYA, G. Relation between the magnetic properties of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B magnets and homogeneity of the Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B phase, v. V. 35, p. 10-17., 1998.

WIENSINGER, G.; HILSCHER, G.; GROSSING, R. Effect of hydrogen absorption on the magnetic properties of Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub>, v. 131, 1987.

WILLIAMS, A. J.; MCGUINNESS, P. J.; HARRIS, I. R. **Journal of Less-Common Metals**, 171, 1991.

YAN, G. et al. The effect of density on the corrosion of NdFeB magnets. **Journal Alloys and Compounds**, 292, p.266-274, 1999.

ZHANG, X. et al. Effect of process on the magnetic and mechanical properties of Nd-Fe-B, China, v. 30, 1388, 2009.

ZHANG, X.-J. **A Study of Coercivity Behaviour of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B-type Alloys via Gas Processing (O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>).** Birmingham, UK: University of Birmingham, 1991.

