

JOÃO ALFREDO PROVIN

**INVESTIGAÇÃO DA SUPERFÍCIE E DAS PROPRIEDADES
MAGNÉTICAS DE FLOCOS DE NdFeB PARA AQUISIÇÃO DE
MELHORIAS DIANTE DO ENVELHECIMENTO**

São Paulo

2010

2003

JOÃO ALFREDO PROVIN

**INVESTIGAÇÃO DA SUPERFÍCIE E DAS PROPRIEDADES
MAGNÉTICAS DE FLOCOS DE NdFeB PARA AQUISIÇÃO DE
MELHORIAS DIANTE DO ENVELHECIMENTO**

São Paulo

2010

JOÃO ALFREDO PROVIN

**INVESTIGAÇÃO DA SUPERFÍCIE E DAS PROPRIEDADES
MAGNÉTICAS DE FLOCOS DE NdFeB PARA AQUISIÇÃO DE
MELHORIAS DIANTE DO ENVELHECIMENTO**

Trabalho de graduação apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo referente
à disciplina PMT2598, para a obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

**São Paulo
2010**

JOÃO ALFREDO PROVIN

**INVESTIGAÇÃO DA SUPERFÍCIE E DAS PROPRIEDADES
MAGNÉTICAS DE FLOCOS DE NdFeB PARA AQUISIÇÃO DE
MELHORIAS DIANTE DO ENVELHECIMENTO**

Trabalho de graduação apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo referente
à disciplina PMT2598, para a obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica

Orientador:
Prof. Dr. Fernando José Gomes Landgraf

**São Paulo
2010**

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Fernando J. G. Landgraf pela parceria científica.

Ao Dr. Daniel Rodrigues, Sérgio Romero, Bruno Ferreira Antunes e Eduardo Cavalcante pela parceria experimental.

A Suzilene Janasi pelos artigos.

A todos os colaboradores do laboratório de materiais magnéticos e metalurgia do pó do IPT e do Laboratório de Microscopia de Varredura do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

RESUMO

Este trabalho trata da investigação dos possíveis fatores que causam o chamado envelhecimento magnético em ímãs permanentes de NdFeB (neodímio-ferro-boro) e, a partir daí, abrir caminho para o desenvolvimento de meios que promovam a diminuição da perda de fluxo magnético. Para isso, utilizaram-se duas amostras desse material na forma de flocos no estado virgem (livre de tratamentos térmicos pós-fabricação) e dois correspondentes das mesmas amostras no estado termicamente envelhecido. Ambas as condições serviram de referência experimental para as medidas comparativas das propriedades magnéticas e, concomitantemente, das diferenças microestruturais de superfície que eventualmente se registraram por conta desse envelhecimento, partindo-se do princípio que a causa seria oxidação de fase magnética. Os valores de remanência e coercividade das amostras não-envelhecidas e envelhecidas foram comparados a fim averiguar a presença do envelhecimento magnético. Diferentes estados de envelhecimento térmico foram testados, mudando tempo e temperatura, até que se encontrasse um que pudesse representar da forma mais definida possível a mudança das propriedades magnéticas apresentadas através das medidas dos ciclos de histerese. O envelhecimento térmico - potencializador da perda de fluxo magnético – que melhor retratou a queda de remanência ou o envelhecimento magnético propriamente dito das amostras referidas, foi aquele com os parâmetros a 200° C por 20 horas, onde se constatou uma queda de até 6,5% na remanência. Mesmo constatada a queda, não era possível atestar nenhuma diferença microestrutural visível na superfície das amostras não-envelhecidas para as envelhecidas no MEV (microscópio eletrônico de varredura). Análises num difratômetro de raios-X mostraram a possível presença de óxido do tipo Nd_2O_3 , mas com precisão relativamente inaceitável. Foi pela utilização do FEG (*Field Emission Gun – Canhão de Emissão de Campo*), um potente microscópio e caracterizador, que a presença do óxido foi finalmente confirmada.

Palavras-chave: ímãs permanentes, envelhecimento magnético, perda de fluxo magnético, domínios magnéticos, nanofases magnéticas.

ABSTRACT

This work deals with the investigation of possible factors that cause the so-called magnetic aging in NdFeB (neodymium-iron-boron) permanent magnets, and thereafter open a way for the development of means to promote the reduction of the magnetic flux loss. For this, it was used two samples of this material in a flake state in virgin condition (free of heat treatments after manufacturing) and two correspondents of the same samples in thermally aged state. Both conditions served as references for the experimental comparative measurements of magnetic properties and, accordingly, the surface microstructural differences that may have registered on behalf of this aging, assuming that the cause is the magnetic phase oxidation. The values of remanence and coercivity of the non-aged and aged samples were compared to determine the presence of magnetic aging. Different states of thermal aging were tested, changing time and temperature, until it found one that could represent as most defined as possible the magnetic properties changing showed in the hysteresis curves. Thermal aging – flux loss promoter - that best described the remanence drop and magnetic aging itself of the corresponded samples, was that with the parameters to 200° C for 20 hours, where it was found a drop of up to 6.5% in remanence. Even found the decrease, it was not possible to demonstrate any visible difference on the surface microstructure on the non-aged to the aged samples in the SEM (scanning electron microscope). Analysis on an X-ray diffractometer showed possible presence of oxide type Nd₂O₃, but precision was unacceptable. It was the use of FEG (Field Emission Gun), a powerful microscope and characterization tool, that the presence of oxide was confirmed.

Keywords: permanent magnets, magnetic aging, loss of magnetic flux, magnetic fields, magnetic nanophases.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Ilustração 1: Caminho estabelecido pelo campo externo H	16
Ilustração 2: Caminho estabelecido pela indução.....	20
Ilustração 3: Direções de campo e suas correlações gráficas.	20
Ilustração 4: (a) Campo magnético H dentro e fora do corpo magnético.	22
Ilustração 5: Modelo de uma típica curva de histerese	24
Ilustração 6: O processo Melt-Spinning	29
Ilustração 7: (a) Célula unitária tetragonal do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	30
Ilustração 8: Diagramas fornecidos pela Magnequench	33
Ilustração 9: Modelo do comportamento de inversão de magnetização dos domínios.....	35
Ilustração 10: Representação esquemática da perda de fluxo	36
Ilustração 11: Esboço ilustrativo da estrutura de funcionamento de um MEV.....	49
Ilustração 12: Aspecto da amostra de MQP-A antiga no MEV.....	55
Ilustração 13: Imagem em retroespalhamento com aumento de 350x no MEV	56
Ilustração 14: Imagem em elétrons secundários com magnitude de 6500x.....	57
Ilustração 15: Superfície lisa sob retroespalhamento de um dos flocos de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	58
Ilustração 16: Superfície rugosa sob retroespalhamento.....	59
Ilustração 17: Superfície lisa sob retroespalhamento	60
Ilustração 18: Imagem da superfície de fratura de um floco de MQP-A.....	61
Ilustração 19: Imagem e respectivo EDS no ponto indicado de uma superfície rugosa	62
Ilustração 20: Imagem e respectivo EDS no ponto indicado de uma superfície lisa.....	63
Ilustração 21: Imagem realizada no MEV da superfície de um floco de MQP-A	64
Ilustração 22: EDS realizado sobre a formação investigada.....	64
Ilustração 23: Noutra formação semelhante	65
Ilustração 24: Outra formação que parece evidenciar fase oxidada	66
Ilustração 25: Micrografia da amostra envelhecida de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (MQP-A) feita no MEV	73
Ilustração 26: Micrografia da amostra envelhecida de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (MQP-A).....	73
Ilustração 27: Micrografia da amostra envelhecida de MQP-A feita no MEV com 8000x.....	74
Ilustração 28: Micrografia da amostra envelhecida de MQP-A feita no MEV com 20000x....	74
Ilustração 29: EDS sobre candidatos à fase oxidada.....	75
Ilustração 30: EDS sobre candidato à fase oxidada.	75
Ilustração 31: EDS sobre candidato à fase oxidada.	76
Ilustração 32: EDS sobre candidato à fase oxidada.	76
Ilustração 33: Imagens reproduzidas no MEV usando elétrons secundários com 350x.....	82
Ilustração 34: Imagens reproduzidas no MEV usando elétrons secundários com 3500x.....	83
Ilustração 35: Imagens reproduzidas no MEV usando elétrons secundários com 20000x....	84
Ilustração 36: Imagens reproduzidas no MEV usando elétrons secundários com 3500x.....	85
Ilustração 37: Imagens reproduzidas no MEV usando elétrons secundários com 20000x....	86
Ilustração 38: Imagens reproduzidas no MEV usando elétrons secundários com 350x.....	87
Ilustração 39: Imagens reproduzidas no MEV usando elétrons secundários com 3500x.....	88
Ilustração 40: Imagens reproduzidas no MEV usando elétrons secundários com 20000x....	89
Ilustração 41: Imagens reproduzidas no MEV usando elétrons secundários com 350x.....	90
Ilustração 42: Imagens reproduzidas no MEV usando elétrons secundários com 3500x.....	91
Ilustração 43: Imagens reproduzidas no MEV usando elétrons secundários com 20000x....	92
Ilustração 44: Micrografias realizadas no MEV com 350x.....	93
Ilustração 45: Micrografias realizadas no MEV com 3500x.....	94
Ilustração 46: Os mesmos pontos anteriormente micrografados, porém com 20000x	94
Ilustração 47: Janela do software Match!	102

Ilustração 48: Resultados apresentados pelo programa segundo critérios.....	103
Ilustração 49: Imagens obtidas no FEG da superfície dos flocos da amostra.....	110
Ilustração 50: Imagens obtidas no FEG da superfície dos flocos da amostra.....	111
Ilustração 51: Imagens obtidas no FEG da superfície dos flocos da amostra.....	111
Ilustração 52: Imagens obtidas no FEG da superfície dos flocos da amostra.....	112
Ilustração 53: Imagens obtidas no FEG da superfície dos flocos da amostra.....	112
Ilustração 54: Imagens obtidas no FEG da superfície dos flocos da amostra.....	113

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Evolução cronológica do produto energético máximo (BH)	27
Gráfico 2: Curvas de desmagnetização	35
Gráfico 3: Perda de fluxo irreversível a temperatura de 80°C em função do tempo	38
Gráfico 4: Perda irreversível de fluxo devido à primeira hora de exposição	39
Gráfico 5: Relação entre a perda de fluxo medida devido à primeira hora de exposição	39
Gráfico 6: Declive de FL vs. Curva de Int_a como função da coercividade	40
Gráfico 7: $\chi'_{ir}/(1-N\chi'_{ver}/\mu_0)$ como função da coercividade a temperatura ambiente	41
Gráfico 8: Curvas de perdas magnéticas em função do tempo	42
Gráfico 9: Curva de histerese construída no MAV sem pulso	52
Gráfico 10: Curva de histerese construída no MAV sem pulso	53
Gráfico 11: Curva de histerese construída no MAV com pulso	54
Gráfico 12: Curva de histerese construída no MAV com pulso	54
Gráfico 13: Curva de histerese para a amostra 1 antiga de MQP-A não-envelhecida.	68
Gráfico 14: Curva de histerese para a amostra 2 antiga de MQP-A não-envelhecida.	68
Gráfico 15: Curva de histerese para a amostra 3 antiga de MQP-A não-envelhecida.	69
Gráfico 16: Curva de histerese para a amostra 1 antiga de MQP-A envelhecida	70
Gráfico 17: Curva de histerese para a amostra 2 antiga de MQP-A	70
Gráfico 18: Curva de histerese para a amostra 3 antiga de MQP-A envelhecida	71
Gráfico 19: Curvas na fase desmagnetizante de todas as amostras analisadas	72
Gráfico 20: Curva de histerese construída no MAV do LMM-IFUSP	79
Gráfico 21: Curva de histerese construída no MAV do LMM-IFUSP	80
Gráfico 22: Análise de difração de raios-x para a amostra de MQP-A não-envelhecida	97
Gráfico 23: Análise de difração de raios-x para a amostra de MQP-A envelhecida.	97
Gráfico 24: Análise de difração de raios-x para a amostra de MQP-B2 não-envelhecida.	98
Gráfico 25: Análise de difração de raios-x para a amostra de MQP-B2 envelhecida.	98
Gráfico 26: MQP-A envelhecido vs. Não-envelhecido.	99
Gráfico 27: MQP-B2 envelhecido vs. Não-envelhecido.	100
Gráfico 28: EDS da amostra de MQP-B2 não-envelhecida realizada no FEG	107
Gráfico 29: EDS da amostra de MQP-B2 não-envelhecida realizada no FEG	107
Gráfico 30: Amplificação das regiões indicativas da presença de O	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Relação das amostras utilizadas e dos campos aplicados [15].....	35
Tabela 2: Condições de envelhecimento da amostra de MQP-A.....	44
Tabela 3: Parâmetros utilizados no difratômetro de raios-x no experimento.....	50
Tabela 4: Valores de B_r e H_c apresentados pelas curvas de histerese.....	68
Tabela 5: Valores de B_r e H_c apresentados pelas curvas de histerese.....	70
Tabela 6: valores de massa utilizadas no envelhecimento das amostras.....	78
Tabela 7: Valores de B_r e H_c encontrados para as amostras.....	79
Tabela 8: Valores de B_r e H_c encontrados para as amostras.....	80
Tabela 9: Resultados do programa de análise de difração Match! 1.5c.....	102
Tabela 10: Resultados apresentados pelo programa de análise de difração Match! 1.5c....	103
Tabela 11: Resultados do programa de análise de difração Match! 1.5c.....	103
Tabela 12: Resultados apresentados pelo programa de análise de difração Match! 1.5c....	103
Tabela 13: Resultados do programa de análise de difração Match! 1.5c.....	104
Tabela 14: Resultados apresentados pelo programa de análise de difração Match! 1.5c....	104
Tabela 15: Resultados do programa de análise de difração Match! 1.5c.....	105
Tabela 16: Resultados apresentados pelo programa de análise de difração Match! 1.5c....	105

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. O magnetismo.....	15
1.2. Os dipolos magnéticos	15
1.3. A origem dos momentos magnéticos.....	156
1.4. A indução magnética	157
1.5. Os domínios magnéticos e o ferromagnetismo.....	1521
1.6. O ciclo ou curva de histerese.....	1522
1.7. Os ímãs permanentes de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	1524
1.8. Desenvolvimento do trabalho.....	1529
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	1530
2.1. O envelhecimento magnético.....	1530
2.1.1. A perda de fluxo de termo-curto.....	1536
2.1.2. A perda de fluxo de termo-longo.....	38
3. PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS.....	1543
3.1. Introdução.....	1543
3.2. 1ª Parte experimental: O MQP-A antigo	1544
3.2.1. O processo de envelhecimento térmico.....	1544
3.2.2. As medições no magnetômetro de amostra vibrante.....	15
3.2.3. O preparo das amostras	15
3.2.4. As análises de superfície no MEV	155
3.3. 2ª Parte experimental: Novas amostras de MQP-A e MQP-B2	1548
3.3.1. O processo de envelhecimento térmico.....	158
3.3.2. As medições no MAV.....	158
3.3.3. O preparo das amostras	159
3.3.4. As análises no MEV	159
3.3.4. Análises no difratômetro de Raios-x	159
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
4.1. Amostra antiga de MQP-A	50
4.1.1. Medidas realizadas no MAV	50
4.1.2. As análises efetuadas no MEV	53
4.1.2.1. Análise da amostra não-envelhecida.....	53
4.1.2.2. Análise da amostra envelhecida.....	57
4.2. Amostra de MQP-A antiga	65
4.2.1. Medidas realizadas no MAV	66
4.2.2. Análises efetuadas no MEV	70
4.2.2.1. Amostras envelhecidas.....	70
4.3. Novas amostras de MQP-A e MQP-B2	76
4.3.1. Análise no MAV ^(LMM-IFUSP)	77
4.3.2. Observação da microestrutura de superfície pelo MEV	79
4.3.2.1. Amostras de MQP-A.....	79
4.3.2.2. Amostras de MQP-B2.....	88
4.4. Análises no difratômetro de Raios-X.....	94
4.4.1. Interpretação dos dados	99
4.4.1.1. Análise do MQP-A	79
4.4.1.2. Análise do MQP-B2	79
4.5. Análises no FEG	106

5. CONCLUSÕES	112
REFERÊNCIAS	113
APÊNDICE A.....	115
APÊNDICE B.....	118

1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho se propõe a investigar as causas por trás da perda de fluxo magnético decorrente do envelhecimento térmico em ímãs de NdFeB. Esse estudo, de finalidade aplicativa tecnológica, visa minimizar essas perdas a partir da descoberta da relação entre as propriedades magnéticas e as mudanças possivelmente correlativas na microestrutura de superfície desses materiais.

1.1. O magnetismo [1]

O primeiro contato oficialmente registrado com o magnetismo foi numa região que, séculos antes de Cristo, possuía um material em grande abundância capaz de atrair ferro e que emprestou o nome ao naturalmente magnético Fe_3O_4 . O local se chamava Magnésia, no que hoje é conhecida a atual Turquia, e que assim deu o nome ao elemento referido de magnetita. Ainda assim, registros mostram que os chineses já utilizavam uma pedra-ímã chamada shao shi há quatro milênios atrás. A primeira investigação científica se deu com William Gilbert no século XVI, o que não resultou em postulados aplicáveis. Somente depois de três séculos é que o eletromagnetismo foi embasado nos experimentos de Hans Christian Oersted, onde se constatou a relação entre uma corrente elétrica e o campo magnético.

1.2. Os Dipolos Magnéticos [2]

Pode-se constatar a natureza oposta de forças magnéticas num mesmo corpo feito desse material quando dois desses são aproximados. Nota-se que há uma região de um dos materiais que se atrai por outra daquele e que, a mesma região do primeiro será repelida quando aproximada da região anteriormente oposta do outro. Àquela que se orienta pelo pólo norte da Terra é convencionado de pólo norte e sua extremidade oposta, o pólo sul.

Partículas carregadas eletricamente geram forças magnéticas a partir dos seus movimentos. Essas forças são mais bem comparadas a linhas de campo que

estabelecem uma rota de saída do pólo norte e entrada no pólo sul [3]. A ilustração abaixo apresenta o aspecto direcional dessas linhas [ilustração 1]:

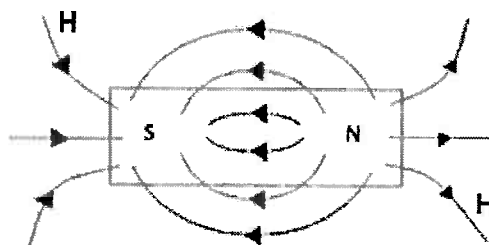


Ilustração 1: Caminho estabelecido pelo campo externo H num corpo com propriedades magnéticas [4].

Essa configuração diz respeito ao caminho estabelecido pelo campo externo que passa pelo material e que é representado, na literatura [1, 2, 4], pela letra H. Nota-se que no interior, o campo externo H mantém sua trajetória, indo de S para N.

1.3. A Origem dos Momentos Magnéticos

O fenômeno magnético que se observa macroscopicamente num material com essa propriedade é, na verdade, resultado de interações eletromagnéticas decorrentes em cada átomo em particular. Cada elétron presente num átomo produz campos individualmente pelo movimento de spin e, no movimento em torno do núcleo, produz um laço de corrente que origina, assim, um momento de dipolo magnético orbital, de spin, um momento angular de órbita e um momento angular de spin. Essa relação de interações, a partir do mecanismo conhecido como acoplamento spin-órbita, é o que confere o caráter magnético do átomo [5, 2]. Essa propriedade está fortemente ligada à chamada anisotropia magnetocristalina, que consiste da direção reticular cristalina de mais fácil magnetização. Sabido teórica e experimentalmente que o momento magnético devido ao spin e ao movimento na primeira órbita do átomo são exatamente o mesmo, uma vez relacionadas às grandezas quânticas, foi possível estabelecer uma relação que levou ao valor de $0,927 \times 10^{-20}$ erg/Oe, que é a magnitude do magnéton de Bohr [2]. Assim sendo, diante de um estímulo magnético

externo, cada átomo contribuirá com o produto da magnitude do magnéton de Bohr vezes o número desses magnétons, que dependerá de cada átomo em particular.

1.4. A indução magnética [4]

Quando um corpo de propriedades magnéticas é submetido à presença de um campo externo H , o que se tem é a indução de caráter igualmente magnético definida pela literatura [1, 2, 4] como B . A indução magnética é uma resposta característica de cada material magnético e sua correlação é definida por uma propriedade chamada permeabilidade magnética μ . A permeabilidade é relativa ao meio específico por onde H passa e B é medido. Em caráter dimensional, as linhas de campo que são reproduzidas pela indução magnética por unidade de área é o que define o fluxo magnético Φ ¹. Se for considerada como meio externo a condição de espaço livre (vácuo), a indução poderá ser relacionada de forma mais completa com todos os parâmetros que ela depende, a saber [equação 1]:

$$B = \mu_0.(H + M) \quad [\text{Eq. 1}]$$

Onde μ_0 é a permeabilidade no espaço livre, H o campo externo e M é uma propriedade intrínseca do material e consiste no momento magnético total por unidade de volume. Esse momento magnético, definido pela letra m , consiste da contribuição magnética de cada átomo do elemento considerado ou, em termos mais práticos, da contribuição magnética responsiva de cada domínio magnético, entidade que será discutida no próximo tópico. É comum ainda se representar o produto $\mu_0 \times M$ pela letra J , conhecido como polarização magnética ou intensidade de magnetização.

Quanto ao comportamento das linhas de campo magnético produzidas pela indução no material, o aspecto no âmbito exterior é o mesmo daquele apresentado pelo campo externo H ; todavia, é no seu interior que a direção se distingue. A ilustração a seguir [ilustração 2] vislumbra o aspecto direcional dessas linhas:

¹ A unidade da indução é em Wb/m^2 , o que equivale a 1 Tesla no SI; muitas vezes é representado em Gauss (G) pelo cgs. O campo externo H tem unidade de A/m no SI ou em Oe pelo sistema cgs.

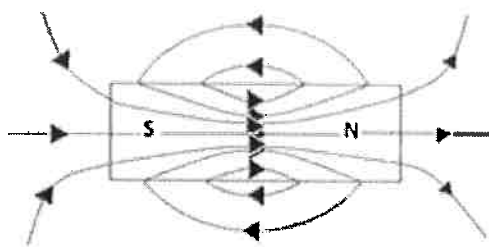


Ilustração 2: Caminho estabelecido pela indução num corpo com propriedades magnéticas [4].

Segundo Fiorillo [6], supõe-se que a magnetização é uniforme. A indução tem caráter solenoidal, ou seja, é normal e constante em ambos os lados da superfície, indo de um pólo para outro. Sendo solenoidal conclui-se que $\text{div}B=0$. Para isso, H satisfará a condição de $\text{Rot}H=0$. Dessa forma, H poderá ser representado como gradiente de função potencial escalar. Conclui-se assim que o modelo se apresenta como cargas de mesma densidade presentes igualmente com sinais opostos em ambas as extremidades.

Corpos magnéticos de mesmo volume, mas de diferentes formas apresentam diferentes taxas de campo necessárias para se magnetizar. Magnetizar um corpo pela sua extensão maior implica menor campo externo H , como pode ser observado pela ilustração abaixo:

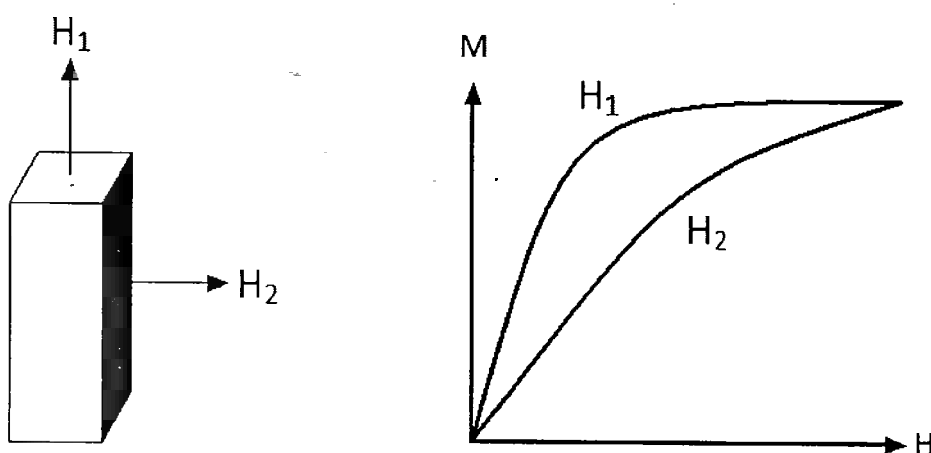


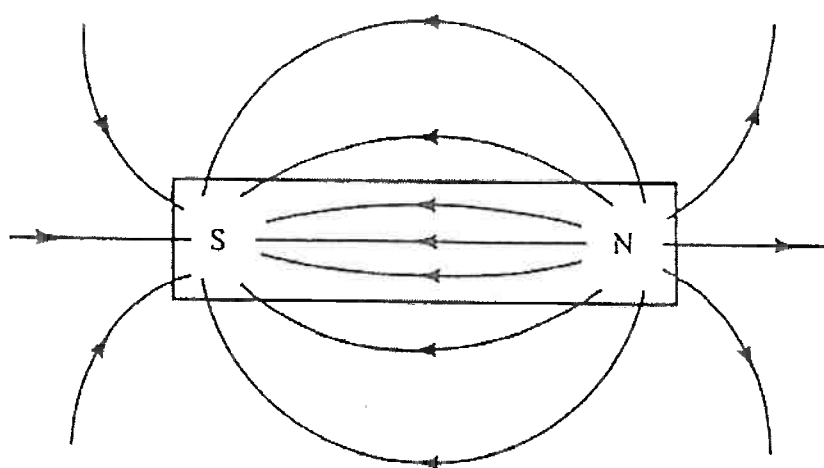
Ilustração 3: Direções de campo e suas correlações gráficas quanto à intensidade de magnetização [1].

Da mesma forma, quando um toróide tem sua relação B-H medida num ciclo histerético (tópico que será detalhado mais adiante) comparativamente a um toróide com um espaçamento ou “gap” na sua continuidade, um alongamento na curva é constatado nesse último caso, o que se deduz que um maior campo H é necessário para se atingir a mesma magnetização do toróide sem descontinuidade. O que ocorre – tanto para este exemplo como para o anterior da barra – é que dependendo da forma e da relação de proporção da amostra, o caminho fechado de menor energia por parte do campo dipolo é através da amostra, ou seja, perpassará na extensão fechada, tendo nas suas extremidades um pólo norte e um pólo sul, aonde a corrente se conduzirá daquele para este pólo. Na medida em que este campo passa através da amostra, ele se opõe à magnetização que criou o pólo de superfície em primeiro lugar. A força dipolo magnética por unidade de área σ é dada pela componente de magnetização normal à superfície e equivale a [eq. 1]:

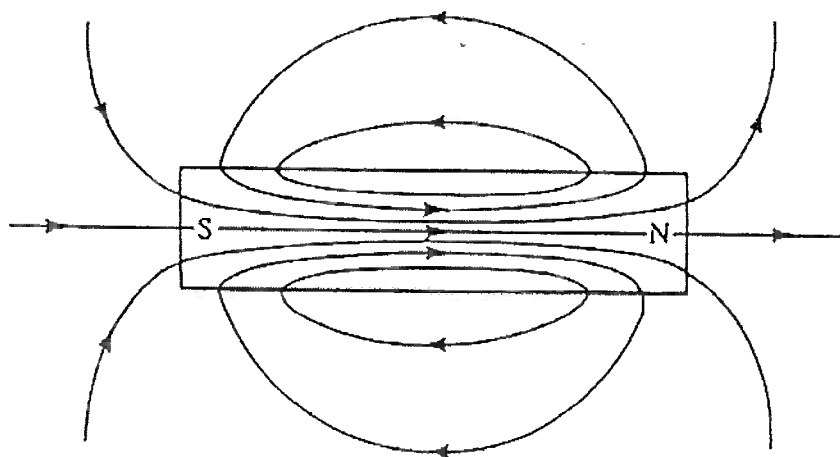
$$\sigma = M \cdot n, \quad [\text{Eq. 2}]$$

Onde n é o vetor normal de superfície. O campo dos pólos de superfície que passam através do interior da amostra é chamado de campo desmagnetizante.

A ilustração seguinte esboça de que maneira a conjugação de fluxos de campo no interior do material dão origem ao campo desmagnetizante [ilustração 4]:



(a)



(b)

Ilustração 4: (a) Campo magnético H dentro e fora do corpo magnético, (b) indução magnética B dentro e fora do corpo magnético. Nota-se em particular que o campo magnético e as linhas de indução são idênticos fora do material, mas no interior bem diferentes (na verdade em direções opostas) [4].

Na ciência do magnetismo, costuma-se utilizar outra propriedade chamada de susceptibilidade magnética. Sua relação com a permeabilidade pode ser definida da seguinte maneira:

$$\chi_m = \mu/\mu_0 - 1 \quad [\text{Eq. 3}]$$

Onde μ é a permeabilidade do meio, e μ_0 é a permeabilidade referente ao vácuo. Nos materiais ferromagnéticos a susceptibilidade é extremamente elevada podendo chegar a 10^6 .

1.6. O ciclo ou curva de histerese [1, 2, 4]

A curva de histerese consiste na representação gráfica do comportamento magnético de um material diante de um ciclo de magnetização-desmagnetização que esse sofre. A relação que se estabelece é entre o campo externo efetuada H e a resposta do material B ou mesmo M . A ilustração 5 apresenta um modelo da curva.

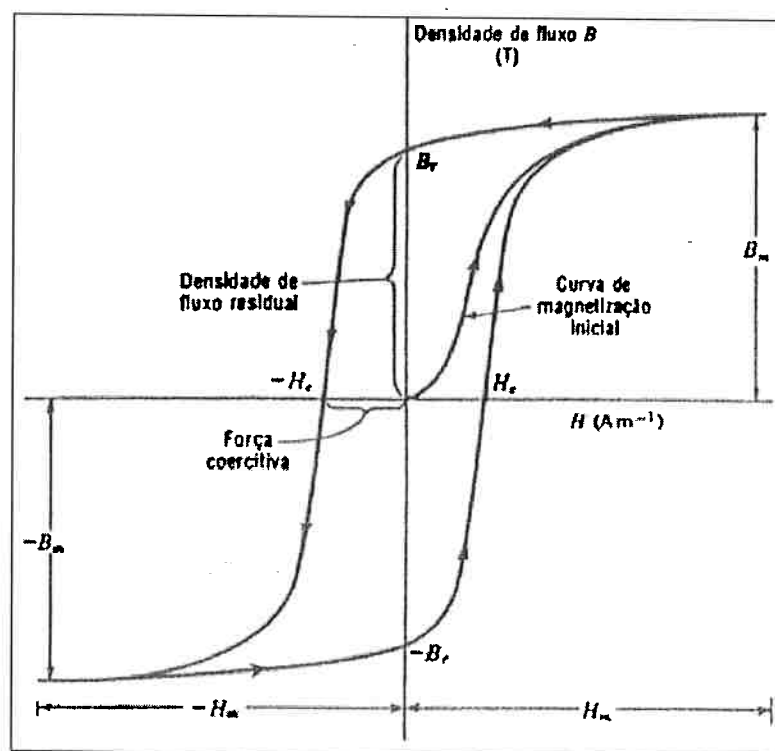


Ilustração 5: Modelo de uma típica curva de histerese [12].

No início da magnetização, a curva atinge seu máximo na saturação ou simplesmente no ponto de máximo (H , B). Esse máximo, chamado de magnetização de saturação, consiste da situação onde todos os domínios se encontram orientados no sentido do campo H . Quando o campo H é decrescido, também decresce o campo interno ou a densidade de fluxo magnético B . Todavia, isso não ocorre da mesma maneira que na magnetização inicial. Devido ao crescimento dos domínios magnéticos e do processo pelo qual eles se rotacionam na volta diferentemente à ida (resistência), ocorrerá uma discrepância na relação (H , B) em relação à situação inicial. Assim, quando H for zero, ter-se-á um campo interno residual que é chamado de remanência (no gráfico, o B_r). Para que se consiga, a partir daí, conduzir esse campo interno residual ao seu valor nulo, é preciso imputar um campo H negativo de magnitude H_c que é chamado de coercividade. Esse H_c é a coercividade para todo o ciclo histerético. Quando se trata do ciclo de saturação, ou seja, aquele em que o máximo representa a magnetização de saturação (M_s) e conseqüentemente a densidade de fluxo magnético ou indução magnética de saturação (B_s), a coercividade presente é a chamada coercividade intrínseca e é representada por H_{ci} . A coercividade real ou simplesmente coercividade (H_c) resulta da contribuição do campo desmagnetizante. A perda de energia magnética é manifestada na forma de calor, aumentando a temperatura nesse processo.

É a partir da análise das curvas de histereses que se podem constatar inúmeras propriedades magnéticas num material. Além da magnetização de saturação, da coercividade e da remanência já mencionadas, é possível aproximar, pela curva de magnetização inicial ou virgem (a primeira elevação até a saturação), o tipo de rotacionamento que os domínios efetuam naquele material. Ainda, fenômenos como recuperação ("magnetic recoil") e perdas também são passíveis de observação.

Materiais que apresentem elevada permeabilidade inicial, baixas perdas e baixa coercividade, são chamados de materiais magneticamente moles. São facilmente magnetizáveis e desmagnetizáveis e por isso, costumam ser utilizados em sistemas com alternância de alta frequência como, por exemplo, núcleo de transformadores. Já os materiais de alta remanência e coercividade, altas perdas e baixa permeabilidade inicial são os chamados materiais magneticamente duros. Possuem uma dificuldade bem maior de serem magnetizados e desmagnetizados do que os

moles. Esse comportamento é função da mobilidade das paredes de domínio, que por sua vez, depende do tamanho, da forma e orientação dos cristalitos ou grãos, bem como da natureza e distribuição de segunda fase. Por essas características, são empregados no uso alto-falantes, furadeiras, motores, gravadores de áudio e vídeo, relógios e dispositivos automotivos, como sensores e bombas de combustível. São dessa natureza o material que compõe os chamados ímãs permanentes (devido a sua condição de magnetização ou imantação permanente).

Assim sendo, a remanência é uma propriedade intrinsecamente ligada à natureza magnética de um material; como está intimamente ligada à capacidade de induzir campo no seu interior, é sabido assim, basicamente que:

$$\text{Campo de saturação ou magnetização} = f(\text{composição})$$

$$\text{Remanência} = f(\text{composição})$$

Já a coercividade é depende também da quantidade e intensidade de obstrutores para o rotacionamento dos domínios, considerando-se então que:

$$\text{Susceptibilidade e coercividade} = f(\text{composição; variáveis estruturais})^2$$

1.7. Os ímãs permanentes de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [8, 9, 10, 11, 13]

Os ímãs de SmCo representaram grande êxito na tecnologia de materiais magnéticos. Todavia, isso gerou uma preocupação com o custo desse material. Uma vez que o ferro é um metal de transição muito mais barato do que o Co e o neodímio um elemento de terra-rara bem mais abundante do que o samário. Vários elementos de terras-raras foram combinados com ferro, mas nenhum deles, entre os 10 anos que sucederam o SmCo, apresentaram potencial em temperaturas um pouco mais elevadas. O ponto-chave foi a adição do boro, que produzia um composto ternário com forte anisotropia magnetocristalina uniaxial, além de melhorar consideravelmente sua capacidade de trabalho a temperaturas mais elevadas. A

² Quanto maior a facilidade de rotação dos domínios magnéticos, menor a coercividade. Defeitos obstruem a movimentação das paredes e assim aumentam a coercividade; é por isso que materiais magneticamente moles não podem ter defeitos [2].

fase que gerou a melhor combinação de propriedades magnéticas e térmicas foi a $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Ainda assim sua temperatura de Curie é seu ponto fraco, estando por volta dos 373 K.

O gráfico abaixo mostra a evolução dos materiais magnéticos ao longo dos anos no que diz respeito aos seus produtos magnéticos ($B \cdot H$ em $\text{MG} \cdot \text{Oe}$):

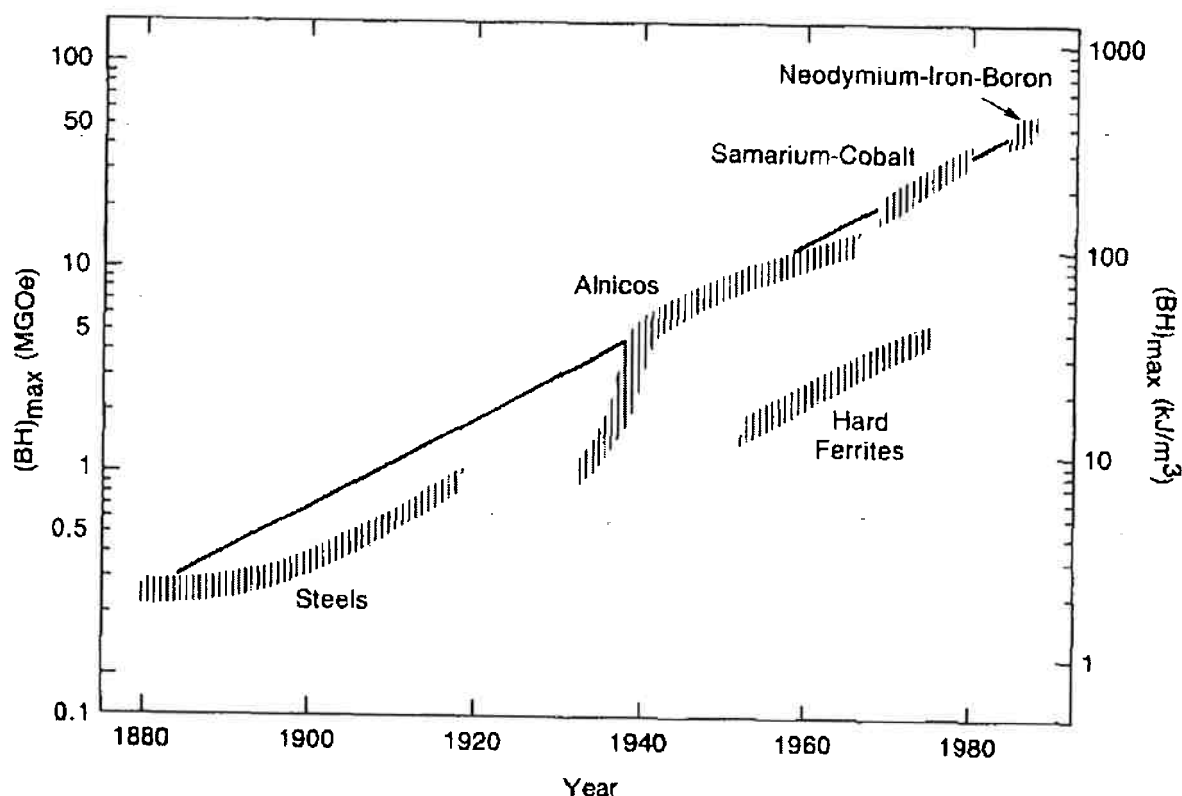


Gráfico 1: Evolução cronológica do produto energético máximo (BH) realizado em diversos ímãs permanentes [2].

Existem três rotas de fabricação difundidas hoje para esse material. Uma delas é a sinterização. Primeiramente é formado um ímã anisotrópico³ por compactação com um campo orientado. Em seguida, esse conjunto é sinterizado. Isso produz um ímã com característica de inversão de magnetização por nucleação. Nesse mecanismo, os grãos possuem certo número de defeitos que são capazes de nuclear paredes de domínio. Para isso, o campo desmagnetizante precisar ser consideravelmente grande em relação à magnetização de saturação M_s ou mesmo ainda da energia

³ Diferentes direções cristalográficas respondem com diferentes propriedades [2].

anisotrópica. Nessa situação, os contornos de grão são compostos de desvios em relação à fase inicial de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, o que fornece fixação das paredes de domínio. Isso porque em ímãs onde o mecanismo de nucleação é predominante, o aprisionamento das paredes de domínio se faz necessário a fim de impedir a propagação da inversão de magnetização de um grão para outro, já que isso poderia causar um efeito em cadeia e acarretar numa inversão precipitada da magnetização de todo o ímã. Um dos problemas dessa rota de fabricação para o Nd-Fe-B é a alta sensibilidade do pó frente à oxidação nos contornos de grão, o que limita seriamente a dimensão das partículas e a conseqüente trabalhabilidade, o que os torna impraticáveis ao uso de ímãs aglomerados.

Outra rota conhecida é o resfriamento rápido. Essa rota faz uso de um processo conhecido como melt-spinning. O melt-spinning faz uso de uma roda giratória muitas vezes resfriada feita de algum material capaz de dissipar calor rapidamente. Um cadinho contendo a mistura em pó desce até a roda e despeja o material fundido sobre a roda. O resultado é uma fita que foi temperada numa taxa de resfriamento muito elevada, o que gera grãos muito pequenos numa estrutura extremamente refinada. Esse é o material que serve de base de produção para toda a indústria de ímãs aglomerados isotrópicos de neodímio. A vantagem desse processo é o de poder controlar as condições e têmpera do material, o que também causa alteração nas propriedades microestruturais e magnéticas. Propriedades magnéticas melhoradas aqui consistem de grãos refinados na forma poliédrica de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ numa média de tamanho de 30 nm de diâmetro completamente cercado por uma fina camada de 2 nm de fase eutética de $\text{Nd}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}$. Como os grãos são randomicamente orientados, as propriedades magnéticas correspondentes são necessariamente isotrópicas. O que se faz para produzir essas boas propriedades é temperar o material a uma taxa ligeiramente maior do que se faz no material derretido e depois recozer. Depois, a fita temperada é moída em um fino pó antes de ser compactada (90% dos casos são por moldagem por compactação). Outra característica deste processo é a alta solubilização dos elementos. A figura abaixo ilustra o mecanismo:

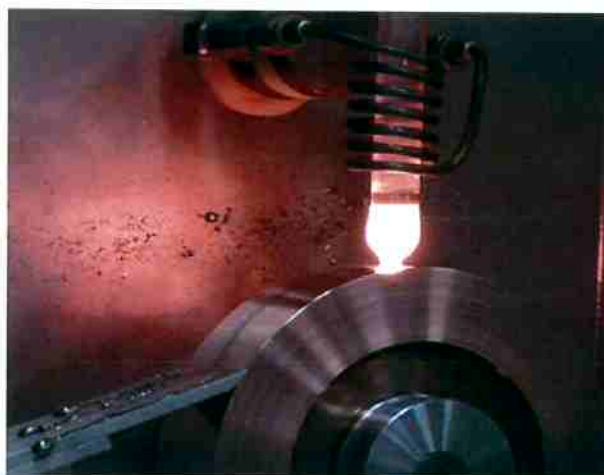


Ilustração 6: O processo Melt-Spinning [7].

Outro meio é por injection moulding. Como nesse caso demanda-se mais resina, $(BH)_{\max}$ é menor. As vantagens desse tipo de ímã, que apesar de possuírem uma menor remanência e produto energético, é o de dispensar a necessidade de alinhamento de campo, já que o pó é isotrópico, o que acarreta em menores custos de maquinário para tal. O fato de que este processo não torna as partículas magnetizadas, ocorre menor contaminação por parte de outras partículas. Além do que, esse material pode ser magnetizado em qualquer direção.

Outro método empregado é o HDDR. Sua principal é a alta energização. O método de fabricação desses ímãs é feito pela absorção e subsequente dessorção do gás hidrogênio a elevadas temperaturas. Este tratamento de hidrogenação desproporciona os grãos grosseiros de $Nd_2Fe_{14}B$ no material precursor do lingote numa mistura de Fe, Fe_3B e NdH_2 . Além da dessorção do hidrogênio, essas fases recombina numa microestrutura de grãos fina de $Nd_2Fe_{14}B$ o que confere propriedades similares ao processo de rápida solidificação. Com a inserção de elementos de liga como Ga e Zr, obtém um pó altamente anisotrópico. São ímãs com elevados valores de $(BH)_{\max}$. Uma desvantagem observada nesses ímãs é perda irreversível relativamente alta o que limita sua temperatura de operação a não mais do que $100^{\circ}C$.

A simetria do reticulado no $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ é tetragonal. Cada célula unitária contém 68 átomos. Existem seis espaços cristalograficamente distintos para o ferro, dois para o neodímio e um para o boro. Cada célula do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ consiste de oito camadas de estrutura perpendicular repetidas no eixo c. A próxima imagem ilustra a configuração reticular do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, além das projeções de cada camada:

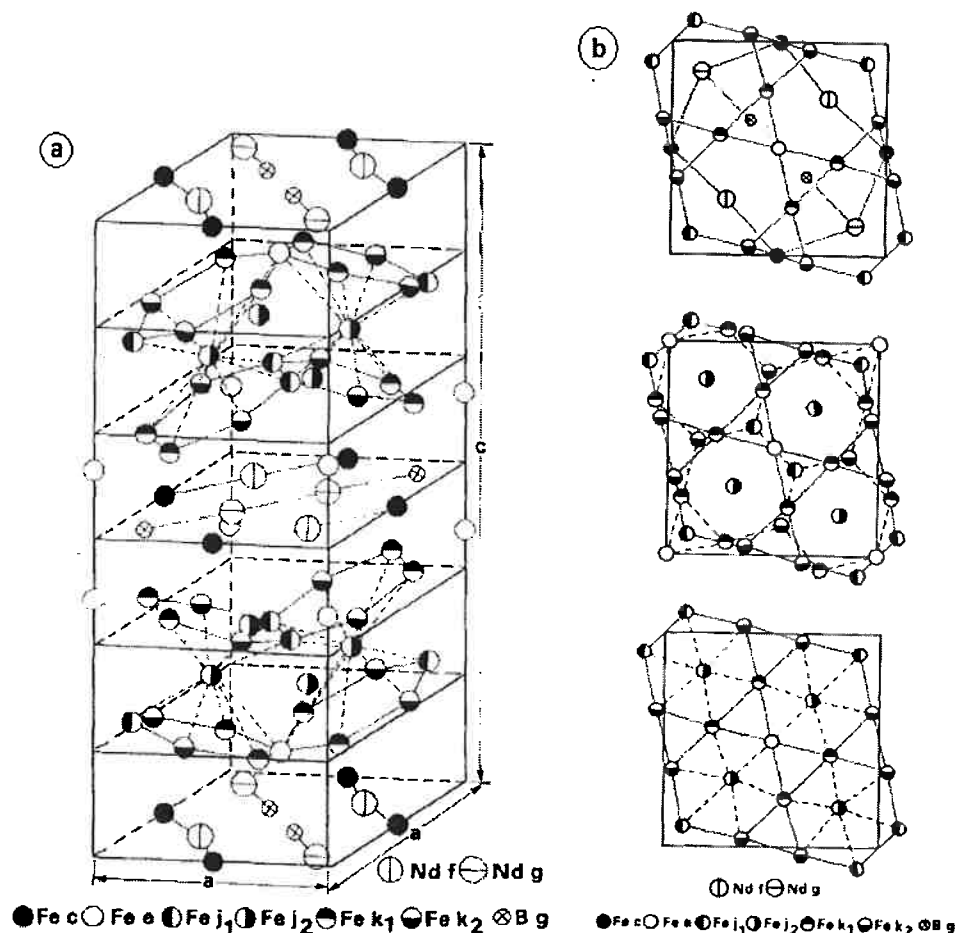


Ilustração 7: (a) Célula unitária tetragonal do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. A relação c/a está aqui exageradamente representada a fim de enfatizar as irregularidades das redes hexagonais de ferro. (b) Projeção basal dos planos contendo as camadas de ferro [8].

A principal composição no interior dos grãos de caráter magnético é a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, enquanto que a fase de desenvolve a função de ancoradouro ou “pinning” é rica em Nd. A corrosão nesses materiais percorre seletivamente a superfície através dessas fases ricas em Nd nos contornos. O óxido geralmente observado é o Nd_2O_3 .

1.8. Desenvolvimento do trabalho

A partir da medição das propriedades magnéticas das amostras antes e depois de um envelhecimento térmico apropriado, ou seja, capaz de evidenciar claramente a perda de fluxo magnético, essas são submetidas à observação das suas microestruturas de superfície a fim de encontrar evidências que comprovem a correlação entre a mudança causada pelo envelhecimento sobre a superfície e a conseguinte perda de fluxo ou envelhecimento magnético.

O trabalho assim realiza:

- Análise e experimentação das teorias que já foram levantadas sobre o assunto até agora;
- Descreve o método experimental que foi seguido na condução do trabalho quanto à obtenção dos ciclos histeréticos e da metodologia de microanálise e das técnicas de caracterização escolhidas;
- Estrutura as discussões e conclusões de acordo com as referências teóricas e especialmente diante dos resultados que foram obtidos na prática experimental;
- Finalmente desenvolve, a partir do contexto geral concluído, sugestões de desenvolvimento sobre o tema.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica está apresentada da seguinte maneira: primeiramente é introduzida as proposições acerca do envelhecimento magnético que foram até então formuladas e suas implicações.

Em seguida, é apresentada a teoria individualmente proposta e reformulada por este trabalho.

2.1. O envelhecimento magnético

A literatura desenvolvida até hoje sobre o tema é restrita. O que se formulou sobre as causas da perda de fluxo magnético em ímãs permanentes de Nd-Fe-B tem se apoiado em basicamente duas evidências: 1) que existe uma relação direta entre o envelhecimento térmico e o magnético, e que isso pode ser afetado com a variação dos parâmetros tempo e temperatura e que 2) a evidência mais aceita até então é a de que a causa seria a oxidação ativa pelo envelhecimento térmico da fase magnética em contato com a atmosfera.

De acordo com as observações de Brown et al. [10], a perda de fluxo pode ser dividida em duas componentes:

- Relaxação de spin;
- Corrosão/Oxidação.

Os autores seguem explanando que o primeiro componente tende a ocorrer quando o ímã é inicialmente exposto a temperaturas elevadas, enquanto o segundo geralmente ocorre a partir dessa exposição, conforme o tempo vai passando. A sugestão que se faz é reduzir o tamanho de grãos, uniformizar sua estrutura e minimizar a quantidade de material magnético mole e presença de segunda fase.

Os princípios expostos por esses autores possui consistência no que diz respeito às observações experimentais. De fato, a prática mostra que realmente existe duas componente ao longo do envelhecimento térmico que gera, em primeira mão, uma

queda de fluxo magnético de pronto. Sucessivamente, a queda de fluxo passa por um aumento gradativo, como observaram os autores.

A fragilidade das observações apresentadas se embasa na sustentação da causa atribuída à primeira fase do envelhecimento. A idéia de relaxação de spin, como deixa entender os próprios autores, é teoricamente especulativa e não corrobora, a princípio, com nenhuma comprovação experimental/empírica. Todavia, os resultados experimentais foram de valia para fortalecer os parâmetros comportamentais do fenômeno até então estudados. A fabricante e detentora de patentes na área de ímãs permanentes de Nd-Fe-B Magnequench, disponibiliza catálogos com o aspecto desses comportamentos termomagnéticos. Abaixo, tem-se a relação envelhecimento vs. Temperatura/tempo para as duas amostras que serviram de estudo nesse trabalho:

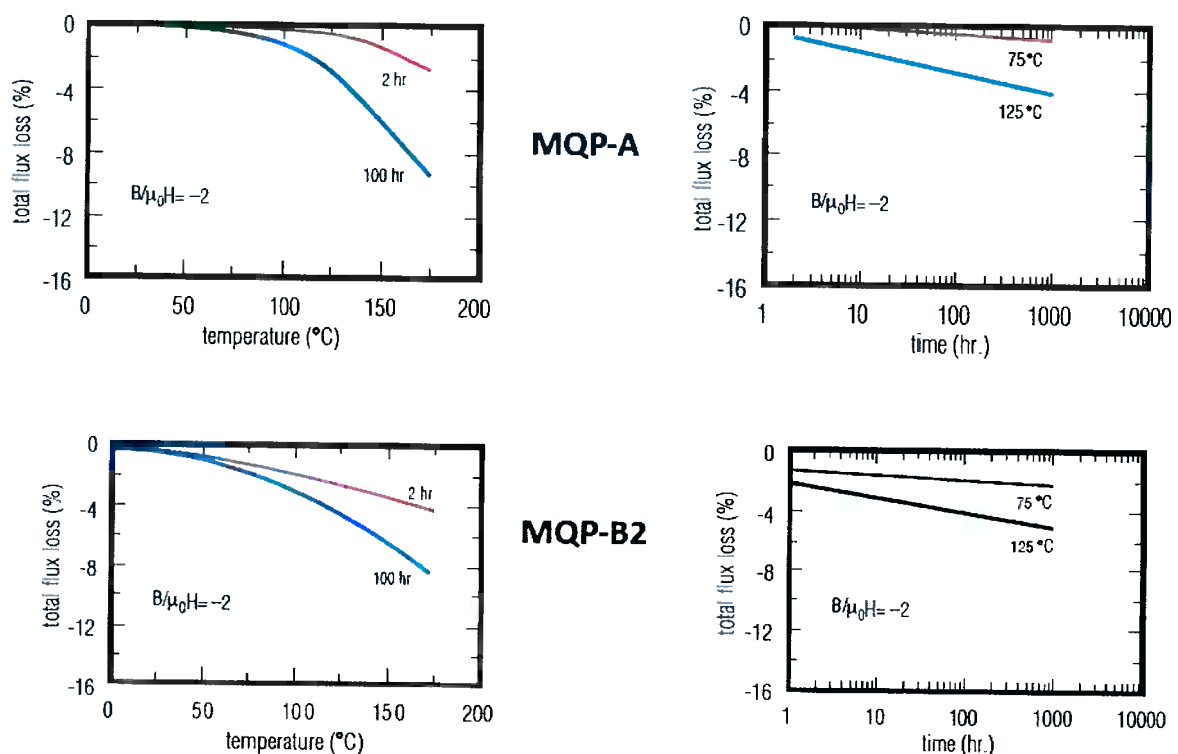


Ilustração 8: Diagramas fornecidos pela Magnequench sobre a relação entre perda de fluxo vs. temperatura/tempo para os materiais MQP-A e MQP-B2.

Como se observa pela própria referência do fabricante, há uma relação mais abrupta e outra mais linear para a temperatura e o tempo respectivamente.

Kanai et al. [15], em pesquisa para a companhia Matsushita, desenvolveu na Faculdade de Engenharia da Universidade de Nagasaki, e complementarmente mais tarde, Fukunaga et al. [16] Nessa mesma universidade, um estudo detalhado do assunto.

Utilizando cinco amostras na forma de cilindros aglomerados de material do tipo MQP-B, também de composição baseada no $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, submeteram as amostras a um pulso de 6 MA/m a fim de auxiliar a saturação nas medidas magnéticas. Primeiramente, efetuou-se um envelhecimento de uma hora a 80° C. Alguns ímãs foram então remagnetizados e submetidos agora a um envelhecimento de 300 horas. O mesmo procedimento foi repetido, todavia para a temperatura de 120° C.

O que se observou foi o seguinte: foi constatada de perda de fluxo nas duas faixas de envelhecimento, a primeira mostrou uma queda mais acentuada, enquanto na segunda fase, a queda se mostrou mais linearizada, o que corroborou com os experimentos de Brown et al. [10] e com as referências da Magnequench. A segunda situação de envelhecimento – agora com 120° C – mostrou a mesma relação, porém em proporções também mais expressivas.

O tratamento analítico que foi dado teve a seguinte condução: a mudança de fluxo devido a exposição de uma temperatura elevada foi medida na temperatura de trabalho (T_{RT}), e a perda de fluxo irreversível FL foi calculada de acordo com a diferença de fluxos antes e depois da exposição conforme a seguinte equação:

$$FL = (\Phi_0 - \Phi_1)/\Phi_0 \quad [\text{Eq. 4}]$$

Onde Φ_0 e Φ_1 são os valores de fluxo antes e depois da exposição. A fim de discutir a FL observada, foi considerada duas origens para ela. Uma delas é a diminuição de H_c a elevadas temperaturas; quando um ímã é exposto a uma temperatura elevada (T_{EX}), H_c diminui em magnitude e a reversão de magnetização ocorre numa parte do ímã, como mostrado em seqüência na figura abaixo, de a para b:

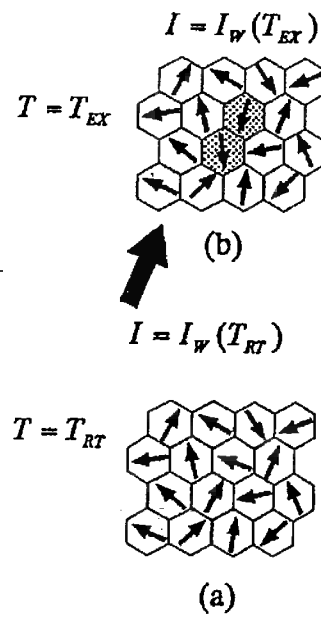


Ilustração 9: Modelo do comportamento de inversão de magnetização dos domínios na exposição primária de temperatura [15].

Ademais, a magnetização do ímã diminui de $I_W(T_{RT})$ para $I_W(T_{EX})$, onde $I_W(T)$ é a magnetização no ponto de operação na temperatura T , como mostrado na figura abaixo:

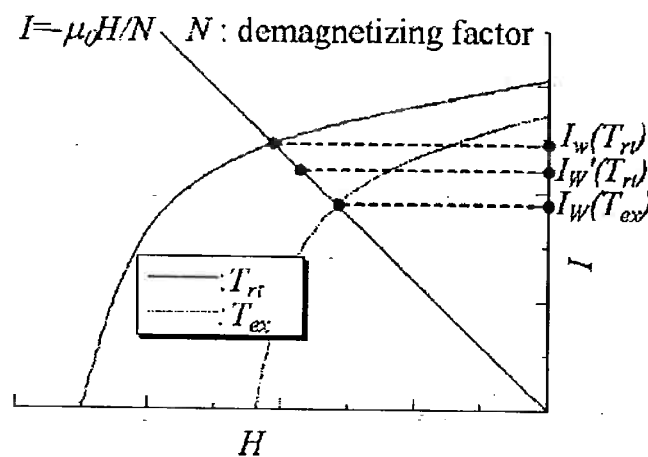


Gráfico 2: Curvas de desmagnetização e definição de $I_W(T_{RT})$, $I'_W(T_{RT})$ e $I_W(T_{EX})$. $I'_W(T_{RT})$ é a magnetização a temperatura de serviço após exposição a T_{EX} [16].

Quando a temperatura diminui para T_{RT} de novo, a magnetização aumenta para $I_w(T_{EX})/[1-\alpha(T_{EX} - T_{RT})]$, onde α é o coeficiente de temperatura reversível do fluxo aberto. Este valor para a magnetização é, entretanto, menor do que $I_w(T_{RT})$, porque a magnetização que reverte em T_{EX} não retorna para a direção original como mostrado na figura abaixo (item c da ilustração 10):

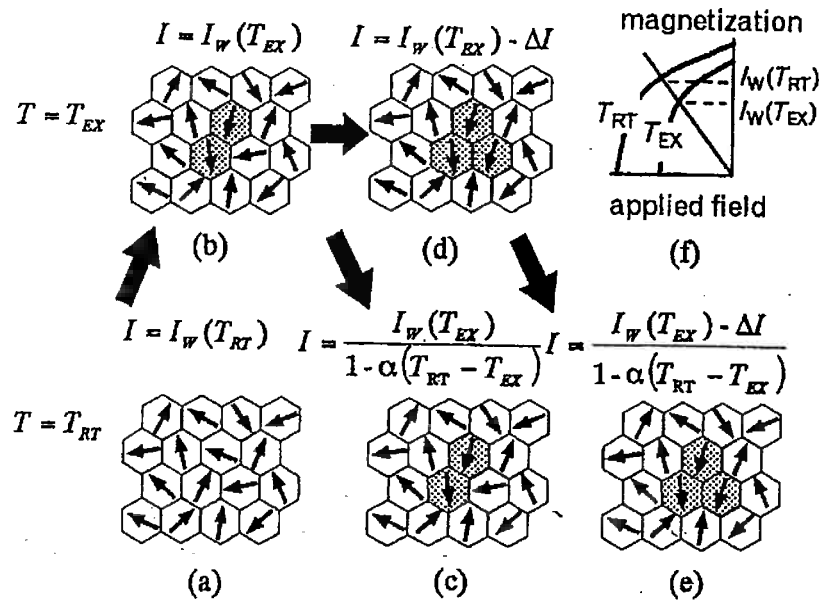


Ilustração 10: Representação esquemática da perda de fluxo devido a exposição a temperatura elevada. A parte clara indica que a magnetização é reversível na região correspondente [15].

A perda de fluxo devido a essa origem ocorre quando o ímã é exposto a T_{EX} pela primeira vez e não depende do tempo de exposição t_a . Esta perda de fluxo foi nomeada como perda de fluxo inicial, FL_{int} . Ela pode ser calculada por:

$$FL_{int} = 1 - \{I_w(T_{EX})/[I_w(T_{RT})[1-\alpha(T_{EX} - T_{RT})]]\} \quad [Eq. 5]$$

A outra origem é o aftereffect magnético à T_{EX} , essa perda de fluxo originada pelo aftereffect magnético foi definida como perda de fluxo de longo-termo, FL_{lon} . Como mostrado na ilustração 10 no item d e e, FL_{lon} é dado por:

$$I_w(T_{RT}).FL_{lon} = \Delta I/[1-\alpha(T_{EX} - T_{RT})] \quad Eq. 6$$

Onde ΔI é a diminuição aparente na magnetização devido ao aftereffect à T_{EX} . ΔI é dado por:

$$\Delta I = S_v \cdot \chi'_{irr} (Int_a - Int_0) / (1 - N \chi'_{ver} / \mu_0) \quad [Eq. 7]$$

onde S_v e N são as constantes de aftereffect magnético e o fator desmagnetizante, respectivamente. Seguidamente, χ'_{irr} e χ'_{rev} são as susceptibilidades irreversível e reversível, e a aspa indica que esses valores são aparentemente afetados pelo efeito desmagnetizante. A partir das duas últimas equações obtêm-se:

$$dFL_{lon}/d(Int_a) = S_v \chi'_{irr} / \{I_w(T_{RT})(1 - N \chi'_{ver} / \mu_0)[1 - \alpha(T_{EX} - T_{RT})]\} \quad [Eq. 8]$$

Na parte experimental deste estudo, cinco ímãs cilíndricos resinados de 5 mm de diâmetro e 4,1 mm de altura, foram preparados a partir de $(Nd, Dy)_x(Fe, Co)_{bal}Ga_yB_{19}Cr_z$ de compósito em pó. Um ímã resinado RQ#1 também foi preparado a partir de pó MQP-B, que é o convencional pó de Nd-Fe-B rapidamente temperado. As curvas de desmagnetização dos ímãs preparados foram medidas com um magnetômetro de amostra vibrante, e a correção do efeito desmagnetizante foi levada em conta nas medições das curvas. Os valores determinados de remanência e coercividade estão listados na tabela abaixo:

Magnet	Nanocomposite					RQ Nd-Fe-B
No.	NC#1	NC#2	NC#3	NC#4	NC#5	RQ#1
H_C (kA/m)	247	290	338	427	539	758
I_r (T)	0.86	0.76	0.76	0.65	0.58	0.68

Tabela 1: Relação das amostras utilizadas e dos campos aplicados [15].

A susceptibilidade irreversível aparente foi determinada pela subtração de χ'_{rev} da susceptibilidade total.

Um ímã preparado foi magnetizado através de um campo de pulso de 6,4 MA/m e a FL devido a exposição à elevada temperatura foi medida pelo método de extração-de-amostra como função do tempo exposto, t_a . Após exposição de 300 horas, todos os ímãs foram remagnetizados e a perda de fluxo permanente foi computada.

Os resultados e conclusões desse estudo foram os seguintes: O gráfico abaixo mostra variações típicas de FL a 80° C. Exposição durante uma hora causou significativa FL e a sucessiva exposição diminuiu o fluxo linearmente com o logaritmo de t_a . A remagnetização após 300 horas de exposição recuperou o fluxo para quase o mesmo valor antes das exposições. Ademais, a perda de fluxo observada é preferencialmente a perda de fluxo irreversível, mais do que a perda de fluxo permanente.

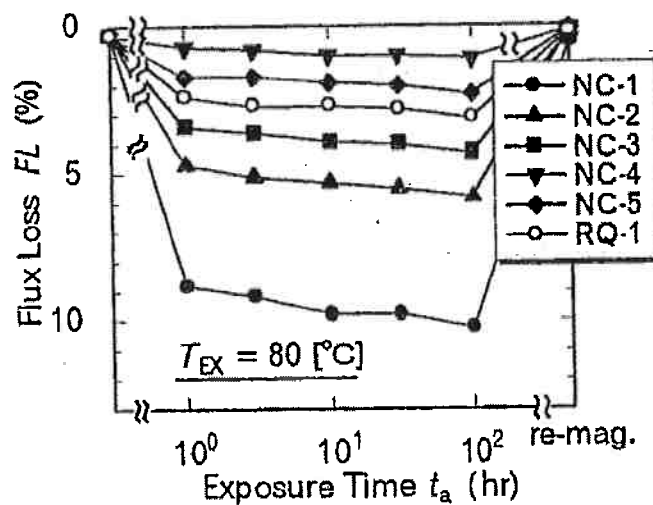


Gráfico 3: Perda de fluxo irreversível a temperatura de 80°C em função do tempo [15].

2.1.1.A perda de fluxo de termo-curto

No gráfico abaixo, plotou-se a perda de fluxo devido à exposição de uma hora, FL(1), como função da coercividade na temperatura de operação, $H_c(T_{RT})$. FL(1) no ímã de nanocompósitos diminui com o aumento de $H_c(T_{RT})$ e os valores de FL(1) nos ímãs de número 4 e 5 são menores do que no RQ#1, a despeito de seus pequenos valores de $H_c(T_{RT})$:

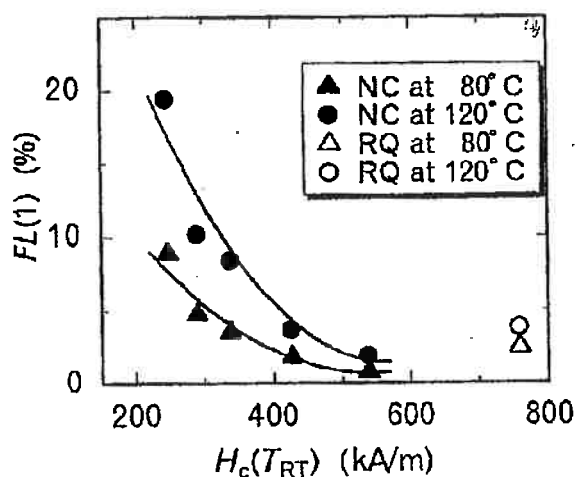


Gráfico 4: Perda irreversível de fluxo devido à primeira hora de exposição, $FL(1)$, como função da coercividade a temperatura de trabalho [15].

A fim de se estudar as origens dos pequenos valores de $FL(1)$ nos ímãs NC#4 e 5, calculou-se os FL_{int} e plotou-se a relação de valores entre $FL(1)$ e FL_{int} no gráfico abaixo:

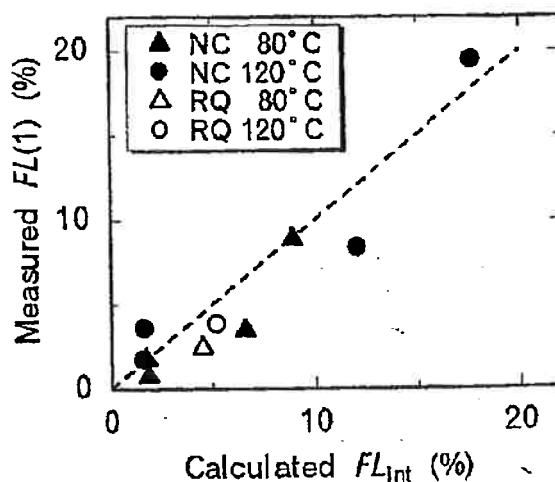


Gráfico 5: Relação entre a perda de fluxo medida devido à primeira hora de exposição e a perda de fluxo inicial calculada da equação 5 [15].

Como pode ser claramente observado, os valores de $FL(1)$ concordam fortemente com aqueles de FL_{int} , o que sugere que a diminuição em H_c a elevadas temperaturas são os principais responsáveis por $FL(1)$.

2.1.2.A perda de fluxo termo-longo

A inclinação de FL vs. $\ln(t_a)$, $dFL/d(\ln t_a)$, foi determinada a partir de resultados experimentais a fim de registrar a perda de fluxo de longo-termo e está plotada como função de $H_c(T_{RT})$ no gráfico abaixo:

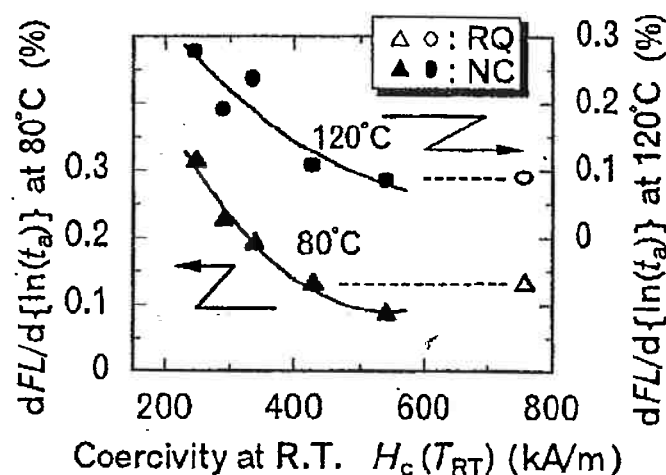


Gráfico 6: Declive de FL vs. Curva de $\ln t_a$ como função da coercividade a temperatura de trabalho [15].

$dFL/d(\ln t_a)$ dos ímãs de nanocompósitos diminui com o aumento de $H_c(T_{RT})$; os valores de $dFL/d(\ln t_a)$ em NC#4 e 5 e os valores de $dFL/d(\ln t_a)$ em 5 a 80° C são menores do que os de RQ#1 a correspondente temperatura, a despeito dos seus pequenos valores de $H_c(T_{RT})$. Extrapolando a curva de FL vs. $\ln t_a$, a perda de fluxo de longo-termo durante 10 anos no NC#5 é esperadamente menos de 1% a 120° C. Como a inclinação de FL vs. $\ln t_a$ é esperada correlacionar fortemente a relação $\chi'_{irr}/(1-N\chi'_{ver}/\mu_0)$ e/ou S_v como indicado na equação 8, plotou-se $\chi'_{irr}/(1-N\chi'_{ver}/\mu_0)$ como função de $H_c(T_{RT})$, apresentada no gráfico abaixo:

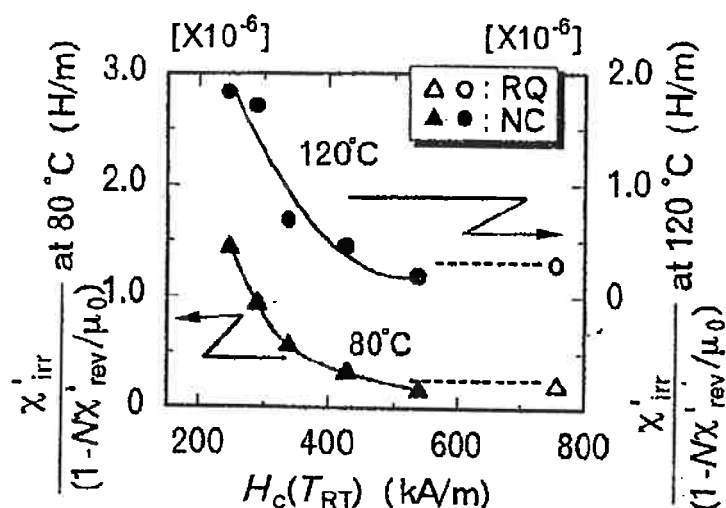


Gráfico 7: $\chi'_{irr}/(1-N\chi'_{ver}/\mu_0)$ como função da coercividade a temperatura ambiente [15].

Como pode claramente ser visto, $\chi'_{irr}/(1-N\chi'_{ver}/\mu_0)$ se comporta similarmente com $dFL/d(\ln t_a)$ mostrado no gráfico 6, o que sugere que o valor de $dFL/d(\ln t_a)$ depende majoritariamente do valor de χ'_{irr} . Conseqüentemente, os pequenos valores de $dFL/d(\ln t_a)$ em NC#4 e 5 podem ser atribuídos aos seus pequenos valores de χ'_{irr} . Este resultado é consistente com o trabalho anterior que reportou que os valores de S_v nos ímãs de nanocompósitos são comparáveis àqueles de um ímã isotrópico de Nd-Fe-B.

Conclui-se então que a perda de fluxo irreversível, FL, devido à exposição a elevadas temperaturas foram sistematicamente enumeradas para ímãs de nanocompósitos com vários valores de coercividade. Para todos os ímãs estudados, o fluxo se perdeu abruptamente pela primeira hora de exposição (a perda de fluxo de curto-termo) e depois diminuiu linearmente com o logaritmo do tempo exposto (a perda de fluxo de longo-termo). Foi constatado que as perdas de fluxo de longo e curto termo em alguns ímãs de nanocompósitos são menores do que nos ímãs isotrópicos convencionais de Nd-Fe-B a despeito de seus pequenos valores de coercividade.

O comportamento da FL observada foi analisado usando o modelo proposto de FL. Os pequenos valores observados de perda de fluxo de curto-termo em alguns ímãs de nanocompósitos poderiam ser atribuídos ao fato de que a perpendicularidade de suas curvas de desmagnetização não se deteriora a uma elevada temperatura. Os

pequenos valores de susceptibilidade irreversível de ímãs de nanocompósitos razoavelmente explicam seus pequenos valores de perda de fluxo de longo-termo.

Apesar dos estudos de Kanai et al. [15] e Fukunaga et al. [16] e, sob certo aspecto também Brown et al. [10] terem conseguido modelar o comportamento da perda de fluxo magnético diante do envelhecimento térmico, nenhum deles centralizou seus estudos e análises sob o escopo das causas últimas da perda de fluxo que não consegue ser recuperada. Dessa maneira, o Prof. Dr. F. J. G. Landgraf idealizou, a partir de referências desses últimos estudos, um gráfico que demonstra o comportamento da perda de fluxo em razão do tempo, tendo como referência a polarização J^4 :

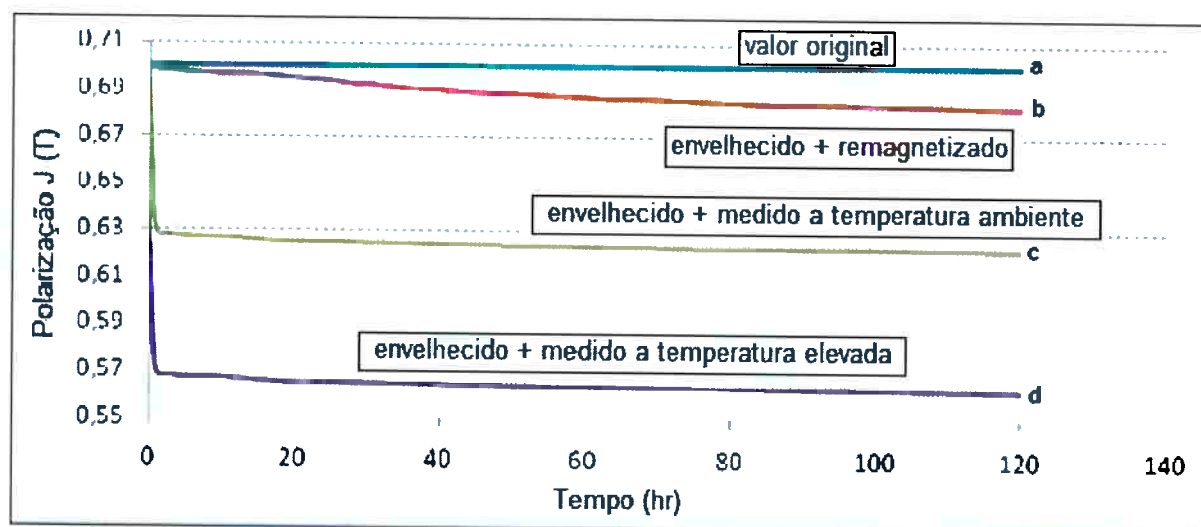


Gráfico 8: Curvas de perdas magnéticas em função do tempo idealizadas por F. J. G. Landgraf.

A respeito dessas curvas pode-se dizer que:

- A curva **a** representa a condição original;
- A curva **b** representa o envelhecimento estrutural irrecuperável, que é o objetivo de investigação desse trabalho;
- A curva **c** mostra o comportamento do ímã envelhecido em alta temperatura e resfriado até a temperatura ambiente, onde é medido.
- A curva **d** mostra o comportamento do ímã em serviço, em alta temperatura, incluindo o termo-curto, o termo longo e o envelhecimento estrutural irreversível;

⁴ J é a relação $\mu_0 \cdot M$, também conhecida por intensidade de magnetização.

- A diferença entre **d** e **c** é o efeito térmico reversível, ou seja, o efeito da temperatura na polarização magnética do material;
- A diferença entre **b** e **a** é o envelhecimento não recuperável, estruturalmente irreversível.

A Magnequench tem dois tipos de teste para medir o envelhecimento. Um ímã e um teste de envelhecimento em pó. Para envelhecimento do ímã fazem-se ímãs aglomerados que são cilíndricos com diâmetro de 9,75 milímetros e um comprimento de 6,4 milímetros. Quando magnetizados axialmente, estes cilindros têm uma linha de carga de circuito aberto de -2. Eles sempre magnetizam até a saturação para os ensaios de envelhecimento. Em seguida, eles medem o fluxo total do ímã em uma bobina de Helmholtz. A bobina de Helmholtz usada por eles é ligada a um medidor de fluxo que exibe a integral do fluxo que corta os enrolamentos quando o ímã é removido. Eles consideram uma medida inicial após a magnetização e, em seguida colocam o ímã no forno. Medidas posteriores a 1, 2, 4, 24, 96, 500 e 1000 horas são tomadas. Quando uma medida é tomada por um período de tempo determinado, os ímãs são removidos no horário especificado e resfriados a temperatura ambiente para a medição. O tempo de envelhecimento não é contado quando as partes estão fora do forno para a medição. Eles registram o fluxo em $t = 0$ e todos os tempos posteriores, e então registram uma relação de fluxo total em função do tempo e porcentagem de perda vs. tempo. Também se faz útil, segundo eles, remagnetizar após 1000 horas, para que se possa registrar quantos por cento do envelhecimento era permanente. Para uma investigação mais profunda pode-se colher algumas amostras que foram remagnetizadas em cada tempo de medição. Isto permitirá fazer um mapa da perda permanente vs. tempo.

Para envelhecimento utilizando pó, a Magnequench inicialmente toma curvas histeréticas iniciais e colocam 100 a 200g de pó no forno. Periodicamente eles removem o pó suficiente do forno a fim de realizar uma medição no magnetômetro de amostra vibrante. Eles deixam o pó resfriar até a temperatura ambiente para medir, e supõem que a amostra é representativa de todos 200g. O pó é necessariamente pulsado antes das medidas histeréticas. Geralmente o envelhecimento do pó é medido como a perda de remanência e perda de coercividade.

Algumas das perdas por envelhecimento serão permanente (devido à oxidação) e alguns serão recuperáveis por magnetização (devido à mudança da características intrínseca com a temperatura). Alfa⁵ e Beta⁶ governam essas característica intrínseca com a temperatura. Se Beta for zero, então quase todas as perdas serão devido à oxidação. Como beta não é zero, a característica intrínseca pode ser reduzida de forma que o ímã está além do “joelho (decrécimo de B e H no segundo quadrante ou quadrante de desmagnetização da curva de histerese)” em alta temperatura. Isto fará com que as perdas não são devidas à oxidação e são recuperáveis com a remagnetização [17].

⁵ Alfa é calculado da seguinte maneira: $[B_r(HT) - B_r(RT)]/[B_r(RT) * (HT - RT)]$, onde HT é referente a “high temperature” e RT a “room temperature” [17].

⁶ Beta é calculado a partir da relação $[H_{ci}(HT) - H_{ci}(RT)]/[H_{ci}(RT) * (HT - RT)]$ [17].

3. PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

3.1. Introdução

A metodologia seguida por esse trabalho foi submeter a um envelhecimento térmico duas amostras na forma de pó isotrópico com composições químicas semelhantes constituídos de microflocos de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ a fim de simular a condição de trabalho de muitos deles, de onde se observa o fenômeno da perda de fluxo magnético total ou envelhecimento magnético e, embasado na premissa de oxidação da fase magnética em contato com o ar, medir essas diferenças e correlacioná-las com eventuais mudanças microestruturais de superfície.

Numa primeira etapa deste trabalho, utilizou-se uma amostra antiga de pó do tipo MQP-A, de onde os primeiros envelhecimentos térmicos foram realizados. Foram medidas sob restrições de precisão, já que pela idade do material, muita oxidação já se fazia presente.

Ao longo do projeto, que prestava serviço em parceria com a empresa alemã Bosch, a fabricante Magnequench enviou duas reservas de material em pó, a saber, o MQP-A e o MQP-B2. Essa constitui a segunda parte

Ambos os póss possuem composição baseada na fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, todavia, o MQP-B2, desenvolvido mais recentemente, eliminou da sua microestrutura a presença que se verificava no MQP-A de “blisters”, ou seja, inúmeras microcavidades no material, por conta do processo de fabricação. Além disso, o MQP-B2 possui um pequeno teor de Co que tem o intuito de minimizar o processo oxidante, tornando-o conseqüentemente mais caro.

3.2. 1ª Parte Experimental: O MQP-A Antigo

3.2.1.O processo de envelhecimento térmico

A primeira etapa experimental desse trabalho consistiu na determinação aleatória de um envelhecimento térmico que pudesse evidenciar consistentemente a perda de fluxo magnético das amostras. Por consistente subentende-se um envelhecimento que pudesse ser perceptível e razoavelmente mensurável pelos métodos adotados. Como foi mencionada, a primeira etapa utilizou uma amostra antiga de MQP-A. Cerca de 30 gramas foram introduzidas num cadinho de aço inoxidável e submetido num forno comum (sem controle atmosférico) e envelhecido por 24 horas a temperatura de 300° C. A tabela abaixo vislumbra essas informações iniciais:

Massa inicial:	30,00g
Massa final:	31,20g
Tratamento submetido:	Envelhecimento
Temperatura:	300° C
Tempo:	24h

Tabela 2: Condições de envelhecimento da amostra de MQP-A.

As amostras foram então retiradas e resfriadas a temperatura ambiente. Essas amostras foram conservadas em recipiente fechado durante cerca de uma semana, quando então foram submetidas às medições magnéticas.

Numa segunda etapa, essa mesma amostra foi submetida a um envelhecimento de 150° C por 20 h que, assim como no caso dos 300° C, mas por motivos contrários, também não se mostrou bem sucedido.

3.2.2. As medições no Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV)

O magnetômetro de amostra vibrante foi inventado na década de 50 por um cientista do MIT. Oferece bom desempenho com baixo custo e simplicidade de funcionamento.

Fazendo uma amostra vibrar, uma voltagem alternada é induzida nas bobinas de detecção ou peças polares. A amostra é fixada na extremidade de uma haste rígida e o campo pode ser aplicado tanto na direção transversal como longitudinal à direção de vibração⁷. Introduzindo um parâmetro de ciclo, o aparelho submete a amostra a um campo que alterna seu sentido dentro do intervalo escolhido. Assim, a amostra é submetida a um campo simétrico com sentidos inversos, o que confere, na medida gráfica convertida, a construção da curva de histerese [18].

Essa primeira parte experimental foi realizada no Laboratório de Materiais Magnéticos e Metalurgia do Pó do IPT. Seu MAV recebe o porta-amostra transversalmente. A leitura que se faz é da magnetização mássica σ , que relaciona o momento magnético m sobre a massa da amostra medida⁸.

3.2.3. O preparo das amostras

Cerca de 0,6 mg de pó foram envelopadas numa fita de teflon. Esse pacote foi então armazenado no interior do porta-amostra, que consiste de um pequeno cilindro oco com tampa rosqueada. O porta-amostra então firmemente fechado a fim de evitar vibrações excessivas do pó, alterando a homogeneidade das medidas magnéticas.

As amostras foram submetidas às medições no MAV com e sem pulso prévio. O pulso, realizado num Magnetizador de Campo Pulsado operando a 2000 V, foi de 7T. Para magnetizá-la, o porta-amostra foi posicionado horizontalmente, onde recebeu um pulso transversal. Depois disso, posicionou-se o porta-amostra com a direção de pulso coincidente com a direção do campo externo do MAV. A direção

⁷ Quando a fonte é supercondutora, usualmente se dispõe em simetria axial [18].

⁸ Sua unidade é o emu/g.

coincidente foi encontrada através da movimentação da haste onde se posiciona o porta-amostra até que se atingisse o máximo valor de σ inicial.

Uma vez estipulado os parâmetros de medida, a curva de histerese foi construída. Os valores de H foram dados em kOe.

Os efeitos do campo desmagnetizante neste caso não são possíveis de serem corrigidos, uma vez que isso é dependente das dimensões do corpo de prova, e isso não foi possível de mensurar na prática. Isso significa que, rigidamente, os valores de remanência medidos são ligeiramente menores do que os originais da amostra. Ambas as condições – não-envelhecida e envelhecida – foram medidas histereticamente, para que depois pudessem ser comparadas e então mensurada a perda de fluxo através do desvio nos valores de remanência e, eventualmente, na coercividade.

3.2.4. As análises de superfície no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

O MEV é um tipo de microscópio onde é colocado entre a lente eletromagnética e o objeto uma bobina de varredura que provoca um desvio do feixe de elétrons, de tal modo que este incidirá pontualmente o objeto em uma seqüência determinada. O feixe de elétrons que incide sobre o objeto sofre reflexões, originando elétrons secundários que são capturados por detectores especiais que assim geram um sinal elétrico, que depois é transferido para um monitor de vídeo [19]. A ilustração abaixo exemplifica a estrutura de funcionamento de um MEV regularmente conhecido:

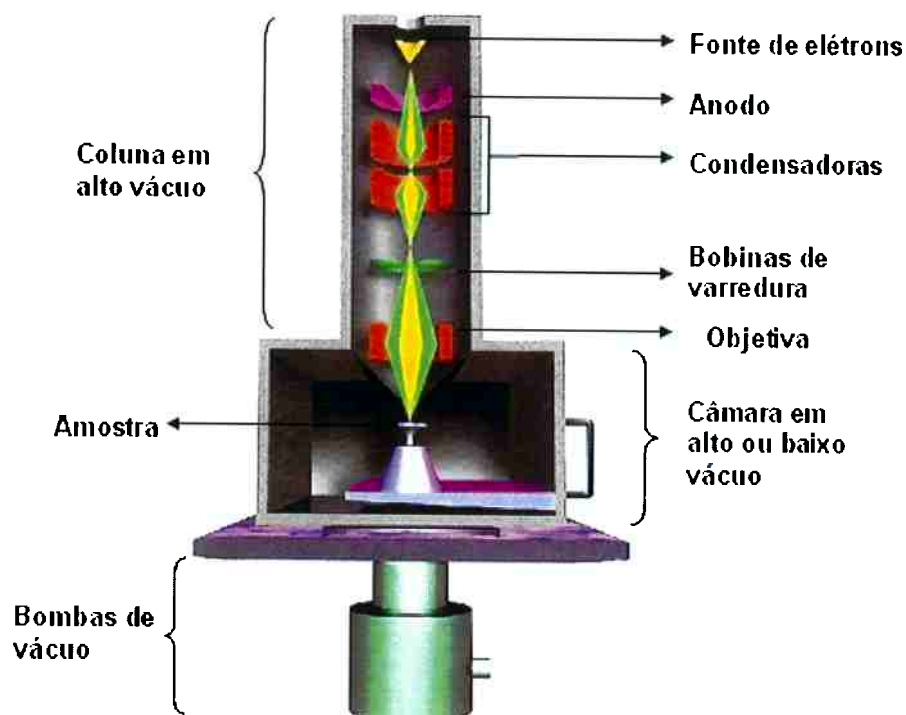


Ilustração 11: Esboço ilustrativo da estrutura de funcionamento de um MEV [19].

No experimento, tanto as amostras não-envelhecidas e envelhecidas foram submetidas a essas análises a fim de constatar eventuais discrepâncias microestruturais nas superfícies que viessem a corroborar como fator implicante de perda de fluxo.

Foram relatadas micrografias tanto por retroespalhamento como por elétrons secundários na tentativa de elucidar mudanças de textura, morfológicas e composicionais. Além disso, algumas análises EDS foram efetuadas no intuito de averiguar mudanças de fase entre os diferentes estados (envelhecido e não-envelhecido).

O MEV utilizado está situado no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

3.3. 2ª Parte Experimental: Novas Amostras de MQP-A e o MQP-B2

No decorrer deste projeto, a Magnequench enviou duas novas remessas contendo amostras de MQP-A e MQP-B2. Segue em anexo nesse trabalho as relações informativas disponibilizadas pela empresa sobre cada material.

3.3.1. O processo de envelhecimento térmico

A nova remessa enviada deu a oportunidade de analisar os pós sem estarem submetidos a eventuais oxidações por tempo de armazenagem.

Seguindo a metodologia de envelhecimento, após não encontrar resultados satisfatórios com os parâmetros estipulados anteriormente, prosseguiu-se com um envelhecimento de 200° C por 20 h, o que foi finalmente capaz de apontar satisfatoriamente a perda de fluxo que se esperava observar.

3.3.2. As medições no MAV

Nessa nova etapa dos experimentos, houve uma bateria de medidas realizadas com ambos os pós no mesmo MAV situado no IPT e, por problemas encontrados na confiabilidade dos dados, as medições foram transferidas para o Laboratório de Materiais Magnéticos do Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

Três aparentes diferenças – sendo uma delas crucial – entre ambos os MAVs são:

- A forma de ajuste da interseção entre a direção de pulso e a direção de H;
- O software de codificação dos dados (sendo a medida de H feita em função do momento magnético m^9);
- A conformação de armazenagem do porta-amostra, o que fez significativa diferença nas medidas.

⁹ Unidade: emu.

3.3.3. O preparo das amostras

Para as análises feitas no MAV do LMM-IFUSP, nenhum preparo especial foi realizado antes da inserção das amostras no aparelho. Isso porque o próprio porta-amostra dessa etapa era capaz de minimizar erros relacionados ao preparo.

3.3.4. As análises no MEV

As análises no Microscópio Eletrônico de Varredura seguiram basicamente a metodologia das análises anteriores: o pó foi afixado numa fita adesiva, colocado sobre o porta-amostra e introduzido no aparelho. Dessa vez, o foco se manteve nas fotos de elétrons secundários, pois apresentavam melhor definição da morfologia e assim facilitou a busca por evidências de fase oxidada. Mais uma vez análises EDS também foram realizadas.

3.3.5. Análises no Difratorômetro de Raios-X

As amostras não-envelhecidas e envelhecidas de MQP-A e MQP-B2 foram também submetidas a uma análise no DRX a fim de atestar a presença de algum óxido e que viesse corroborar com o princípio de perda de fluxo por conta da presença de fase oxidada. Os parâmetros utilizados na DRX seguem os seguintes critérios:

Intervalo	10-160°
Velocidade	0,05°/min
Passo	0,02°
Tubo	Cromo

Tabela 3: Parâmetros utilizados no difratômetro de raios-x no experimento.

Após a coleta de dados, os diagramas passaram por uma análise interpretativa num software devidamente atualizado e indicado denominado Match!.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Amostra antiga de MQP-A (envelhecimento de 300° C por 24h)

Na primeira etapa experimental deste trabalho, utilizou-se uma amostra de MQP-A presente no LMMMP-IPT.

4.1.1. Medidas realizadas no MAV

Depois de efetuado o envelhecimento de 300° C por 24h, a amostra não-envelhecida de MQP-A foi submetida à análise no MAV, sem pulso, obtendo-se o seguinte resultado:

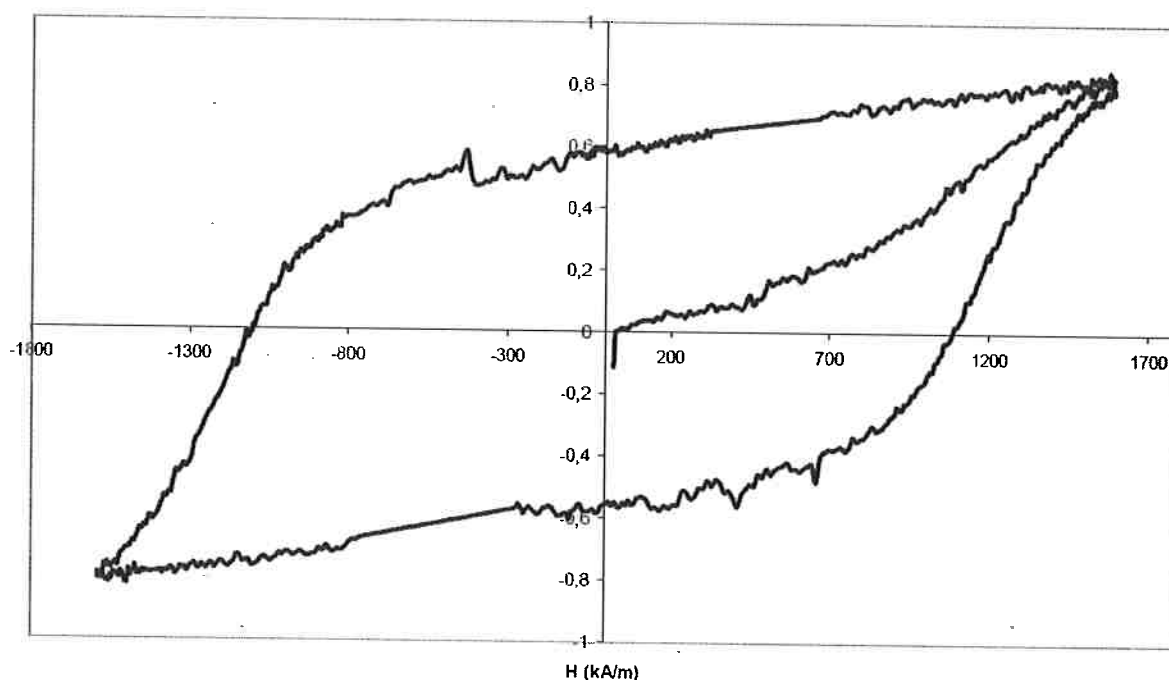


Gráfico 9: Curva de histerese construída no MAV sem pulso para a amostra não-envelhecida do MQP-A antigo.

As medidas efetuadas mostraram uma remanência de 0,57 T (5,7 kG) e uma coercividade intrínseca de 20 kOe (1591 kA/m). De acordo com as descrições do material presente no anexo A deste trabalho, o valor de B_r é 7,8 a 2 kG (ou 0,78 T a 0,2 T) e para o H_{ci} é de 13 a 17 kOe (ou 1034,5 kA/m a 1352,8 kA/m).

Analogamente, a curva de histerese foi construída para a amostra envelhecida e se encontra no gráfico abaixo:

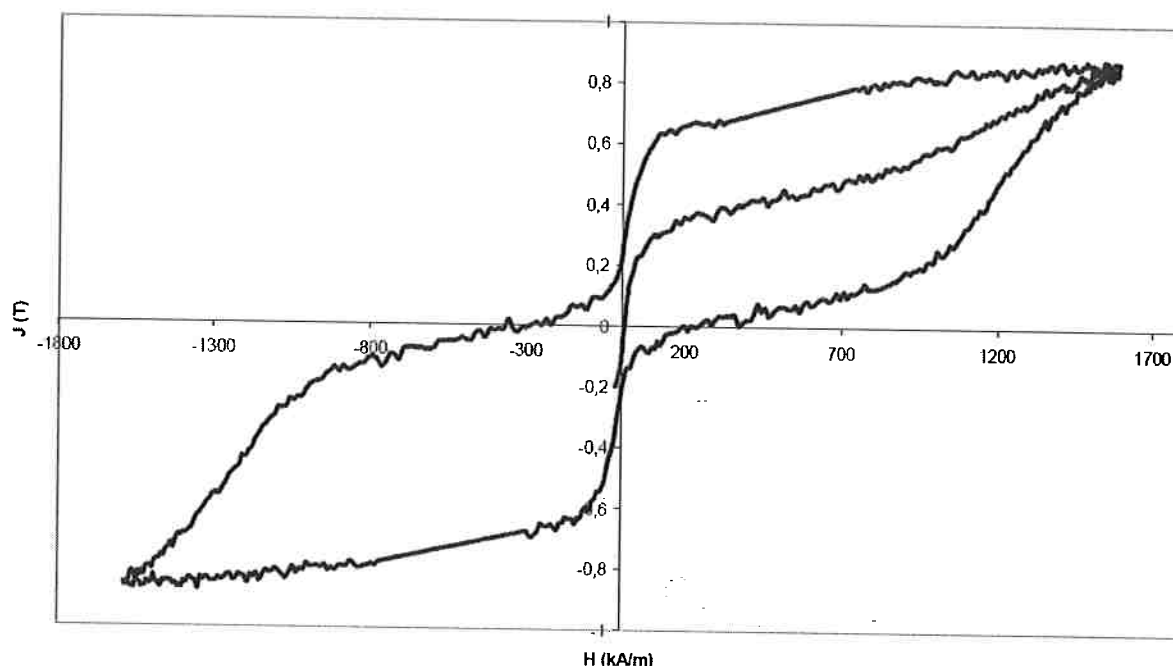


Gráfico 10: Curva de histerese construída no MAV sem pulso para a amostra envelhecida do MQP-A antigo a 300° C por 24 h.

A curva correspondente mostra que esta condição de envelhecimento foi capaz de depreciar as propriedades magnéticas, fornecendo resultados experimentais inconsistentes. A forma da curva indica a existência de dois campos coercivos, associados a duas quedas na magnetização, uma em torno de 1 kOe e outra por volta de 12 kOe (ou 79,6 kA/m a 954,9 kA/m). Este comportamento sugere a hipótese de que a superfície estava magneticamente depreciada mas o interior do floco apresentava uma condição de envelhecimento diferente, ou ainda, menos agressiva, e por isso mais próxima da realidade do material. Em outras palavras, havia uma baixa coercividade na superfície e uma mais elevada no interior dos flocos.

Um passo subsequente foi o de realizar as mesmas medidas, introduzindo um pulso eletromagnético de 7 T. Isso facilitará a orientação dos domínios magnéticos e, por conseguinte, da saturação de magnetização M_s .

Para esse caso, os gráficos 10 e 11 mostram as curvas de histerese respectivamente para as condições não-envelhecidas e envelhecidas:

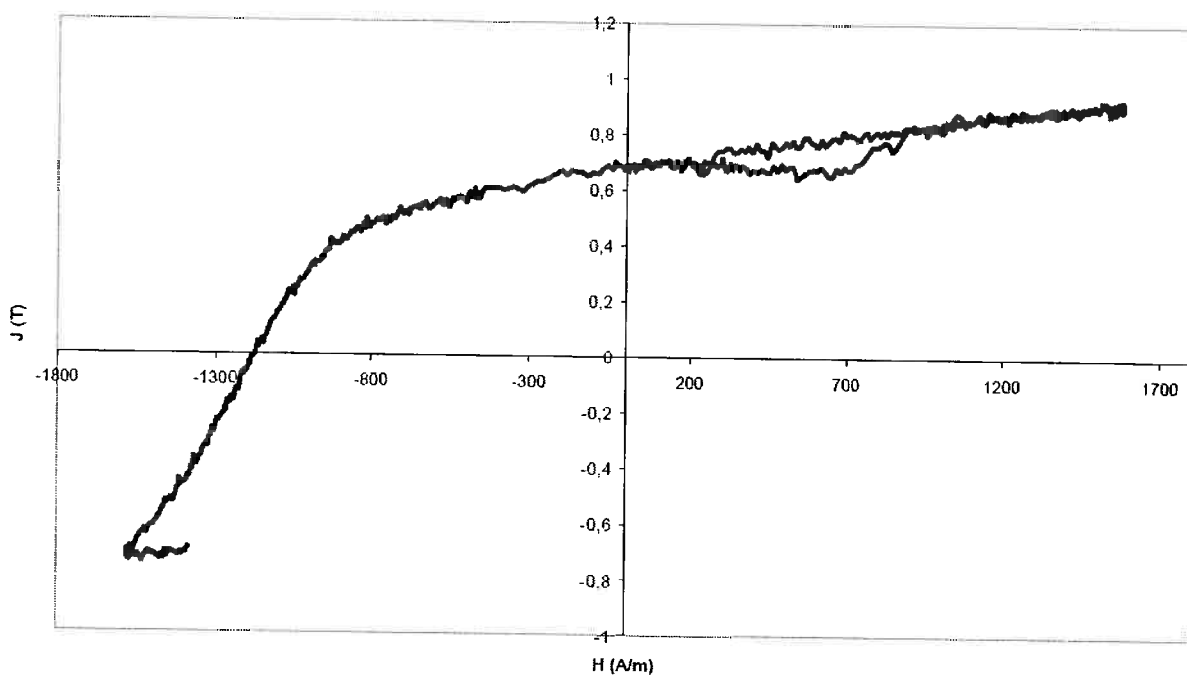


Gráfico 11: Curva de histerese construída no MAV com pulso de 7T para a amostra não-envelhecida do MQP-A antigo.

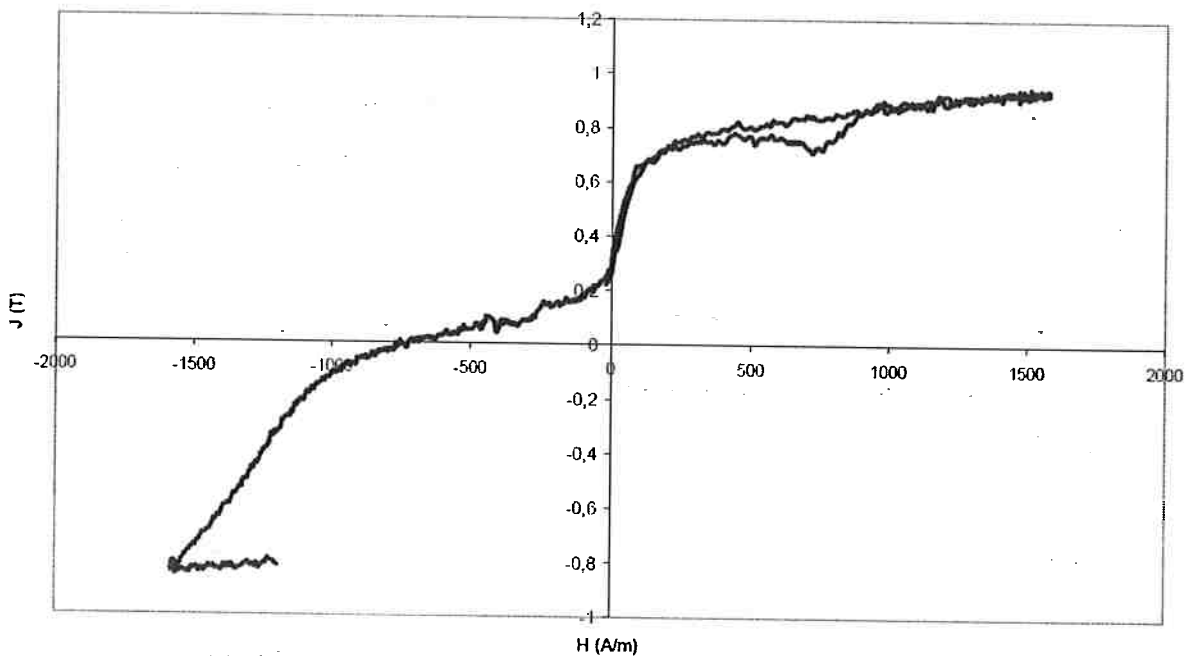


Gráfico 12: Curva de histerese construída no MAV com pulso de 7 T para a amostra envelhecida a 300° C por 24 h do MQP-A antigo.

No caso não-envelhecido, o valor de H_{ci} depois de pulsado não mostrou nenhuma diferença e um pequeno decréscimo de B_r ocorreu. Na amostra envelhecida, ocorreu um aumento significativo da magnetização de saturação e da coercividade

intrínseca. Este aumento mostra a melhora causada pela presença do pulso que fornece uma maior reorientação dos domínios e um subsequente aumento das propriedades a eles relacionadas.

4.1.2. As análises efetuadas no MEV

4.1.2.1. Análise da amostra não-envelhecida

A imagem abaixo mostra algumas características da amostra na sua condição original:

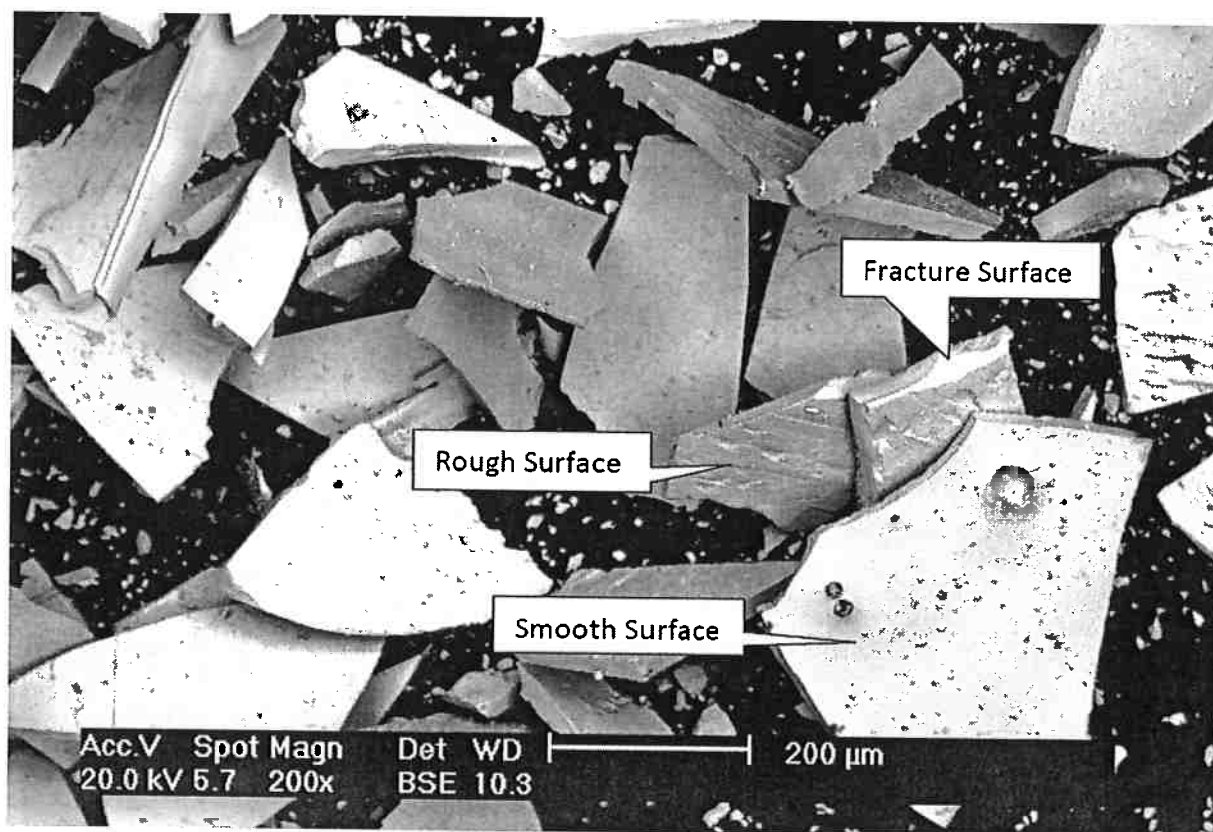


Ilustração 12: Aspecto da amostra de MQP-A antiga no MEV com 200x de aumento. Apesar do envelhecimento não ter sido bem sucedido, a amostra serviu-se mesmo assim para participar do processo de mapeamento morfológico.

Três tipos de superfície podem ser observadas:

- Superfícies de fratura transversal;
- Superfícies lisas que podem ser aquelas que permanecem em contato com o ambiente quando do processo melt-spinning;
- Superfícies rugosas que podem ser provenientes do contato com a roda de resfriamento dos flocos superresfriados.

Trata-se assim de uma distribuição bimodal de tamanho de flocos: uma larga fração volumétrica de 100x100x200 μm , uma pequena fração volumétrica de “debris” (os pequenos resíduos que se observam espalhados ao longo da superfície da amostra e também espalhados em volta). A superfície lisa algumas vezes apresenta blisters abertos e que parecem estar preenchidos de debris. Observam-se ainda faixas intercaladas por sobre a superfície rugosa que parece evidenciar o contato da roda do processo de fabricação vigente. As superfícies de fratura apresentam rebarbas e diferentes morfologias de superfície com relação à superfície livre dos flocos. Isso se vislumbra melhor na ilustração abaixo:

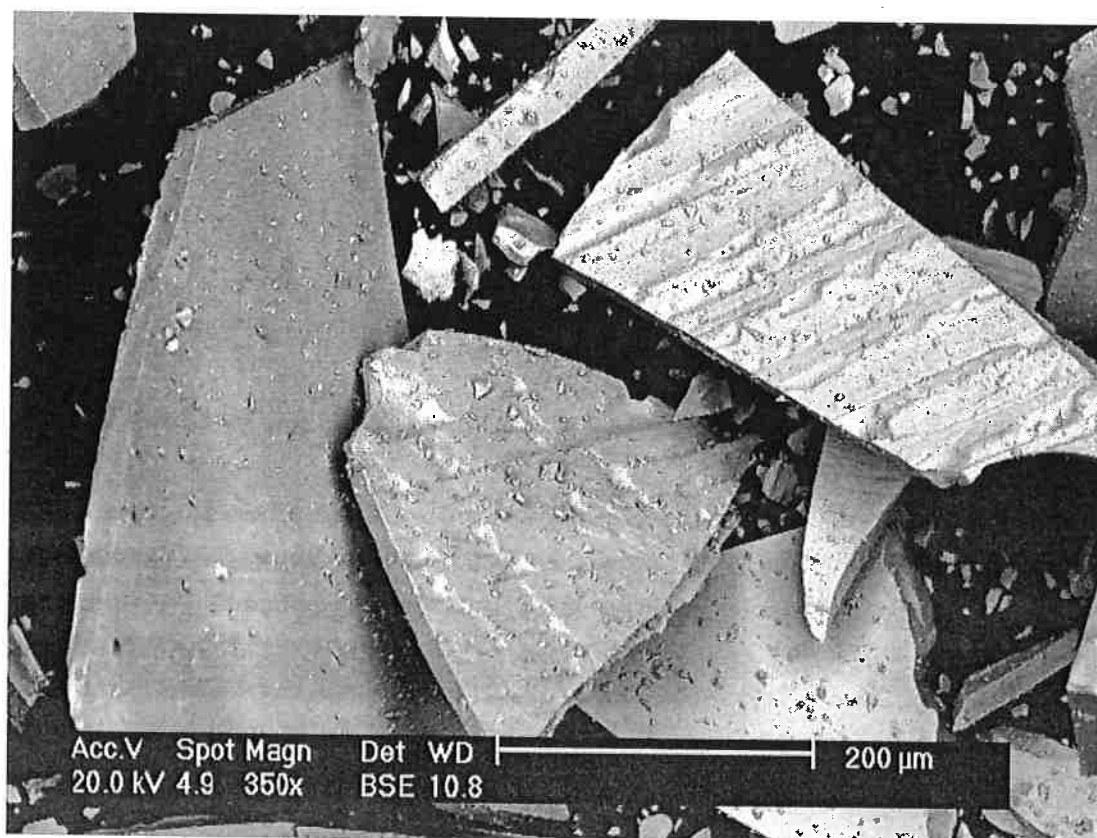


Ilustração 13: Imagem em retroespalhamento com aumento de 350x no MEV mostrando superfícies livres e de fratura dos flocos de MQP-A.

Abaixo, a imagem de um dos blisters:

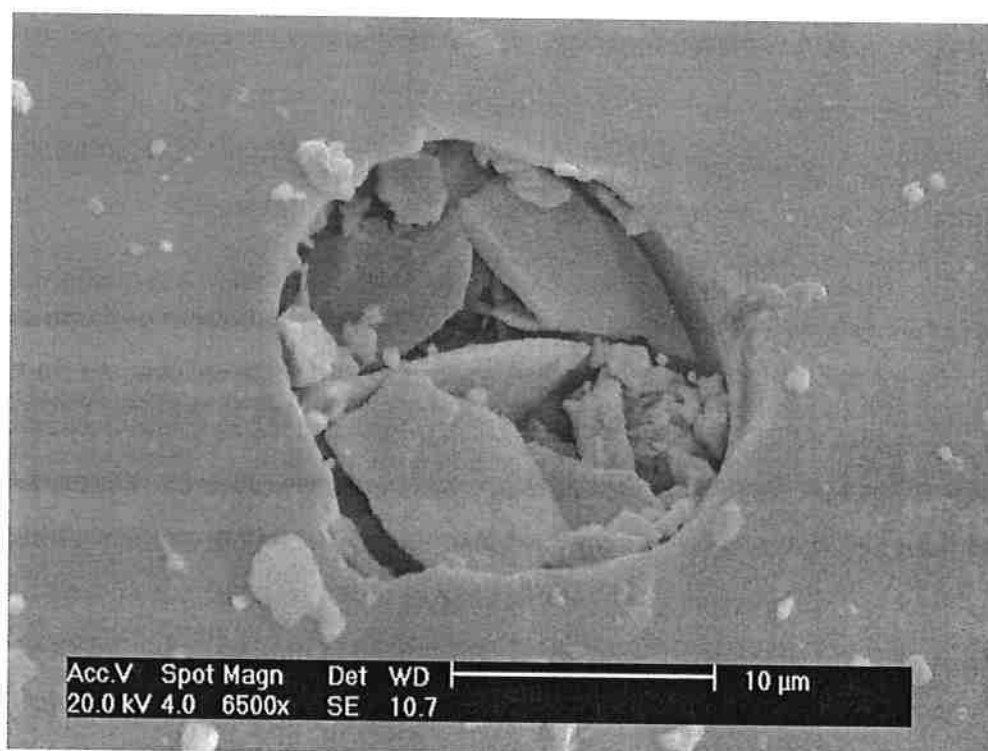


Ilustração 14: Imagem em elétrons secundários com magnitude de 6500x mostrando uma das formações em blister da amostra de MQP-A (superfície lisa).

Análises químicas foram efetuadas sobre a superfície no ponto marcado na ilustração com sua correspondente composição via EDS:

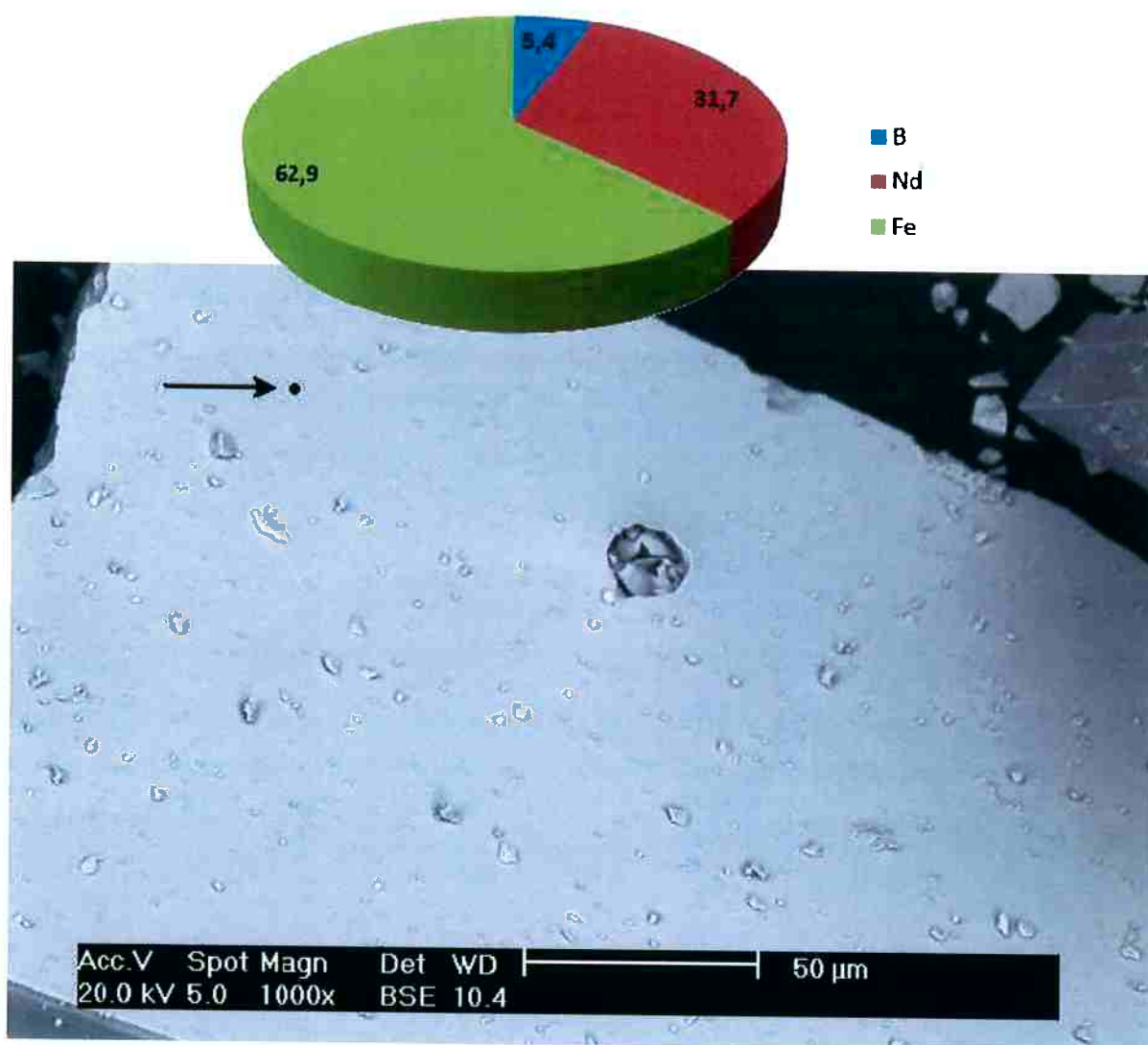
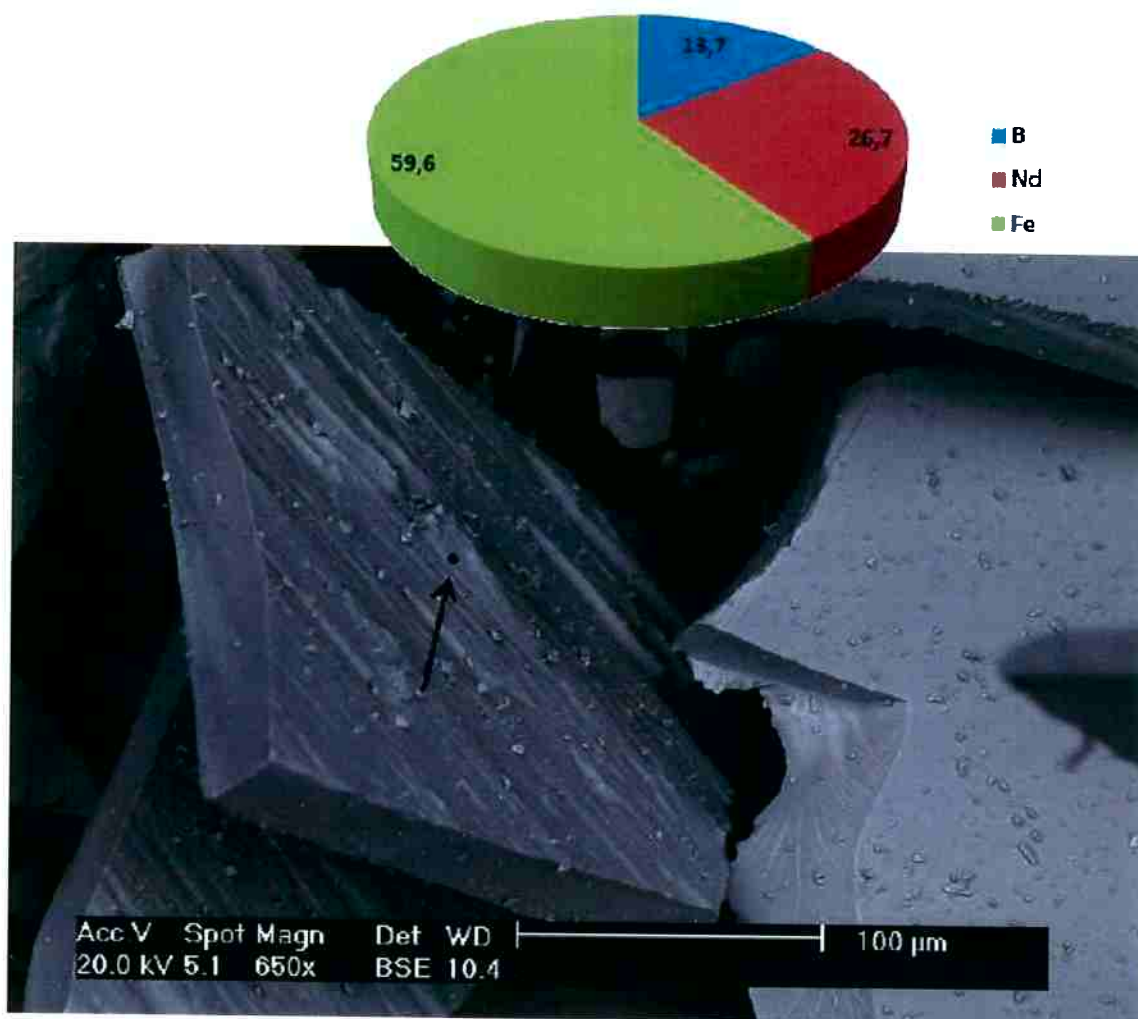


Ilustração 15: Superfície lisa sob retroespalhamento de um dos flocos de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ – MQP-A onde um análise química foi realizada no ponto indicado. Amostra sob condições originais.

Similarmente, para a superfície rugosa obteve-se:



**Ilustração 16: Superfície rugosa sob retroespalhamento de um dos flocos de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ – MQP-
A onde um análise química foi realizada no ponto indicado.**

Outras análises foram efetuadas, obtendo resultado muito similares.

4.1.2.2. Análise da amostra envelhecida

O próximo passo consistiu da investigação da amostra sob condição de envelhecimento.

O experimento foi realizado logo após a saída do forno a fim de evitar ao máximo a presença de umidade.

A magnificência máxima obtida foi a de 120000x. Acima disso a visualização torna-se demasiado comprometida por conta da distorção de delimitações, acarretando em baixa definição.

Analogamente ao passo anterior, o objetivo aqui é identificar fases e morfologias discrepantes entre os diferentes estados e, na ocorrência, atestar sua natureza de fase oxidada. Abaixo, vê-se a micrografia da superfície rugosa na condição envelhecida com 2000x de aumento:

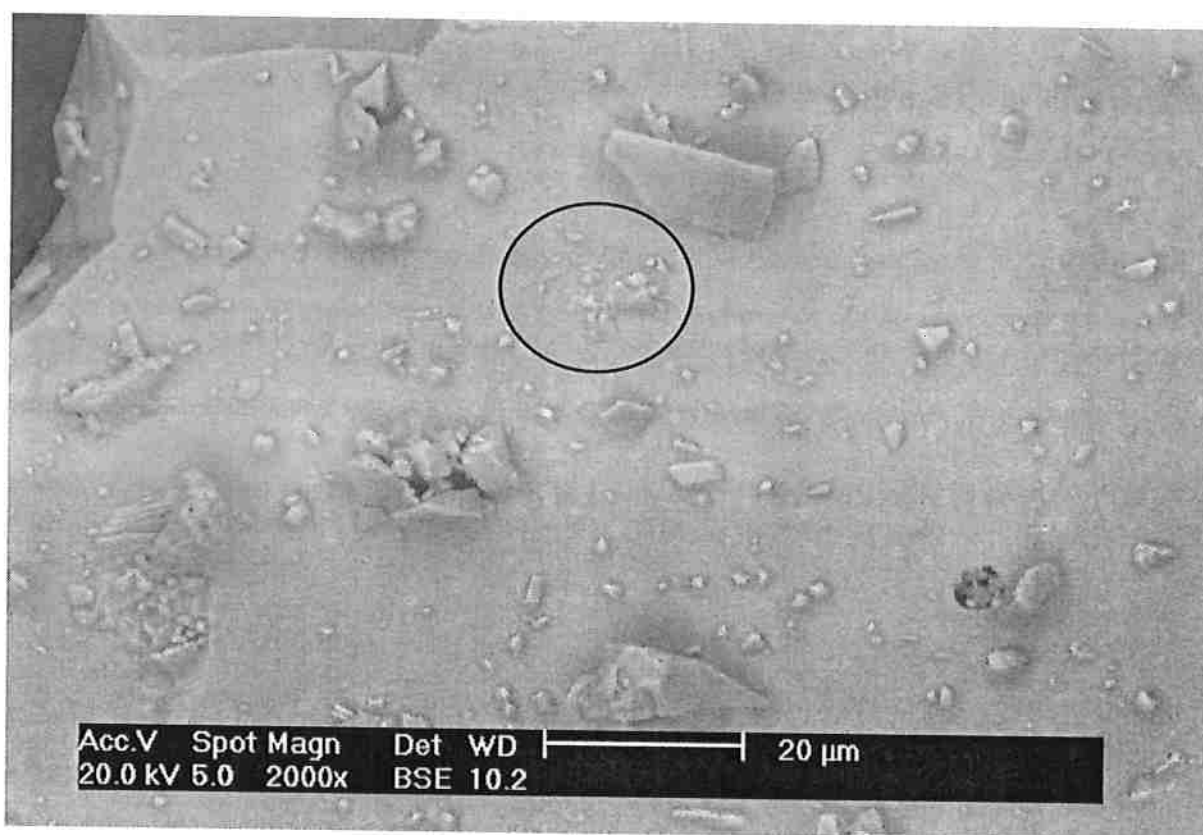


Ilustração 17: Superfície lisa sob retroespalhamento com 2000x de aumento no estado envelhecido (superfície de contato com a roda de resfriamento no processo melt-spinning).

Mais uma vez pode-se vislumbrar a presença dos blisters e dos debrís. A região marcada na figura anterior pode ser algo que se procurava: a presença de uma fase que, diferente dos debrís ao lado, parece se espalhar por sobre a superfície, dando ainda a idéia de algo “brota” da matriz, incorporando assim possíveis predicados de uma fase oxidada.

A próxima ilustração traz uma imagem da superfície de fratura dos flocos (estado envelhecido):

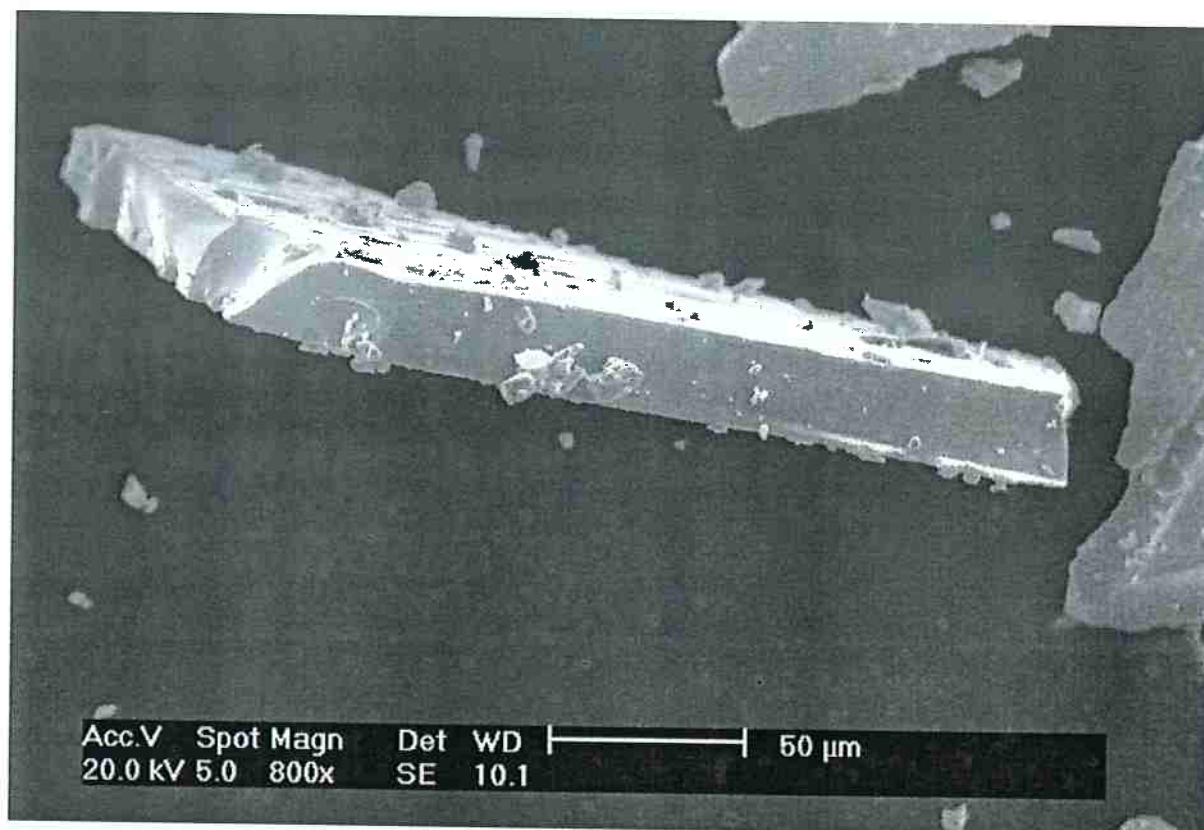


Ilustração 18: Imagem da superfície de fratura de um floco de MQP-A no estado envelhecido com 800x de aumento realizada no MEV com elétrons secundários. A superfície da fratura mostra uma morfologia particularmente distinta das superfícies livres.

Prosseguindo a metodologia, EDSs foram realizados também sobre as superfícies lisa e rugosa no estado envelhecido. Os dados coletados se encontram nas imagens a seguir representadas (ilustrações 31 e 32):

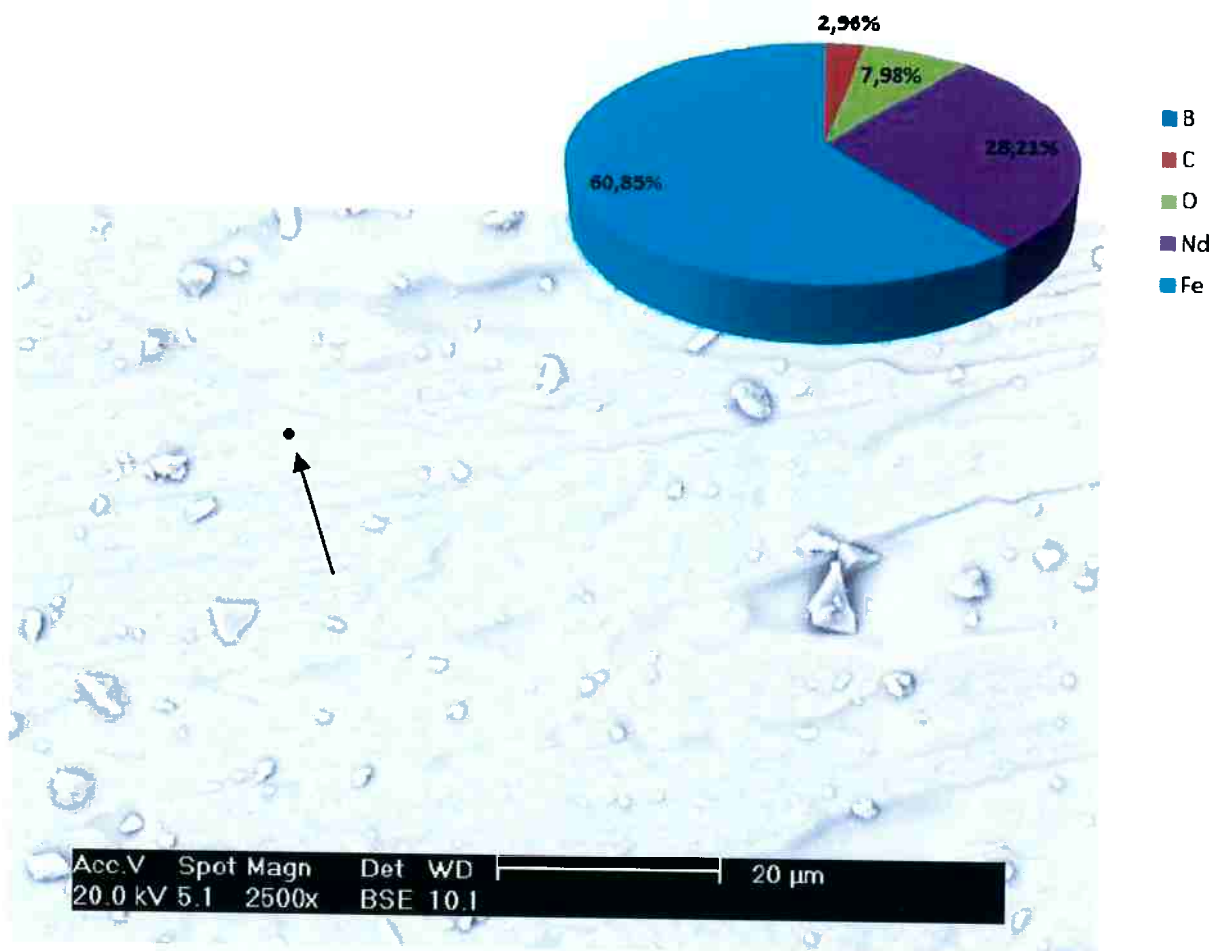


Ilustração 19: Imagem e respectivo EDS no ponto indicado de uma superfície rugosa envelhecida de MQP-A feita no MEV com retroespalhamento e aumento de 2500x.

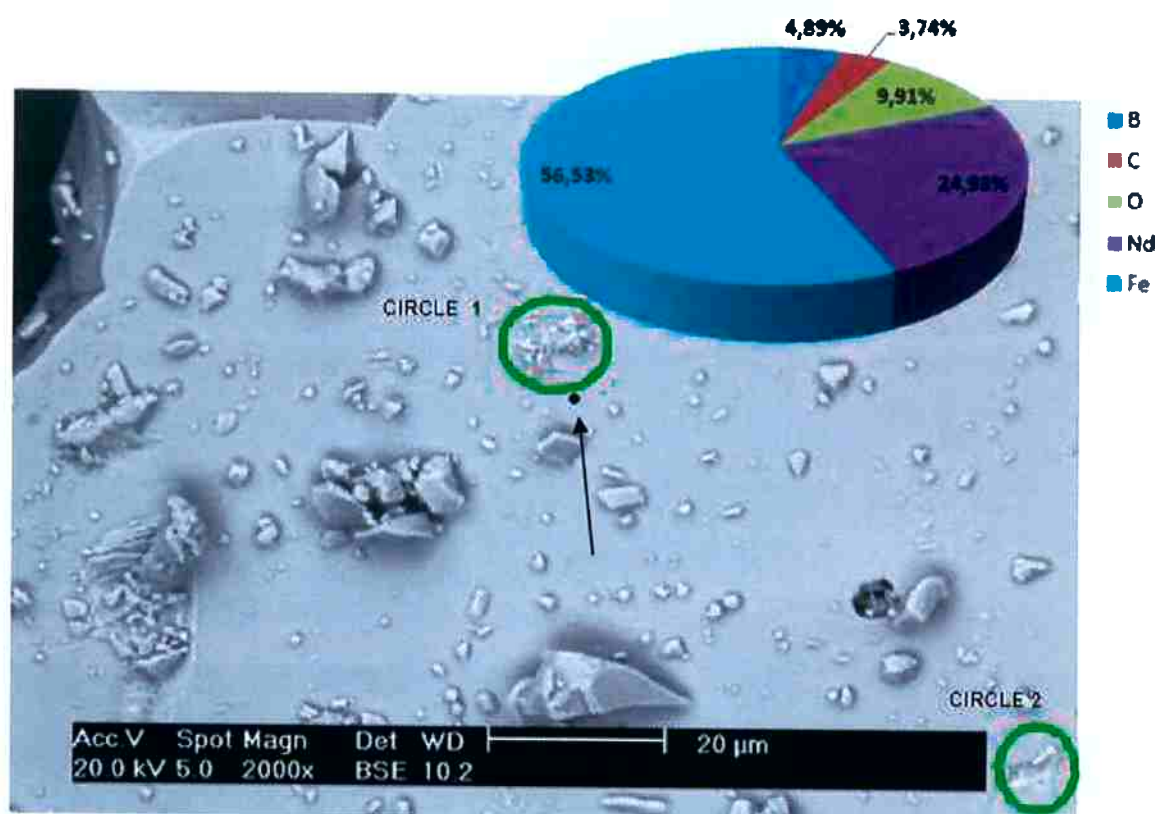


Ilustração 20: Imagem e respectivo EDS no ponto indicado de uma superfície lisa envelhecida de MQP-A feita no MEV com retroespalhamento e aumento de 2000x.

A investigação prosseguiu no intuito de encontrar morfologias que pudessem evidenciar qualquer sinal de oxidação. A ilustração 21 mostra uma formação de superfície que poderia ser compatível com o que se espera encontrar. Na ilustração seguinte (22), realização de um EDS sobre a formação investigada:



Ilustração 21: Imagem realizada no MEV da superfície de um floco de MQP-A com retroespalhamento e aumento de 15000x. A região demarcada indica uma possível morfologia de oxidação.

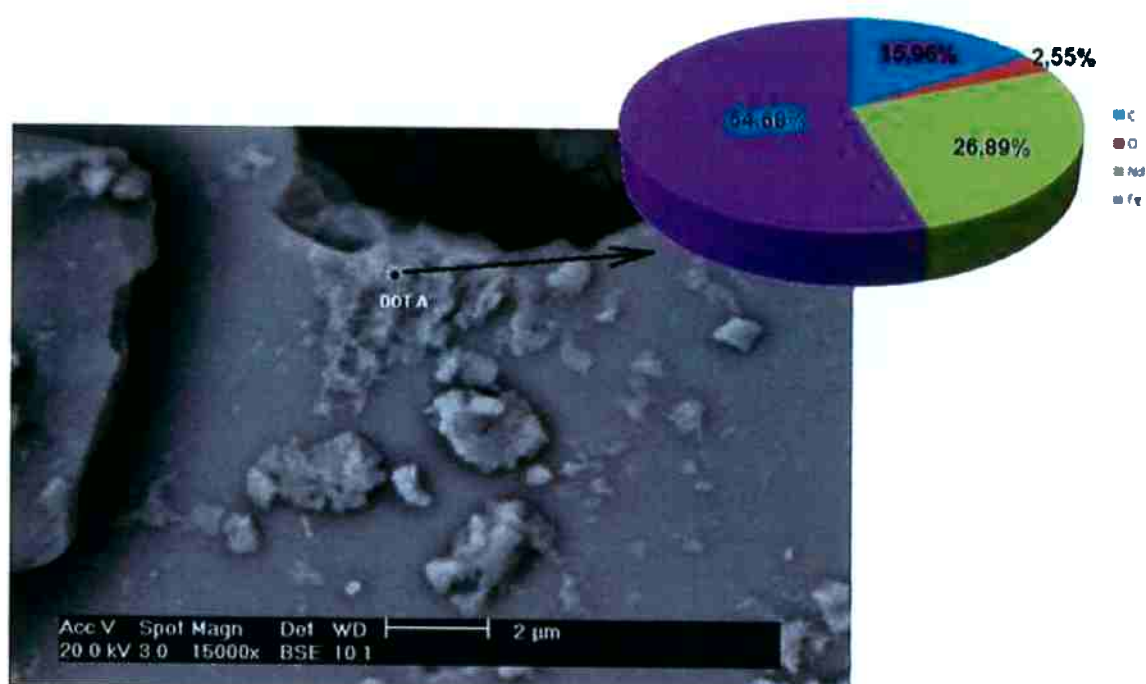


Ilustração 22: EDS realizado sobre a formação investigada a fim de encontrar evidencias de oxidação.

Outra formação semelhante também foi submetida a uma análise de composição química:



Ilustração 23: Noutra formação semelhante, o mesmo procedimento foi realizado (15000x de aumento em MEV com elétrons secundários seguido de EDS indicado).

A formação seguinte parece brotar de dentro do material, adquirindo status de um candidato provável a fase oxidada:

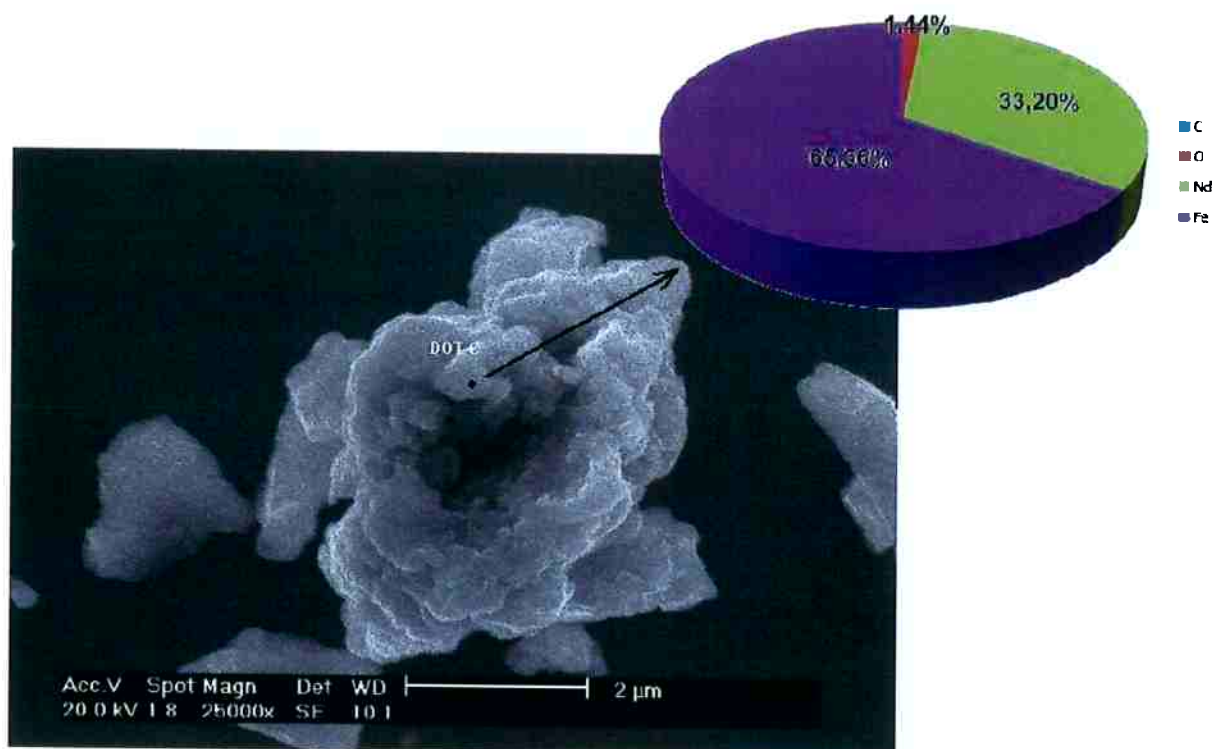


Ilustração 24: Outra formação que parece evidenciar fase oxidada devido ao aspecto de brotamento e não de debris sobreposto.

Sobre essa primeira fase, observou-se que o pulso melhorou o J_r (a remanência em termos de intensidade de magnetização) em até 13% para a condição não-envelhecida e 9% para a envelhecida. Dessa forma, todos os procedimentos seguintes serão efetuados sob a ação de pulso.

O envelhecimento a 300° C por 24 h foi extremamente severo como pode atestar os ciclos de histerese. Este foi capaz de reduzir a remanência em 6% e a coercividade intrínseca em até 62%. Assim ficaria proposta uma nova condição de envelhecimento que, por prévia sugestão pode abranger intervalo de 150° C a 200° C, e provavelmente com tempo reduzido.

A ilustração 20 possui dois círculos demarcados. O círculo 1 mais uma vez também se parece com algum material que se espalhou na superfície. O círculo 2 apresenta possíveis características de uma segunda fase que tenha se destacado da matriz. Assim, todas as evidências que tragam esses aspectos merecem magnificências maiores.

O EDS que aqui é feito possui limitações quanto a elementos muito leves, no caso, B e O. A ilustração 24 não mostrou evidências de boro, mas alto teor de ferro. Com 28% de Nd. Os debrís mostraram 20% de B, 20% de Nd e 40% de ferro. A superfície lisa mostrou 5% de B, 25% de Nd e 57% de ferro. Nos blisters, 30% de Nd, 63% de ferro e sem presença de boro. Todas as análises das amostras envelhecidas mostraram C e O (ao contrario das não-envelhecidas).

Pode-se concluir até aqui que, apesar da presença de C e O no EDS da amostra envelhecida, a margem de demasiada incerteza relativa ao equipamento para esse tipo de elemento, torna um julgamento definitivo ainda precipitado.

Da mesma forma, as morfologias evidenciáveis carecem de confirmação, já que existem algumas semelhantes em ambas as condições, o que pode estar ligado ao fato de que essa amostra já se encontra em condições inapropriadas ao experimento devido o tempo de permanência em condições de exposição atmosférica, uma vez que o recipiente já foi manipulado ao ambiente inúmeras vezes.

4.2. Amostra de MQP-A antiga (envelhecimento a 150° C por 20h)

Na etapa seguinte do experimento, utilizando ainda a antiga amostra de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ do tipo MQP-A, foi realizado um processo de envelhecimento com 150° C durante 20h em forno simples. A seguir, apresentam-se os resultados obtidos a partir desse envelhecimento.

As amostras de material em ambas as condições foram dispostas em três coletas. Assim, teve-se três amostras de material não-envelhecido e três envelhecido, no intuito de minimizar erros experimentais.

4.2.1. Medidas realizadas no MAV

Após terem sido devidamente pulsadas, as amostras foram submetidas à análise no MAV, apresentando os seguintes resultados:

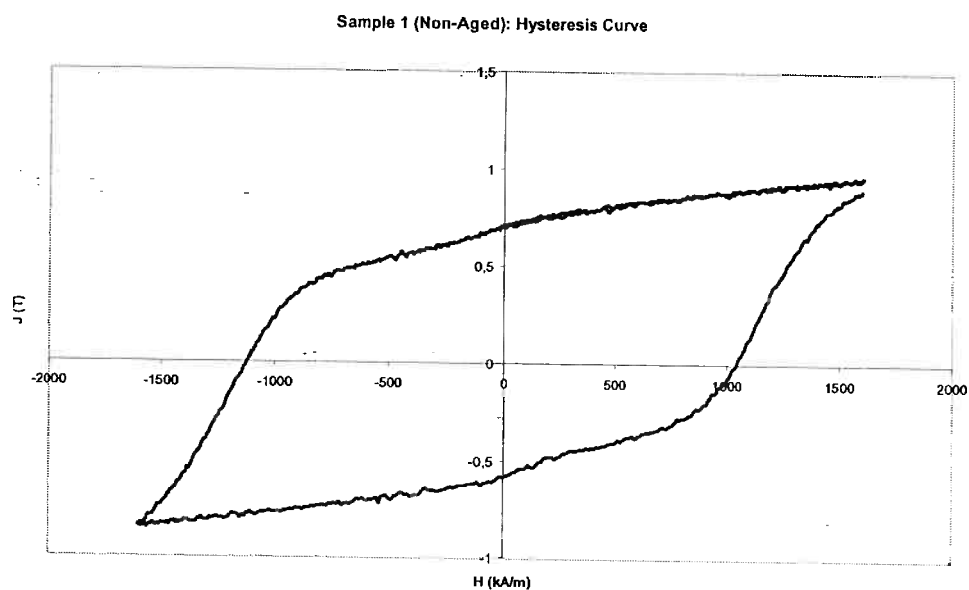


Gráfico 13: Curva de histerese para a amostra 1 antiga de MQP-A não-envelhecida.

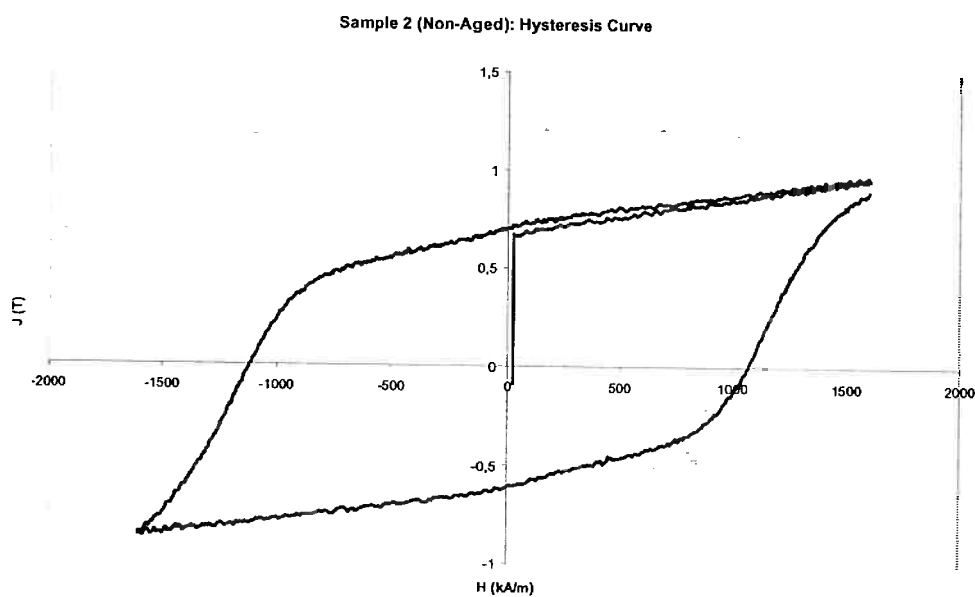


Gráfico 14: Curva de histerese para a amostra 2 antiga de MQP-A não-envelhecida.

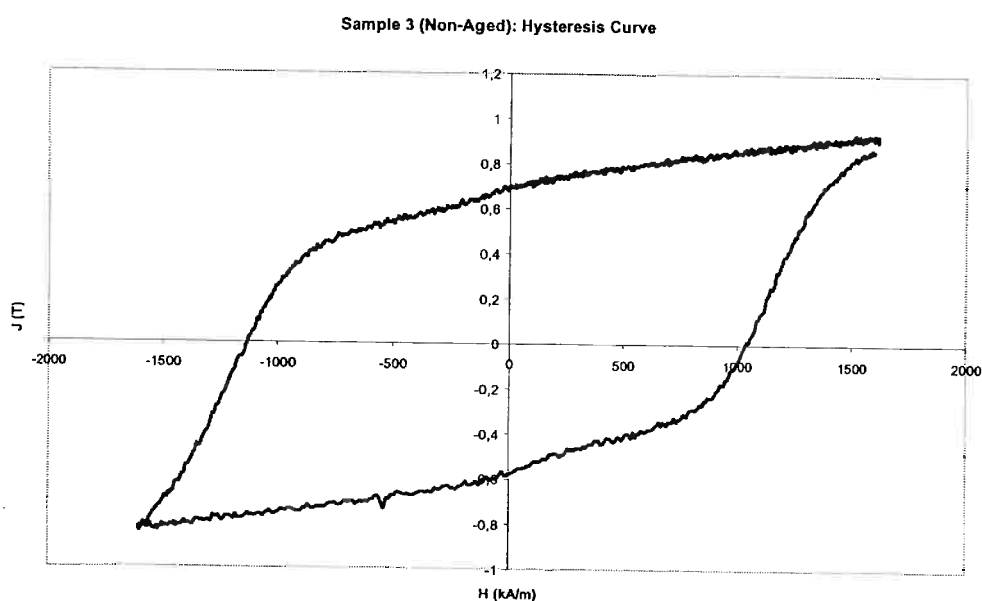


Gráfico 15: Curva de histerese para a amostra 3 antiga de MQP-A não-envelhecida.

De acordo com os dados apresentados nos gráficos, têm-se os seguintes valores para B_r e H_c :

Amostra	B_r (T)	H_c (kA/m)
1	0.71	1132
2	0.70	1125
3	0.68	1139

Tabela 4: Valores de B_r e H_c apresentados pelas curvas de histerese para as três amostras não-envelhecidas de MQP-A antigo¹⁰.

¹⁰ Valores médios: B_r : 0,7T; H_c : 1132kA/m

Para as amostras envelhecidas, obtiveram-se os seguintes resultados:

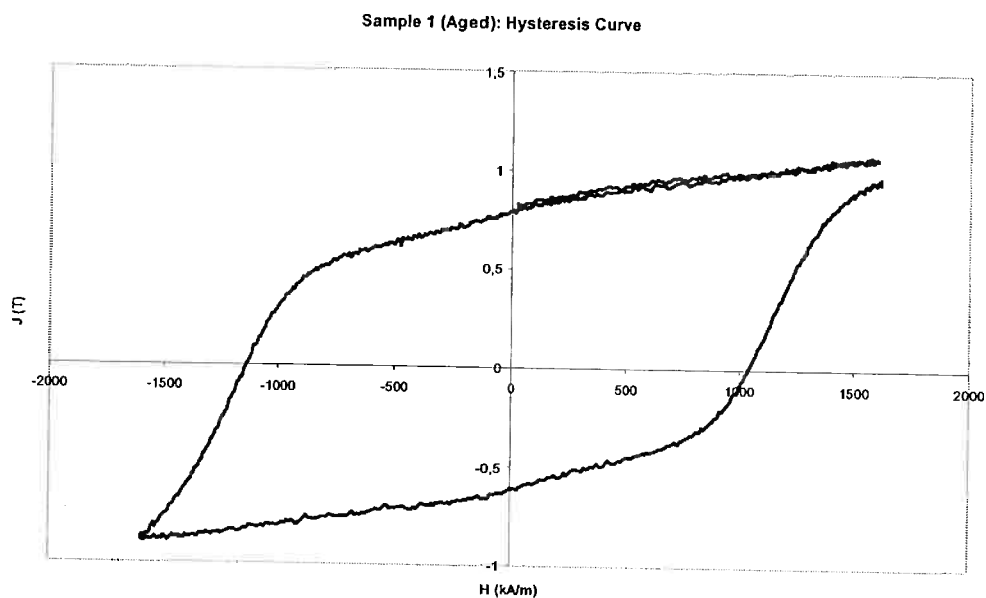


Gráfico 16: Curva de histerese para a amostra 1 antiga de MQP-A envelhecida a 150° C por 20h.

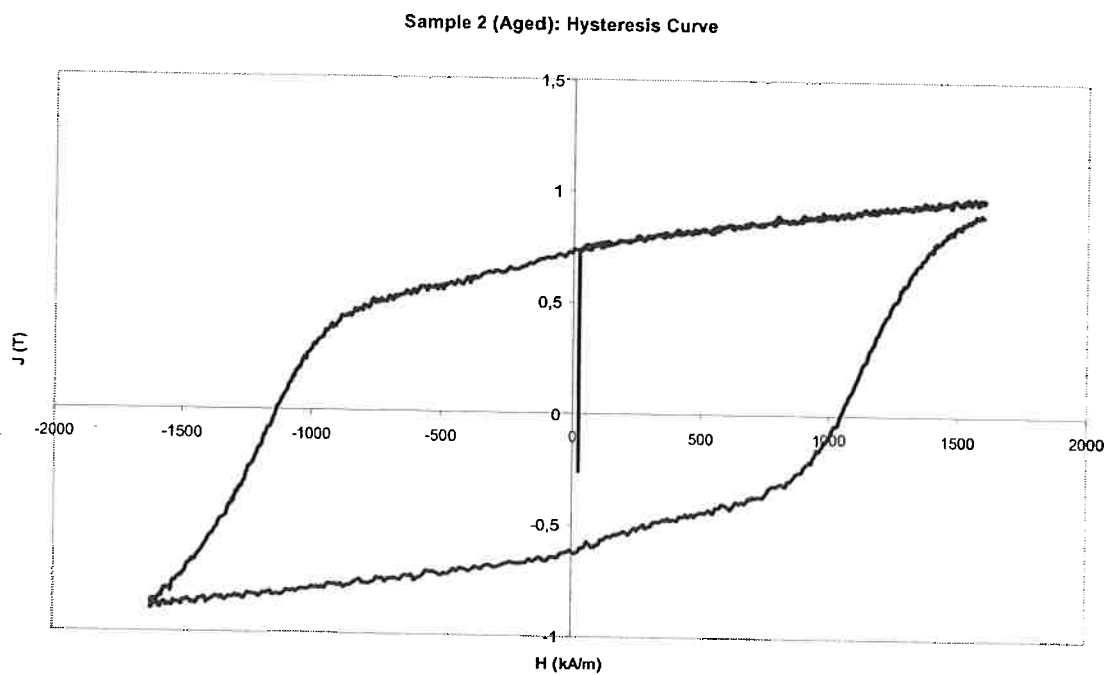


Gráfico 17: Curva de histerese para a amostra 2 antiga de MQP-A envelhecida a 150° C por 20h.

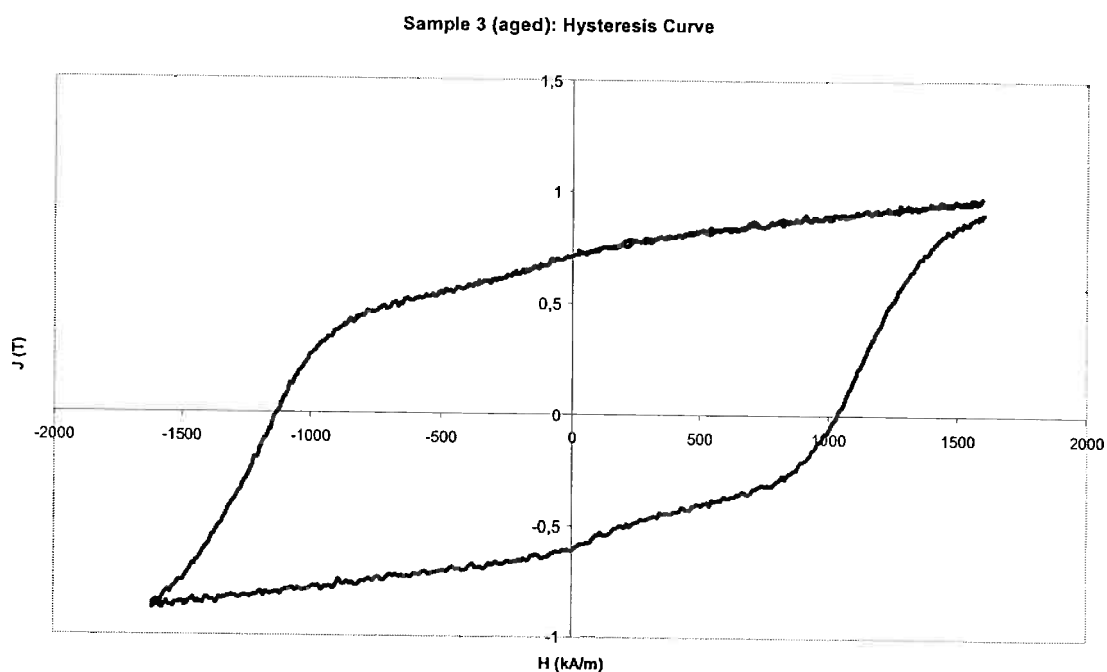


Gráfico 18: Curva de histerese para a amostra 3 antiga de MQP-A envelhecida a 150° C por 20h.

A tabela abaixo apresenta os valores de B_r e H_c para essas amostras:

SAMPLES	B_r (T)	H_c (kA/m)
1	0.79	1149
2	0.72	1139
3	0.71	1142

Tabela 5: Valores de B_r e H_c apresentados pelas curvas de histerese para as três amostras envelhecidas de MQP-A antigo a 150° C por 20h¹¹.

¹¹ Valores médios: B_r : 0,74T; H_c : 1143,3kA/m

Todas as curvas presentes no segundo quadrante (desmagnetização) foram plotadas juntas no gráfico abaixo. As curvas em azul são referentes à situação de não-envelhecimento e as vermelhas as envelhecidas:

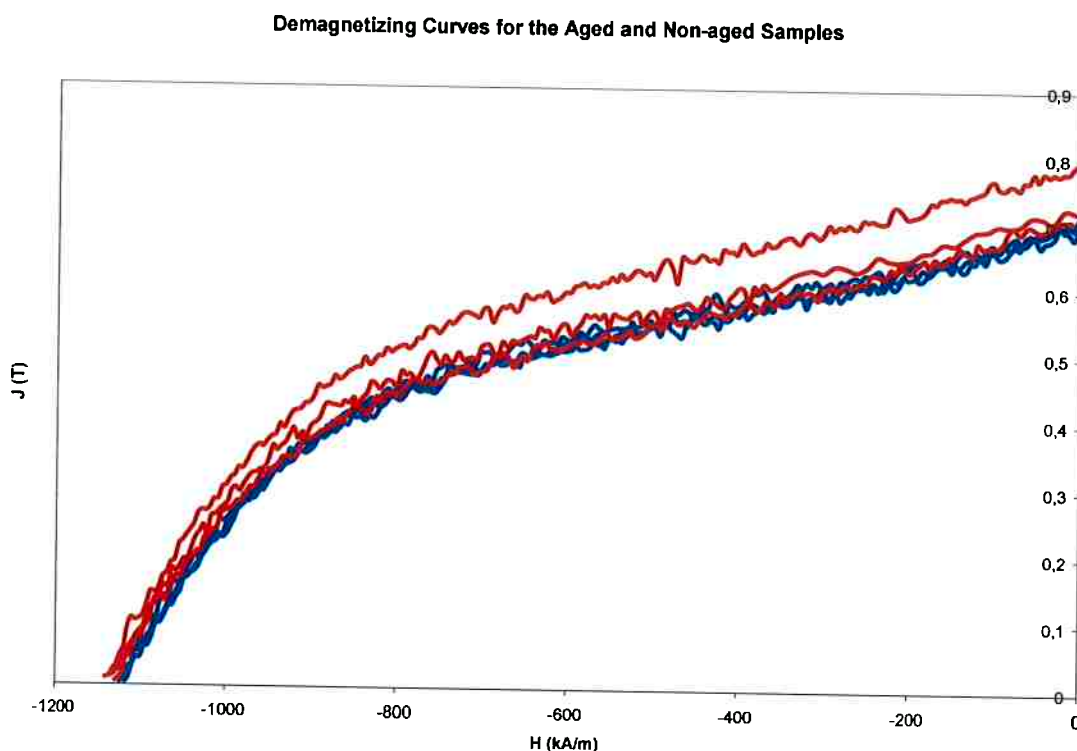


Gráfico 19: Curvas na fase desmagnetizante de todas as amostras analisadas (MQP-A antigo; MAV).

4.2.2. Análises efetuadas no MEV

4.2.2.1. Amostras envelhecidas

Seguindo a linha metodológica do trabalho, realizaram-se análises da superfície das amostras na busca por vestígios de oxidação. Como as imagens da amostra não-envelhecida já foram efetuadas, seguem-se as micrografias referentes ao novo envelhecimento:

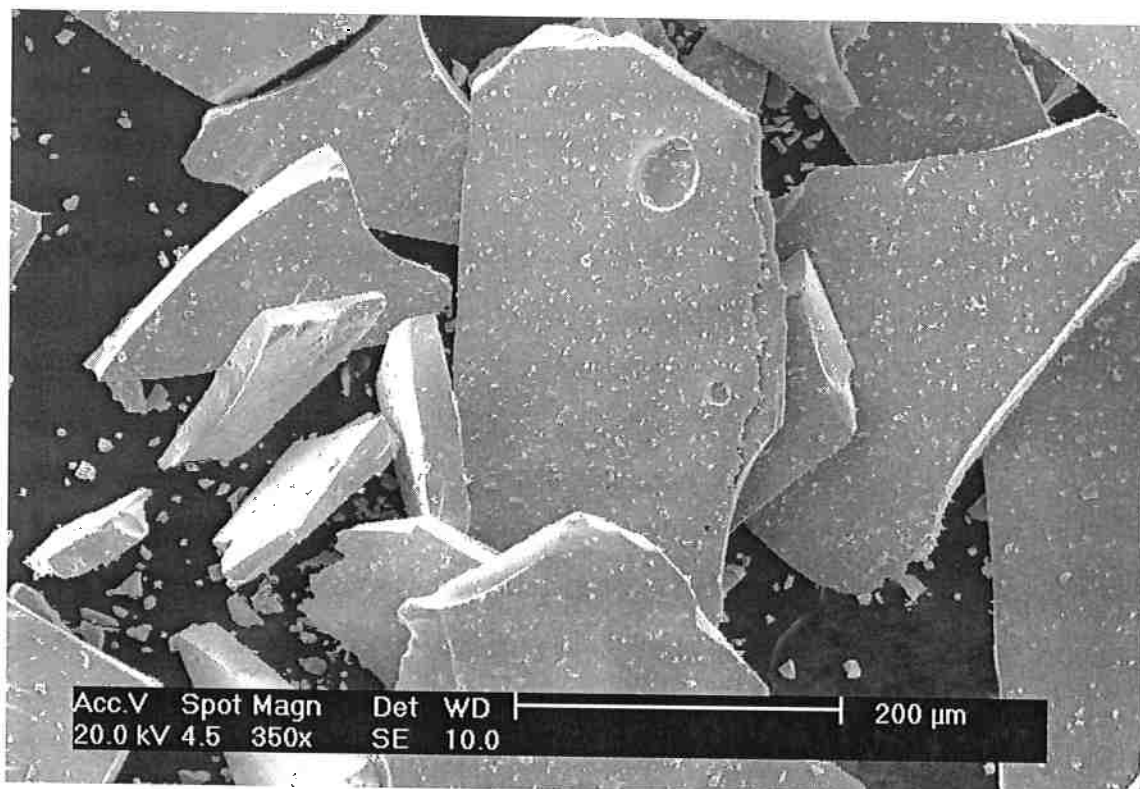


Ilustração 25: Micrografia da amostra envelhecida de Nd₂Fe₁₄B (MQP-A) feita no MEV com 350x de aumento.

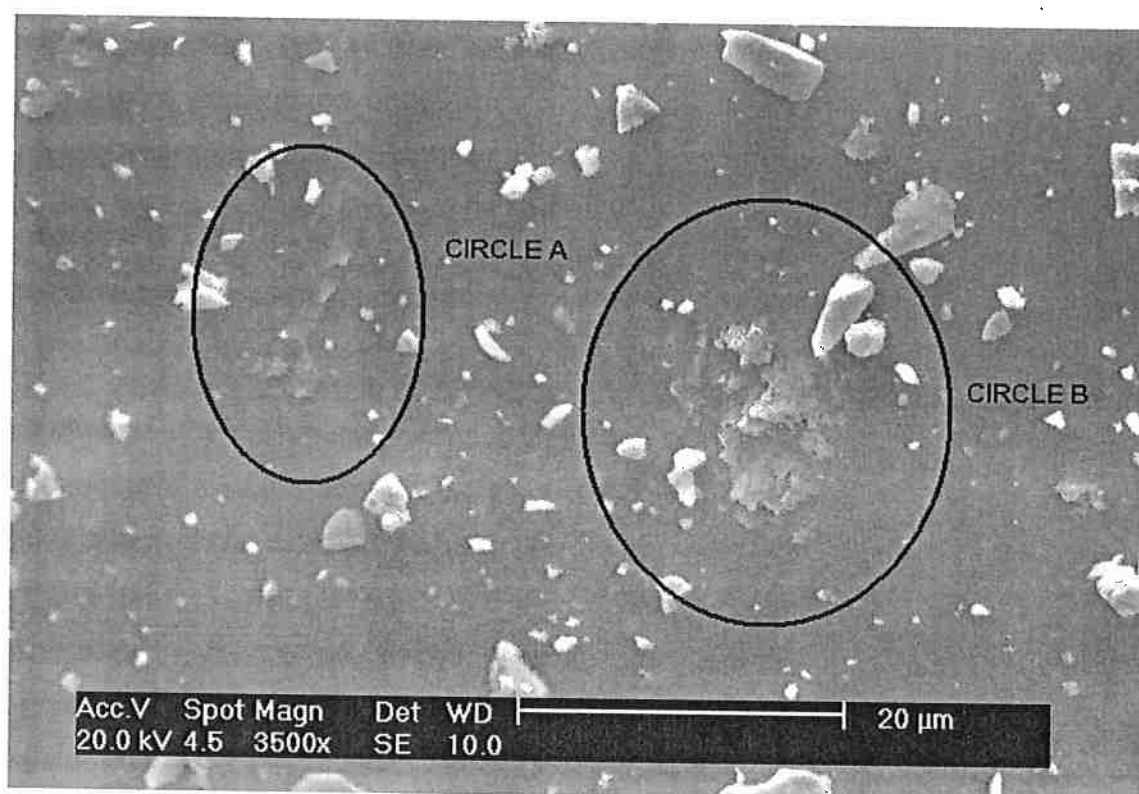


Ilustração 26: Micrografia da amostra envelhecida de Nd₂Fe₁₄B (MQP-A) feita no MEV com 3500x de aumento. Os círculos demarcados apontam possíveis morfologias de oxidação.

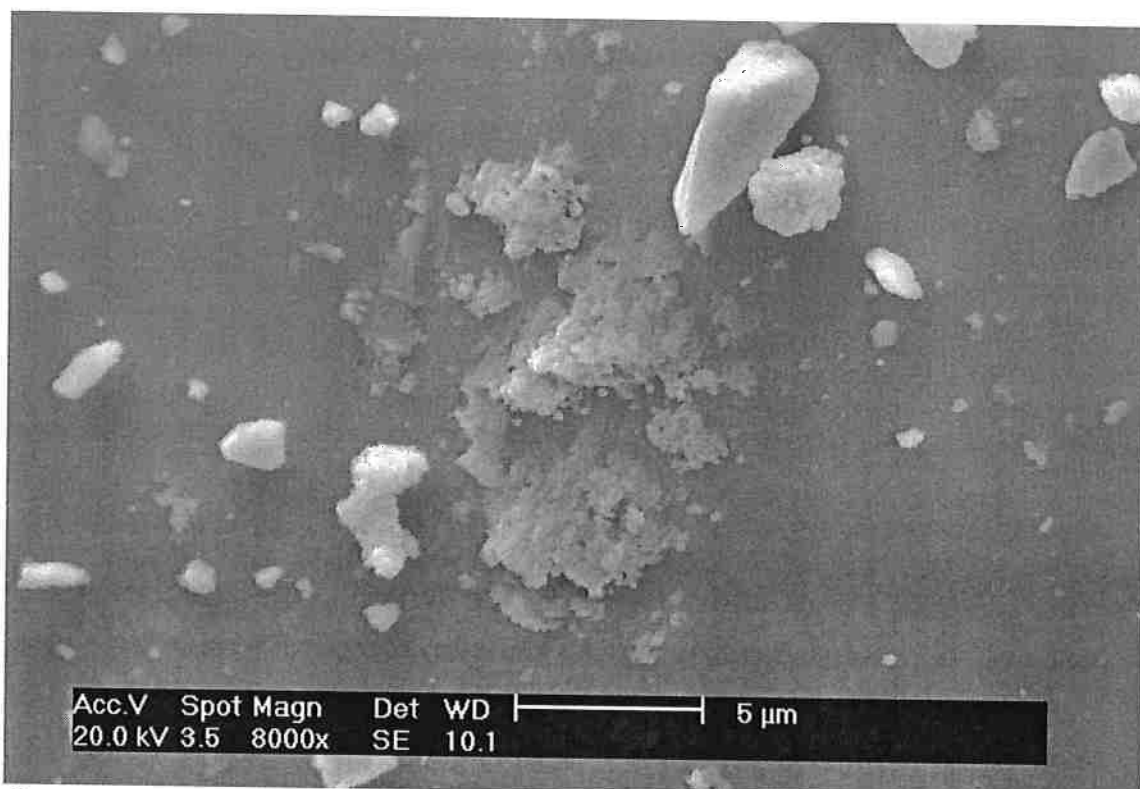


Ilustração 27: Micrografia da amostra envelhecida de MQP-A feita no MEV com 8000x de aumento. Mais uma vez reporta-se a um aspecto morfológico de possível oxidação.

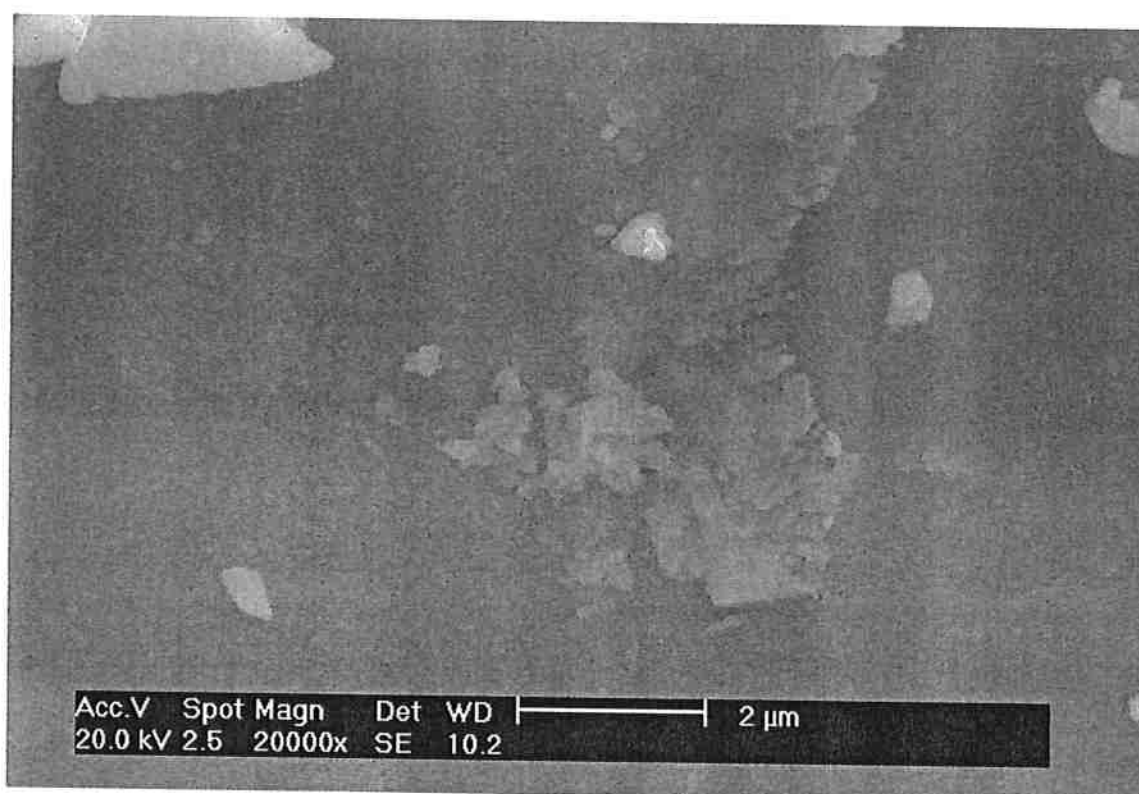


Ilustração 28: Micrografia da amostra envelhecida de MQP-A feita no MEV com 20000x de aumento. Mais uma vez reporta-se a um aspecto morfológico de possível oxidação.

Prosseguindo com a investigação, análises EDS foram também aqui realizadas na busca por evidências de oxidação via presença de O. As imagens constam do ponto de análise e das respectivas composições:

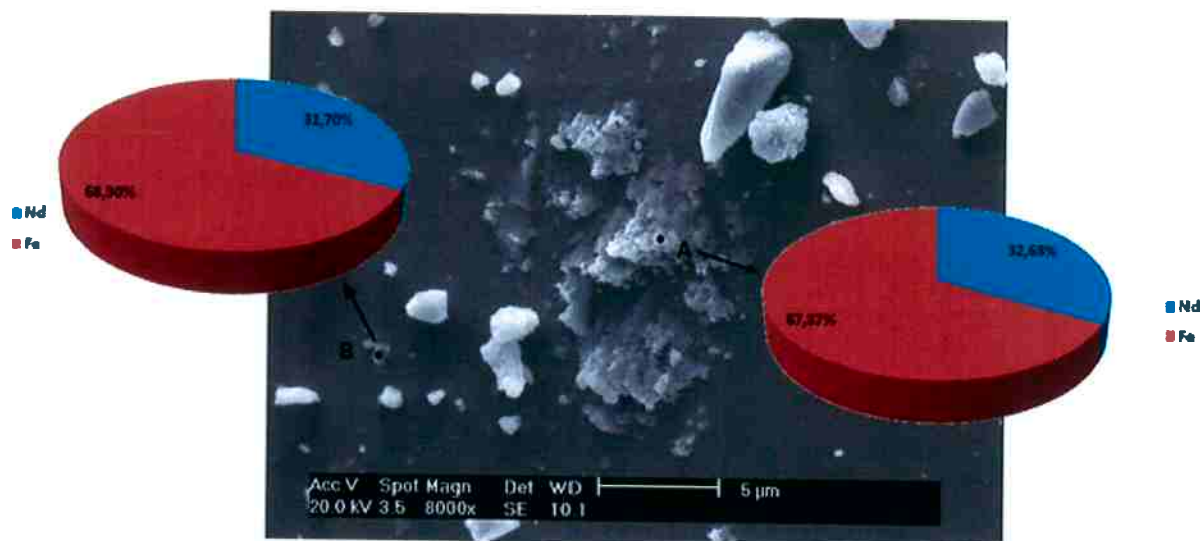


Ilustração 29: EDS sobre candidatos à fase oxidada.

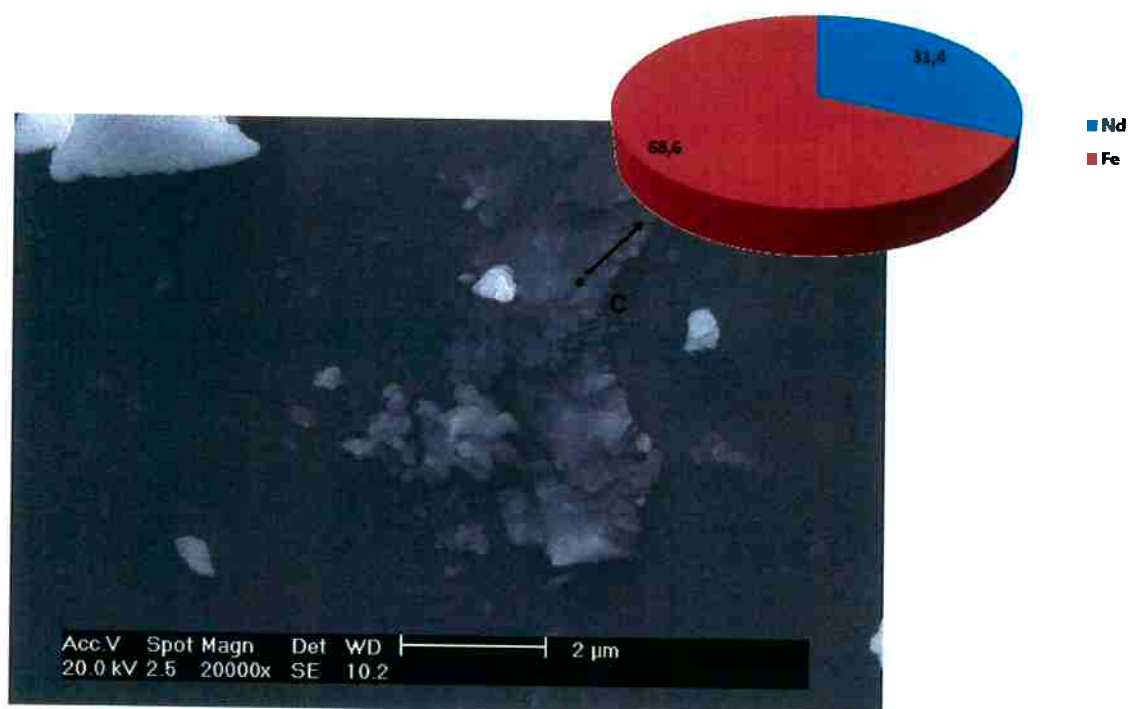


Ilustração 30: EDS sobre candidato à fase oxidada.

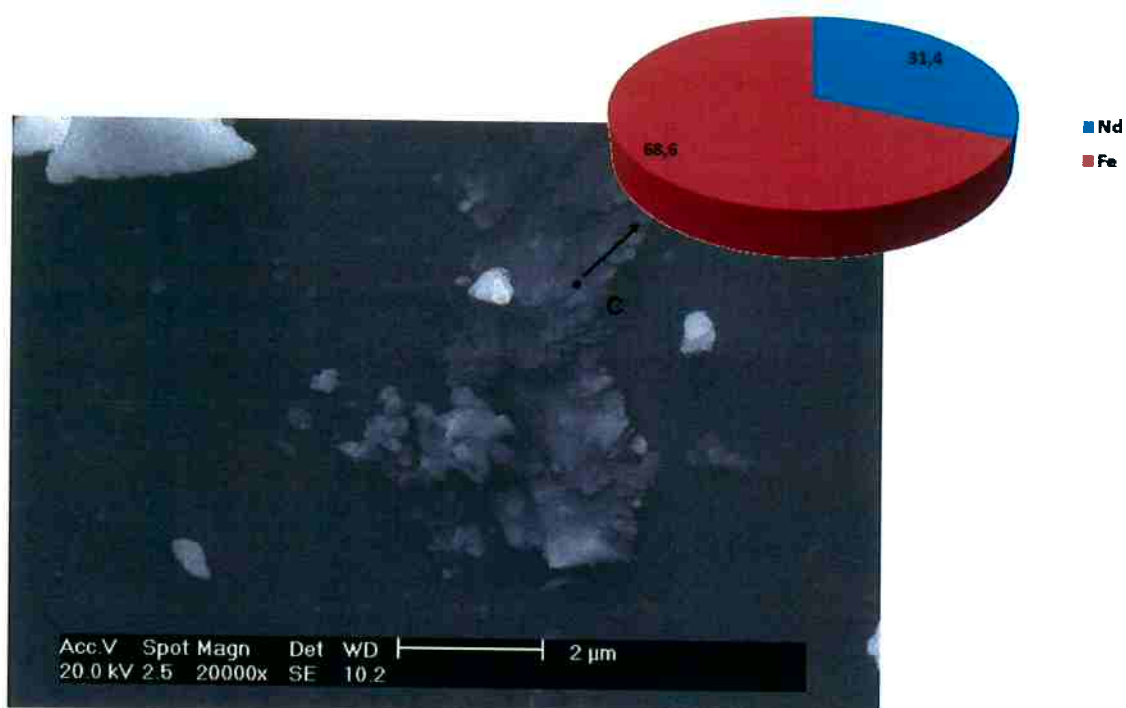


Ilustração 31: EDS sobre candidato à fase oxidada.

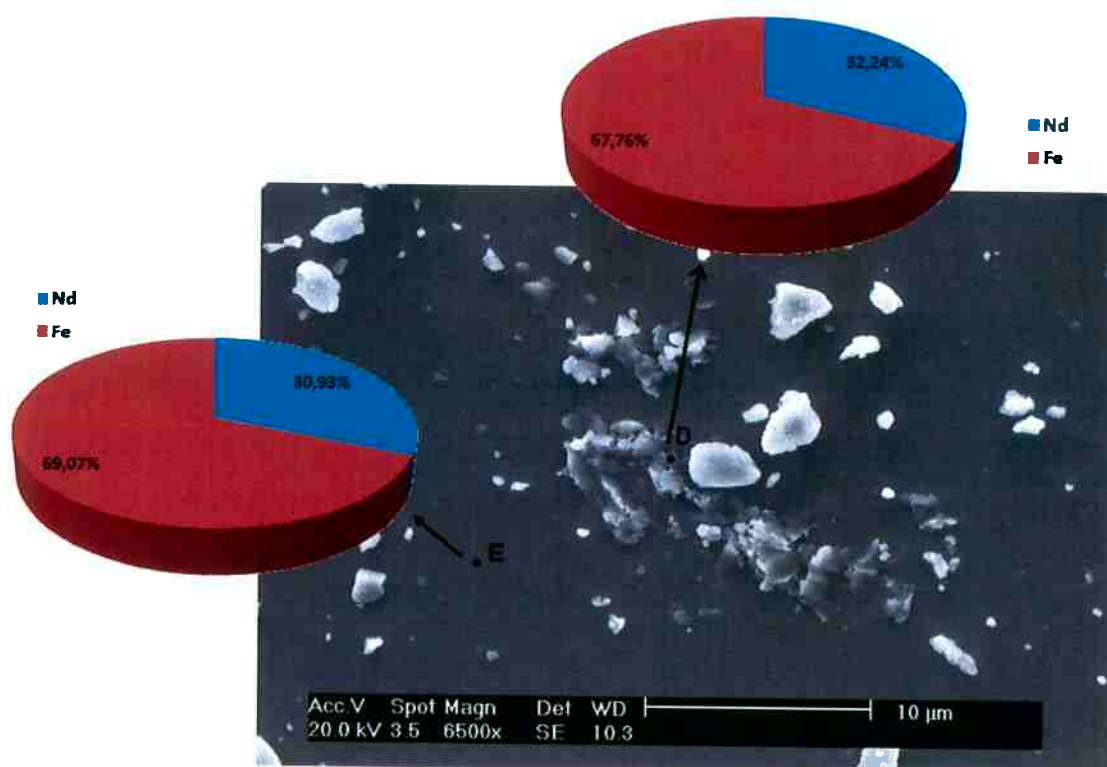


Ilustração 32: EDS sobre candidato à fase oxidada.

Mais uma vez, a evidência de O neste método de caracterização é bastante imprecisa.

O que se conclui dessa etapa da investigação é a de que este envelhecimento realizado foi, também, inconsistente. Isso porque as diferenças de remanência e coercividade observadas entre os estados envelhecidos e não-envelhecidos foi praticamente desprezíveis, chegando ao ponto de uma das curvas não-envelhecidas ter apresentado uma remanência maior do que as demais.

Relembrando que a caracterização da perda de fluxo se concentra principalmente na queda de remanência, haja visto que essa é essencialmente função da composição, fator diretamente associado com propriedades como a oxidação.

As análises EDS não surtiram grandes diferenças da etapa anterior. O Nd e o Fe tem aparecido, mas o elemento crucial de investigação apresenta teores tão pequenos que acabam recaindo sobre a margem de erro do equipamento.

A questão constatada e que se apresenta agora é a respeito do grau de precisão não só do EDS no MEV, mas também dos valores apresentados pelo MAV. As curvas de histerese mostram bastante interferência e, principalmente, discrepâncias entre os valores de remanência apresentados de diferentes leituras para a mesma amostra. Constatou-se que o erro apresentado muitas vezes superavam a própria queda de remanência esperada. Essas quedas muitas vezes atingiam 6%, e o erro observado chegava até 8%.

A possível causa por trás desse erro se relacionava principalmente à maneira com a amostra era confinada no porta-amostra. A fim evitar que os flocos ficassem demasiadamente soltos e, dessa maneira, causassem muita interferência nos dados, procurava-se pressionar a tampa-rosca o quanto possível. Porém, ao se fazer isso, muitas vezes o invólucro de teflon se rasgava, e uma pequena quantidade de pó acabava se dispersando fora do pacote. Essa fração poderia estar por trás desse erro. Ao mesmo tempo, um confinamento muito exagerado poderia dificultar o rotação dos flocos quando submetidos ao campo ou ao pulso.

Dessa maneira, a alternativa encontrada foi através da disponibilização de outro magnetômetro, este situado no LMM-IFUSP, que possuía, além de um sistema de ajustes da direção do campo mais preciso, um tipo de porta-amostra, feito de um material diamagnético¹², era capaz de armazenar a amostra sem necessidade de envelopamento ou torque excessivo de fechamento. Isso porque a capacidade de confinamento deste porta-amostra é muito maior, devido à distância entre o fundo do porta-amostra e a base da tampa.

Dessa maneira, a próxima etapa do trabalho consistiu em repetir um envelhecimento que, baseado nos anteriores, deve se situar entre aqueles parâmetros. Como pensado previamente, a nova tentativa será de 200° C por 20h.

Nessa nova etapa do trabalho serão utilizadas as novas amostras de MQP-A e MQP-B2 fornecidas pela Magnequench, o que provavelmente melhorará as condições de análise.

Quanto às medições magnéticas, utilizar-se-á o MAV do LMM-IFUSP.

4.3. Novas amostras de MQP-A e MQP-B2 (envelhecimento de 200° C por 20h)

O envelhecimento aqui foi procedido num forno-mufla utilizando cadinhos de aço inoxidável. Também aqui não havia controle atmosférico. As massas utilizadas se encontram na tabela abaixo.

¹² Materiais ou substâncias diamagnéticas são aquelas que, quando sujeitas a um campo magnético muito forte, são ligeiramente repelidas. O porta-amostra do MAV anterior era feito de um material polimérico.

Amostra	Massa (g)
MQP-A n-e	0,0694
MQP-A e	0,1076
MPQ-B2 n-e	0,1399
MQP-B2 e	0,0842

Tabela 6: valores de massa utilizadas no envelhecimento das amostras¹³.

4.3.1. Análises no MAV^(LMM-IFUSP)

De acordo com os usuários desse equipamento, o erro é tão desprezível entre diferentes medidas (em torno de 1,2%) que pode se restringir a uma única análise.

Dessa forma, as quatro amostras (MQP-A envelhecido e não-envelhecido e MQP-B2 envelhecido e não-envelhecido) foram submetidas às medições no equipamento.

Os resultados seguem abaixo:

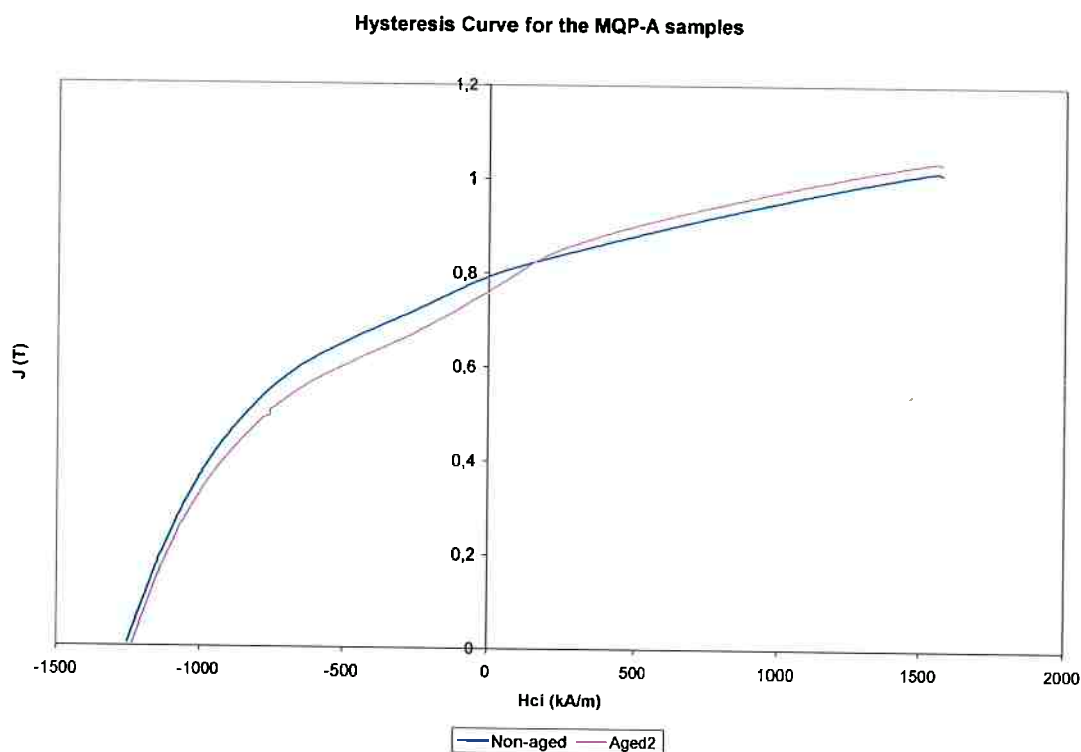


Gráfico 20: Curva de histerese construída no MAV do LMM-IFUSP para a amostra de MQP-A, onde a curva rosa é a envelhecida e a preta a não-envelhecida.

¹³ N-E: não-envelhecida; E: envelhecida.

A tabela abaixo relaciona os valores de B_r e H_c encontrados no gráfico anterior:

	MQP-A n-e	MQP-A e
B_r (T)	0,79	0,76
H_{ci} (kA/m)	1250	1235

Tabela 7: Valores de B_r e H_c encontrados para as amostras envelhecidas e não-envelhecidas de MQP-A a partir da curva de histerese construída no MAV do LMM-IFUSP.

Abaixo, tem-se a curva de histerese para a amostra de MQP-B2:

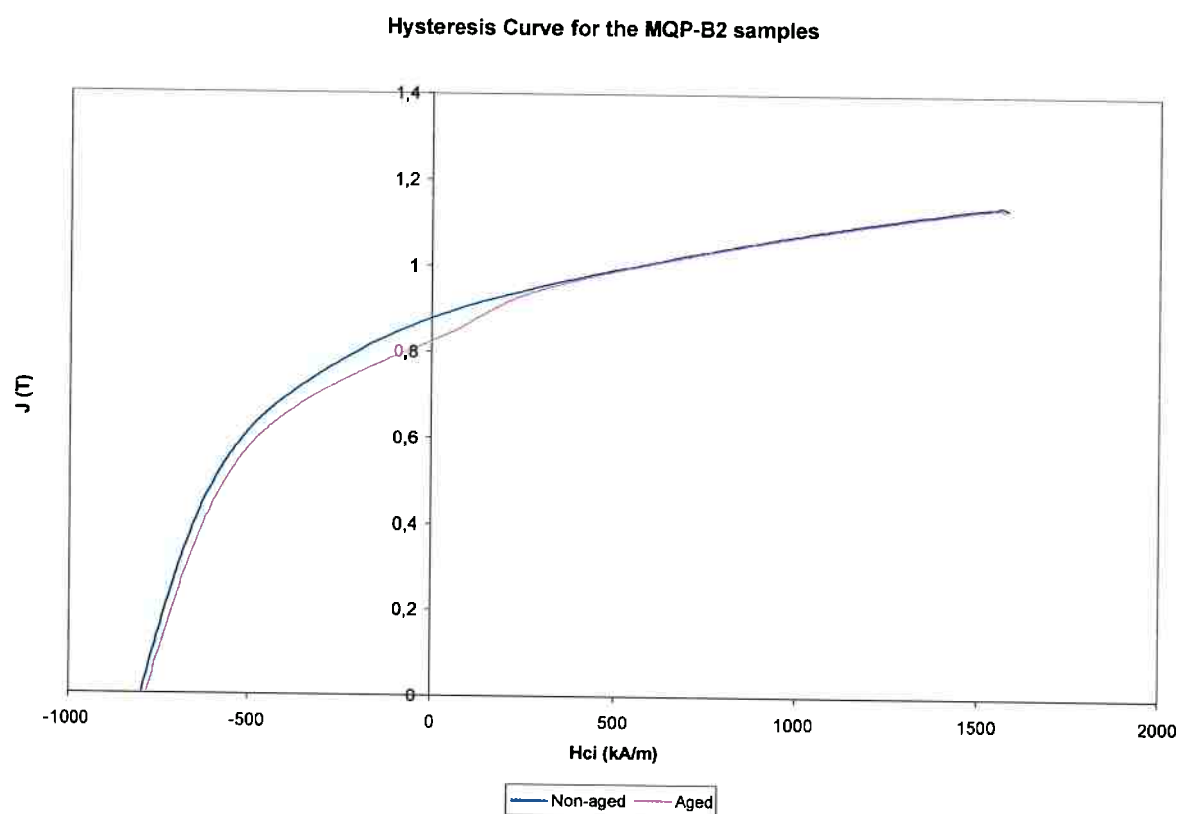


Gráfico 21: Curva de histerese construída no MAV do LMM-IFUSP para a amostra de MQP-B2, onde a curva rosa é a envelhecida e a preta a não-envelhecida.

A tabela abaixo relaciona os valores de B_r e H_c encontrados no gráfico anterior:

	MQP-B2 n-e	MQP-B2 e
B_r (T)	0,88	0,82
H_{ci} (kA/m)	792	777

Tabela 8: Valores de B_r e H_c encontrados para as amostras envelhecidas e não-envelhecidas de MQP-B2 a partir da curva de histerese construída no MAV do LMM-IFUSP.

4.3.2. Observação da microestrutura de superfície pelo MEV

4.3.2.1. As amostras de MQP-A

Nessa etapa de análise do MEV, além das superfícies dos flocos que já vinham sendo observadas, também passou a se considerar as superfícies de fratura.

A ilustração abaixo relaciona, sob a mesma magnificação, micrografias da amostra não-envelhecida e envelhecida de MQP-A:

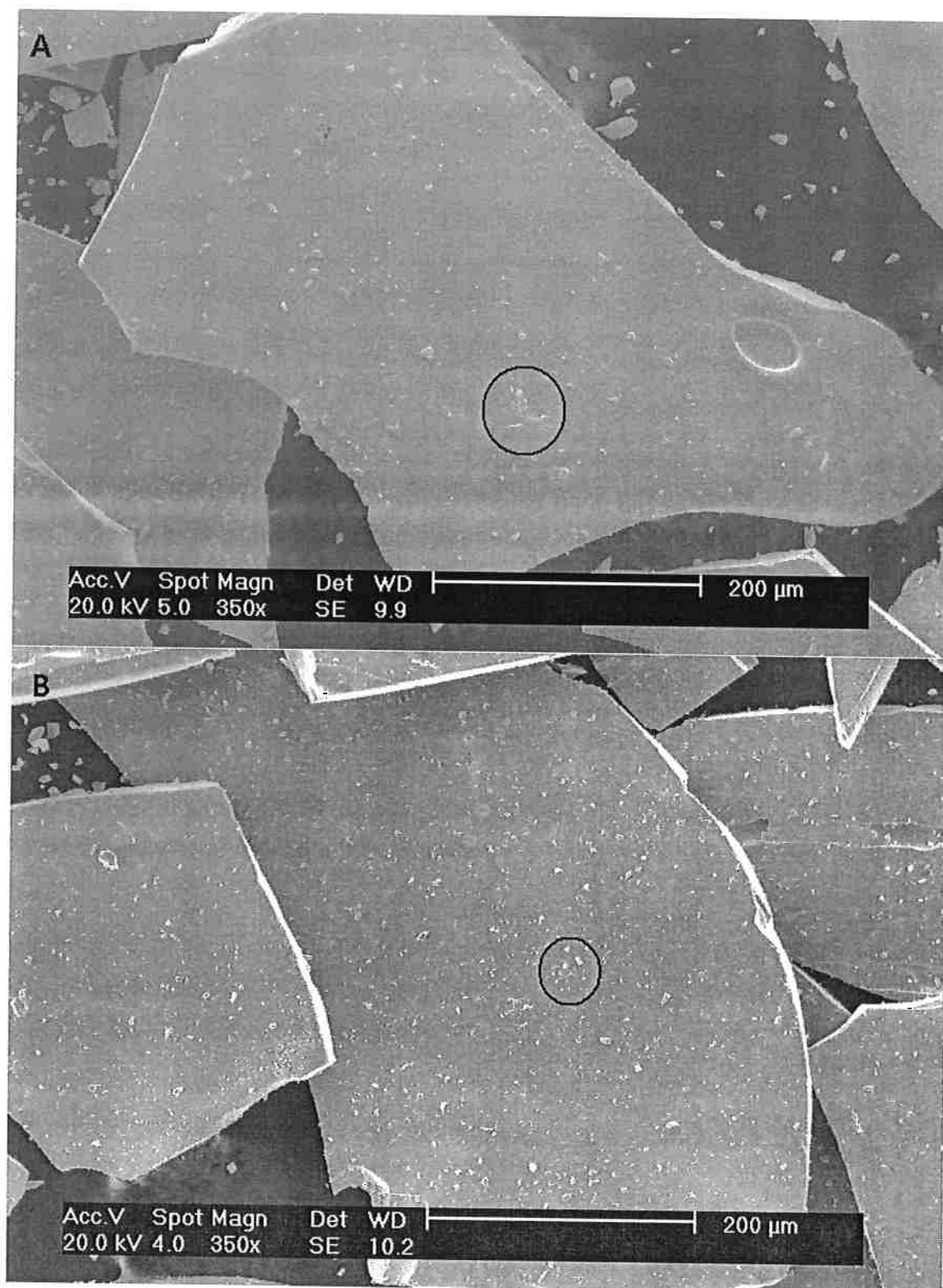


Ilustração 33: Imagens reproduzidas no MEV usando elétrons secundários com 350x de ampliação de uma amostra não-envelhecida (a) e outra envelhecida (b) de MQP-A. Os círculos mostram os lugares onde as próximas ampliações foram feitas.

A próxima ampliação revela a ilustração abaixo:



Ilustração 34: Imagens reproduzidas no MEV usando elétrons secundários com 3500x de aumento de uma amostra não-envelhecida (a) e outra envelhecida (b) de MQP-A. Os círculos mostram os lugares onde as próximas ampliações serão feitas.

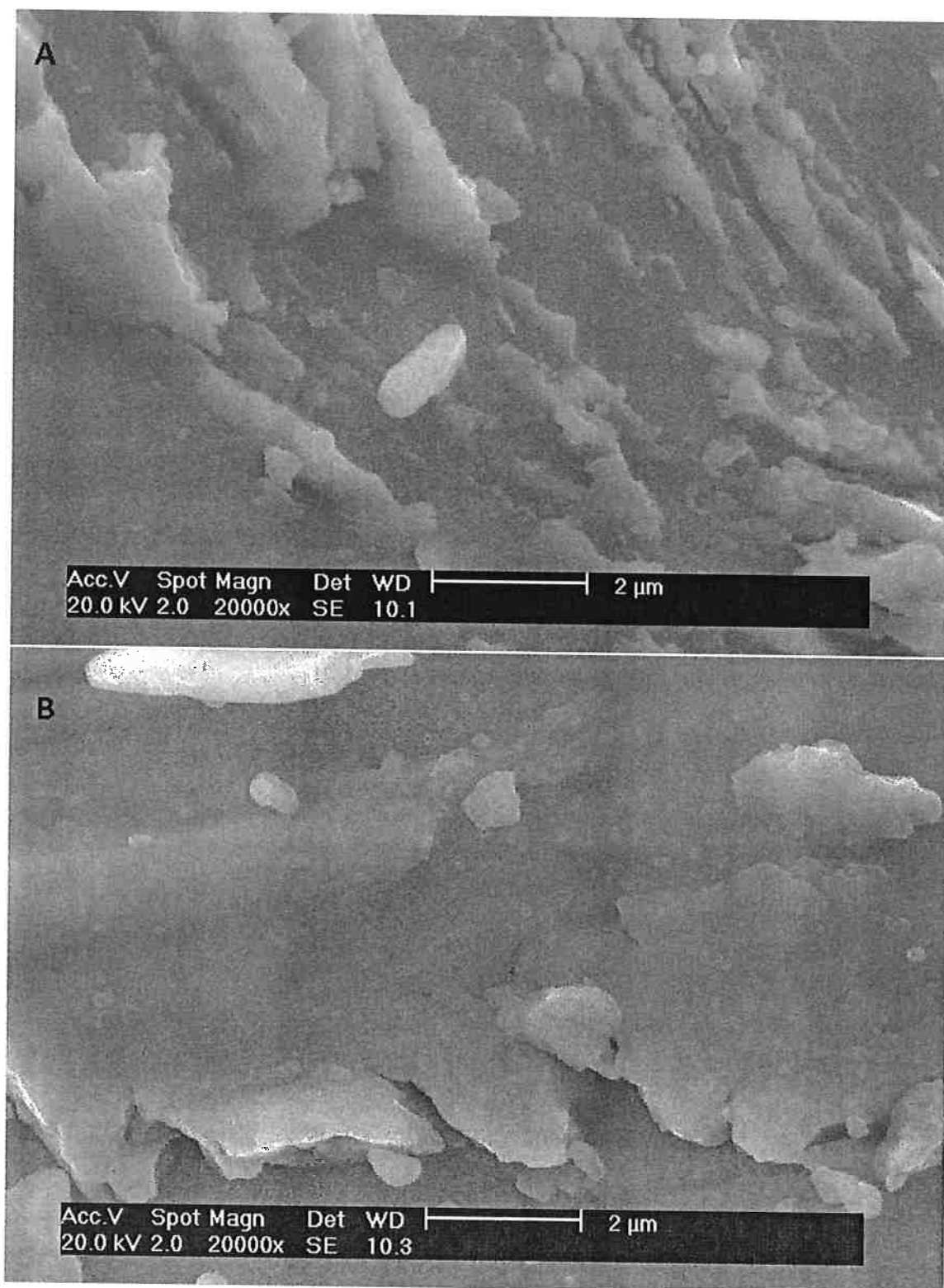


Ilustração 35: Imagens reproduzidas no MEV usando elétrons secundários com 20000x de aumento de uma amostra não-envelhecida (a) e outra envelhecida (b) de MQP-A (ampliação dos círculos 1 e 2).

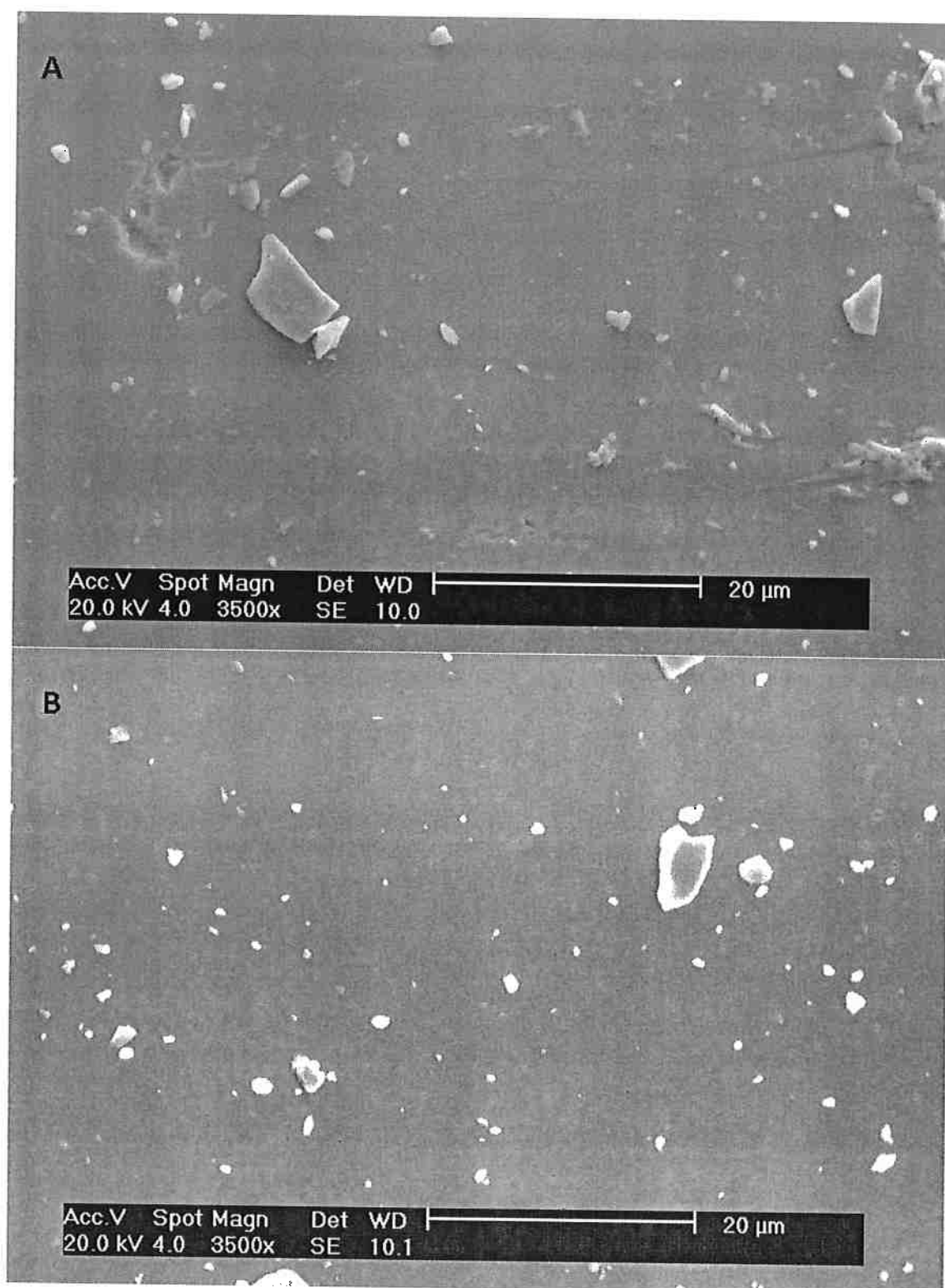


Ilustração 36: Imagens reproduzidas no MEV usando elétrons secundários com 3500x de aumento de uma amostra não-envelhecida (a) e outra envelhecida (b) de MQP-A (ampliação dos círculos 3 e 4).

Foram reproduzidas também imagens da superfície “limpa”:

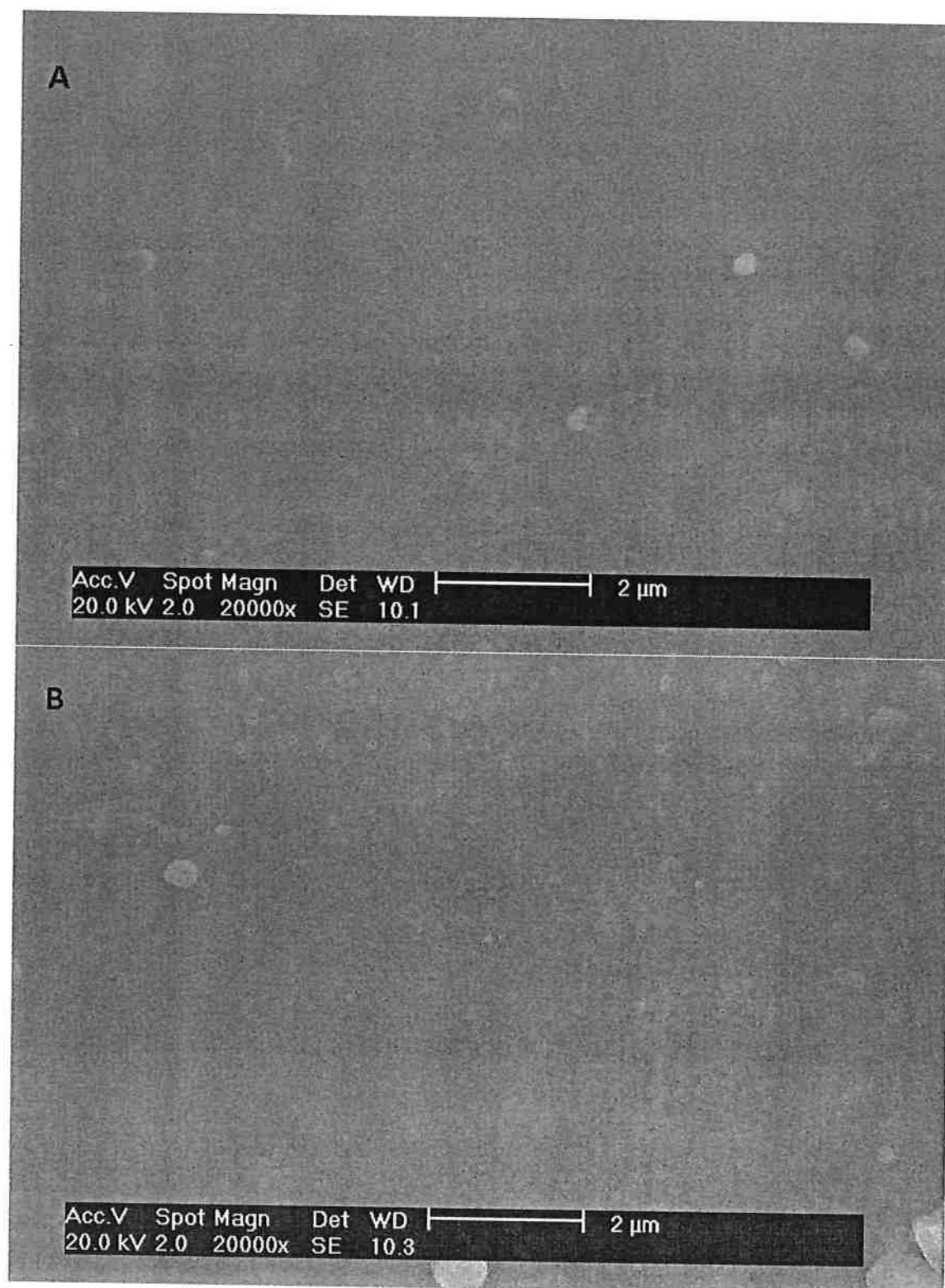


Ilustração 37: Imagens reproduzidas no MEV usando elétrons secundários com 20000x de aumento de uma amostra não-envelhecida (a) e outra envelhecida (b) de MQP-A numa região mais “limpa”.

Agora, o procedimento se ateve nas superfícies de fratura. As próximas imagens fazem um mapeamento dessas regiões:

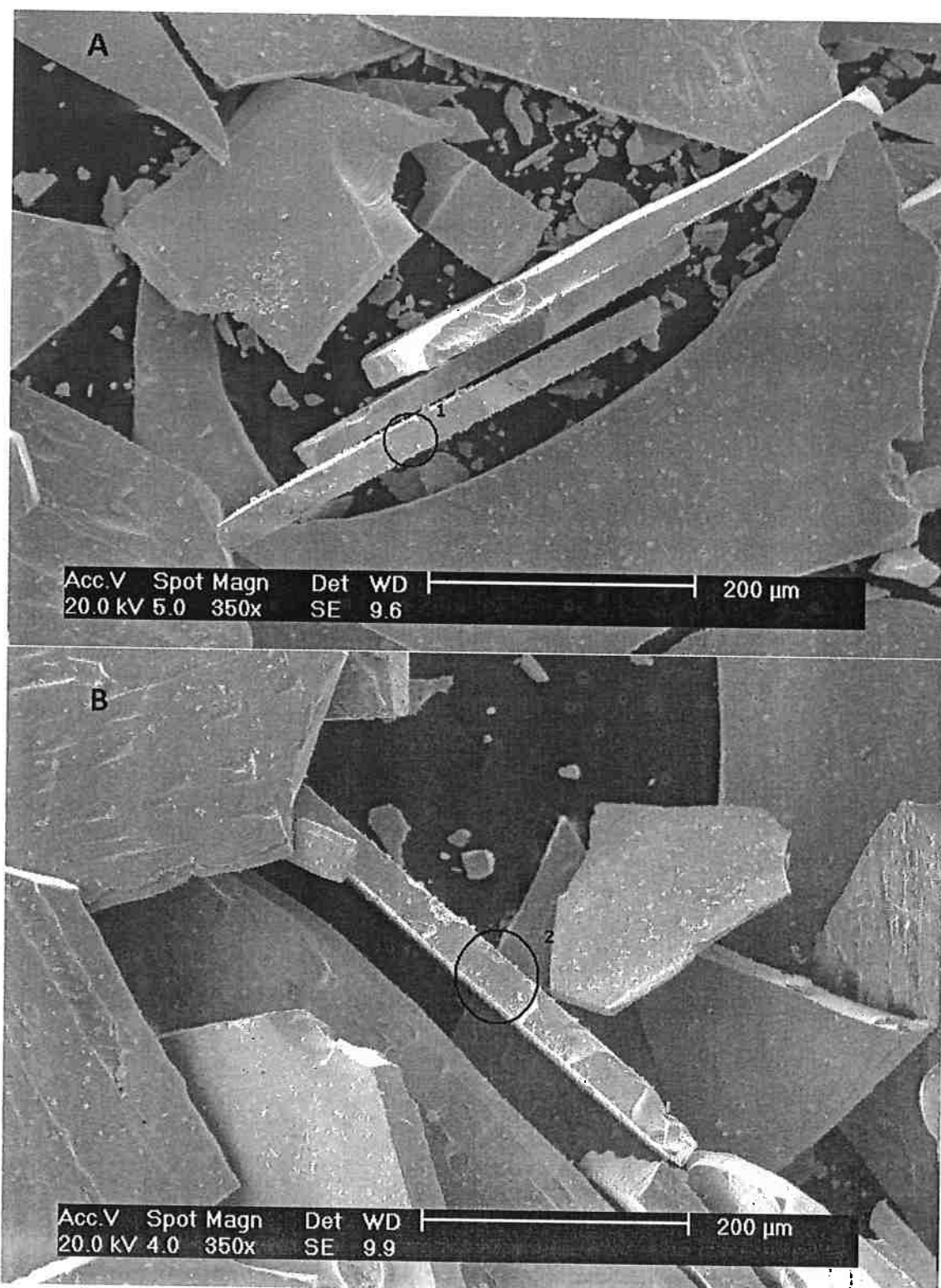


Ilustração 38: Imagens reproduzidas no MEV usando elétrons secundários com 350x de aumento de uma amostra não-envelhecida (a) e outra envelhecida (b) de MQP-A sobre as superfícies de fratura. Os círculos indicam a próxima magnificação.

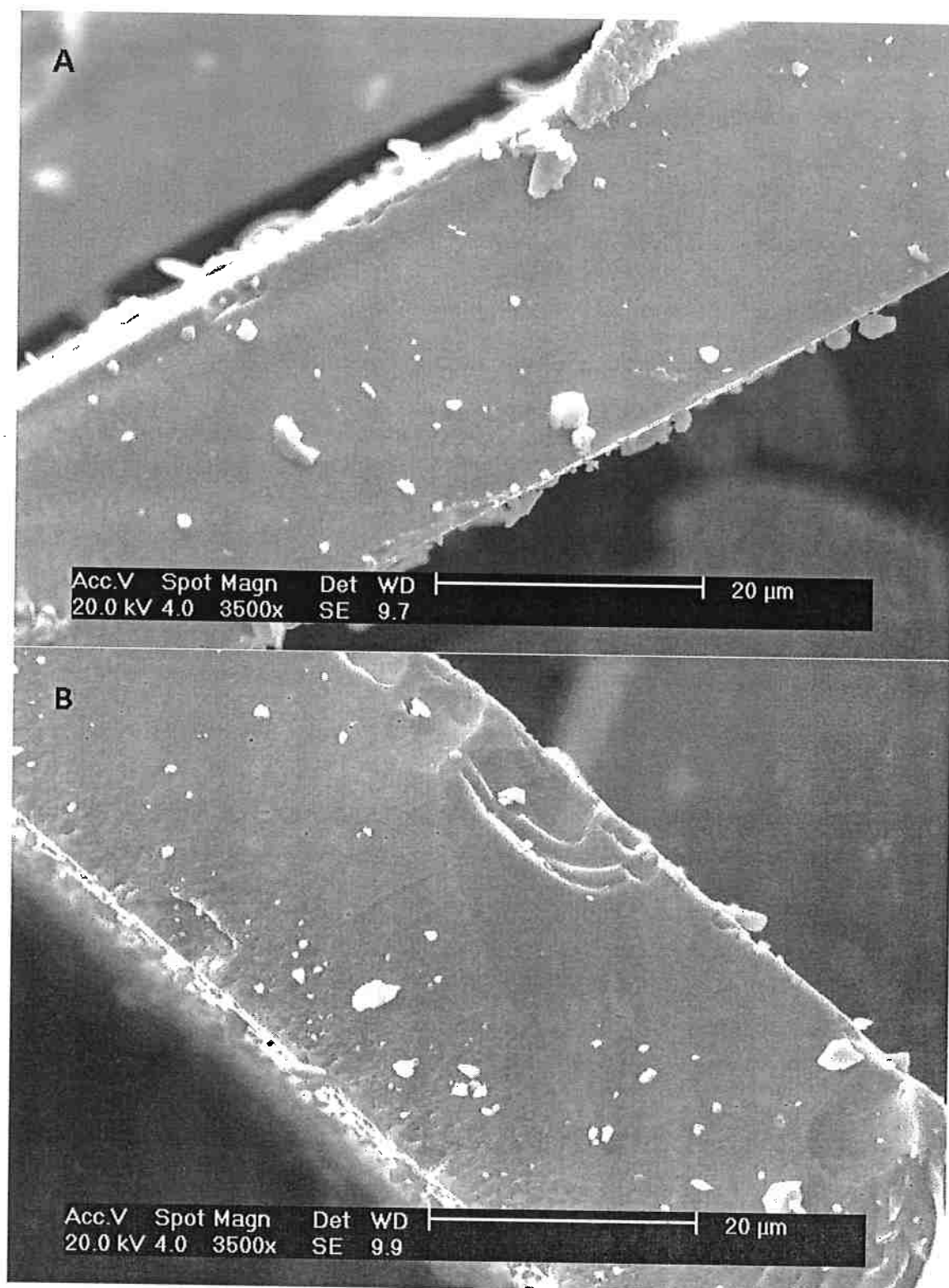


Ilustração 39: Imagens reproduzidas no MEV usando elétrons secundários com 3500x de aumento de uma amostra não-envelhecida (a) e outra envelhecida (b) de MQP-A sobre as superfícies de fratura.

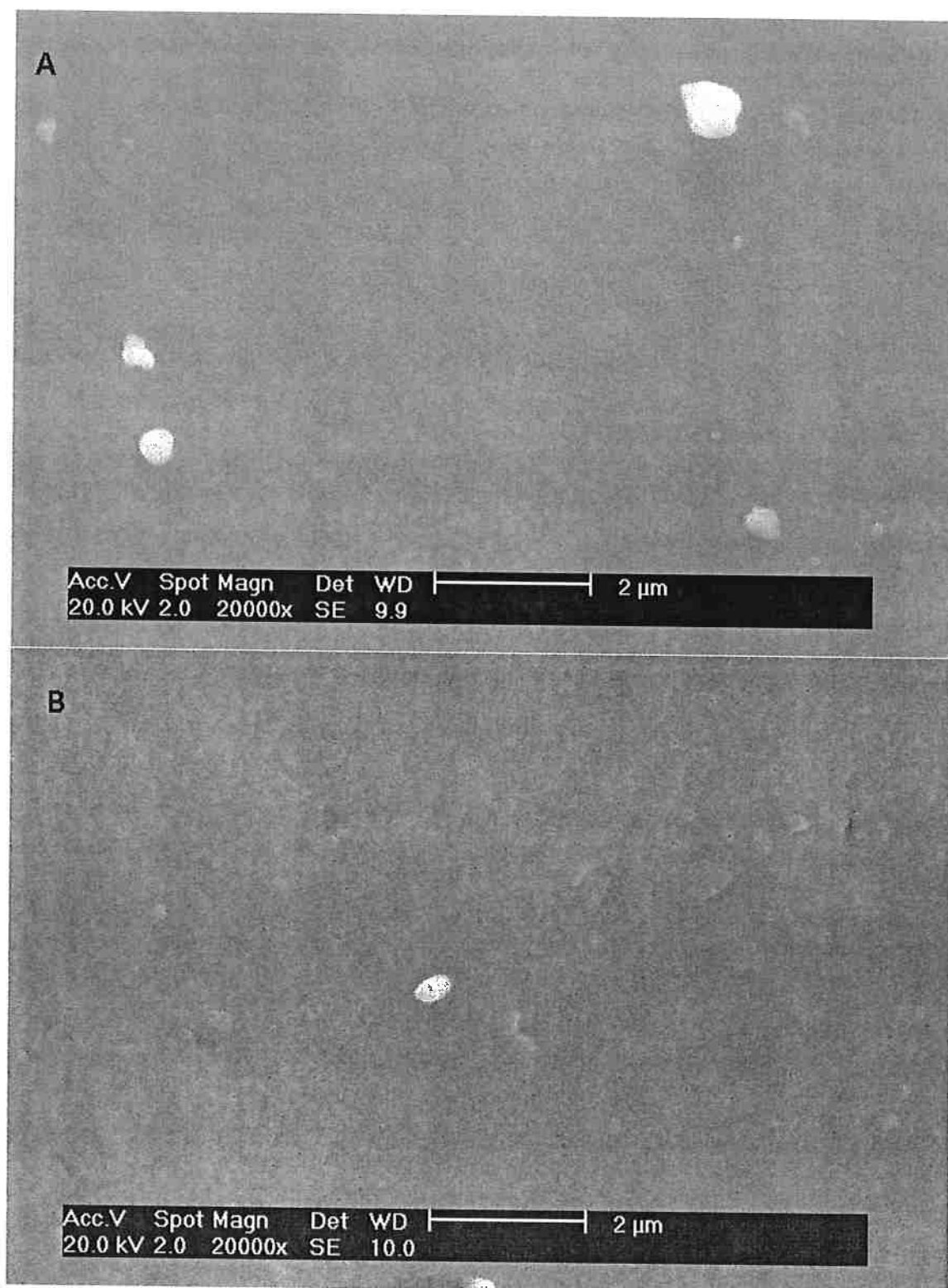


Ilustração 40: Imagens reproduzidas no MEV usando elétrons secundários com 20000x de aumento de uma amostra não-envelhecida (a) e outra envelhecida (b) de MQP-A sobre as superfícies de fratura.

4.3.2.2. As amostras de MQP-B2

Sob a mesma linha de análise feita para o MQP-A, segue-se aqui a seqüência referente à amostra de MQP-B2:

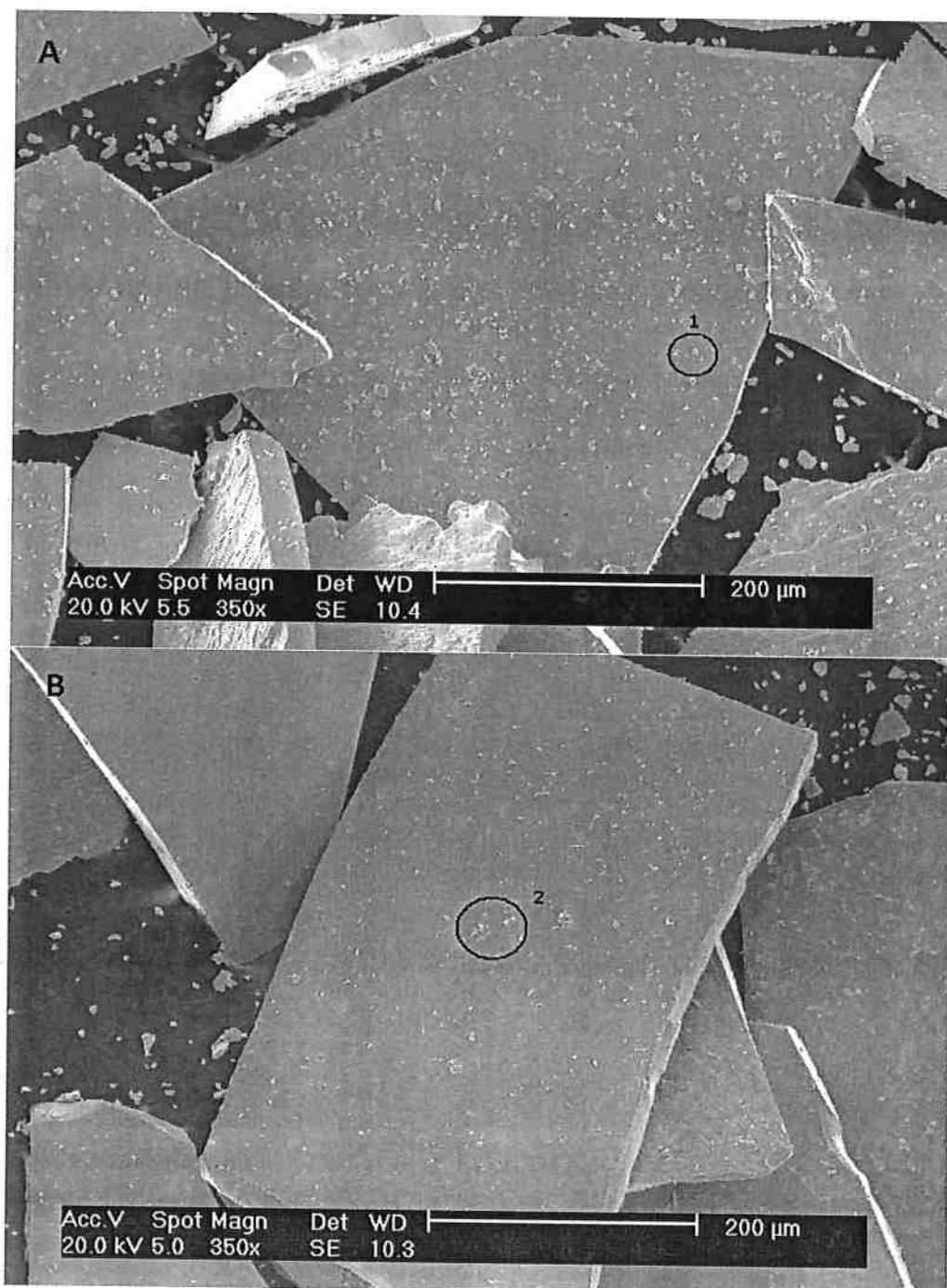


Ilustração 41: Imagens reproduzidas no MEV usando elétrons secundários com 350x de ampliação de uma amostra não-envelhecida (a) e outra envelhecida (b) de MQP-B2. Os círculos mostram os lugares onde as próximas ampliações foram feitas.

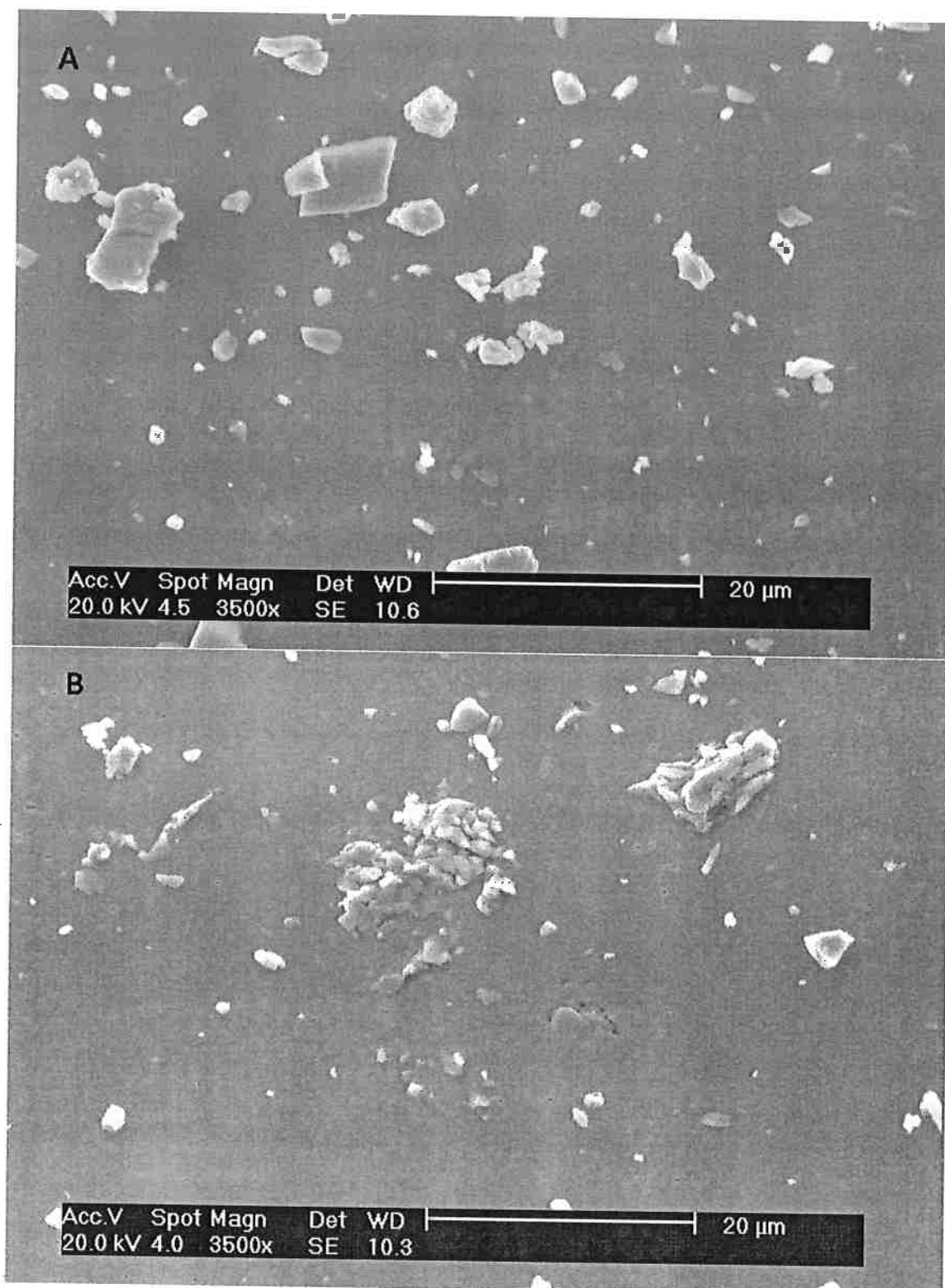


Ilustração 42: Imagens reproduzidas no MEV usando elétrons secundários com 3500x de ampliação de uma amostra não-envelhecida (a) e outra envelhecida (b) de MQP-B2 a partir dos círculos indicados na ilustração anterior.

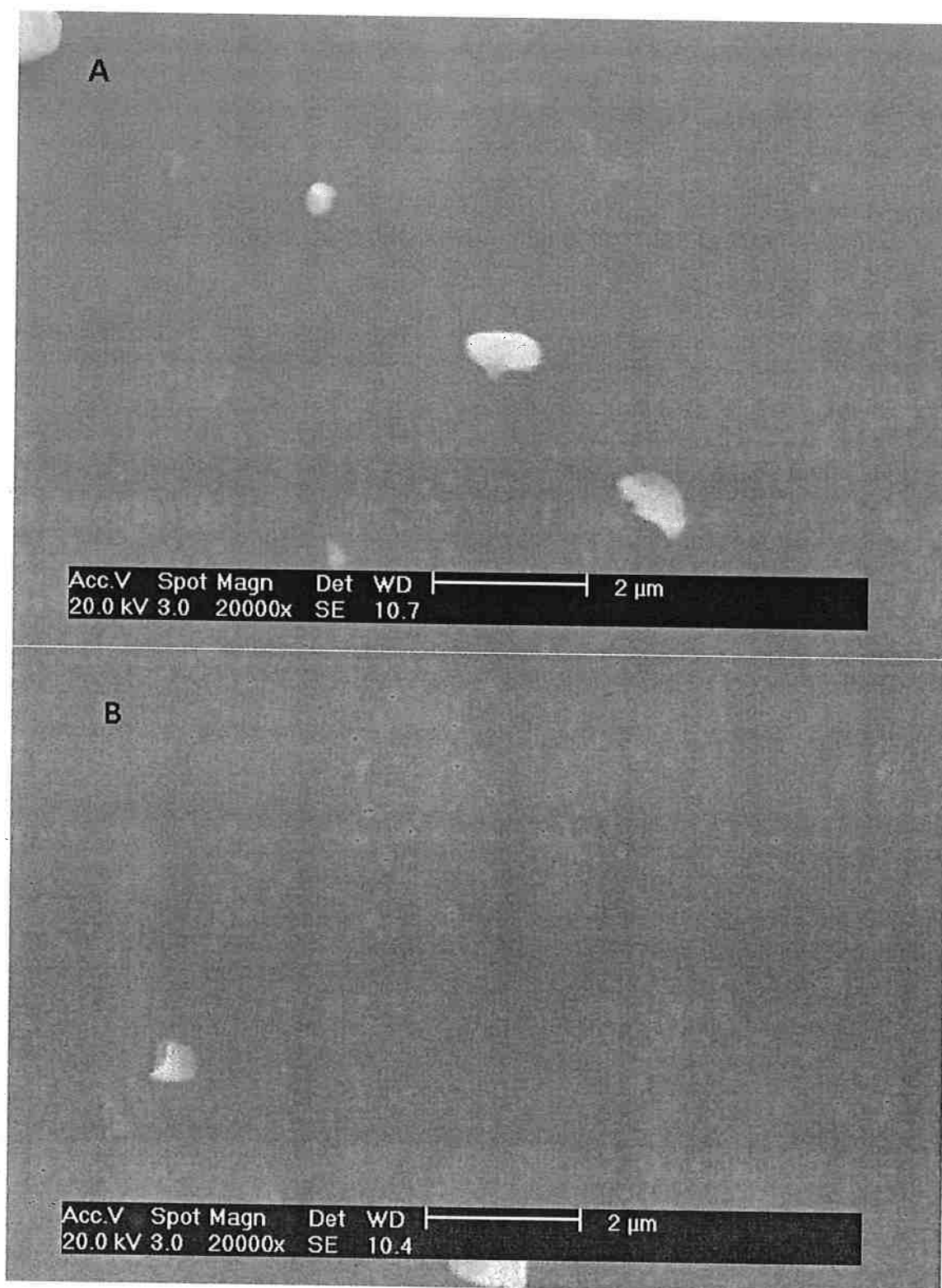


Ilustração 43: Imagens reproduzidas no MEV usando elétrons secundários com 20000x de ampliação de uma amostra não-envelhecida (a) e outra envelhecida (b) de MQP-B2 mostrando regiões mais claras.

As fraturas também passaram pelo mesmo detalhamento. Segue abaixo a seqüência correspondente à análise dessas superfícies.

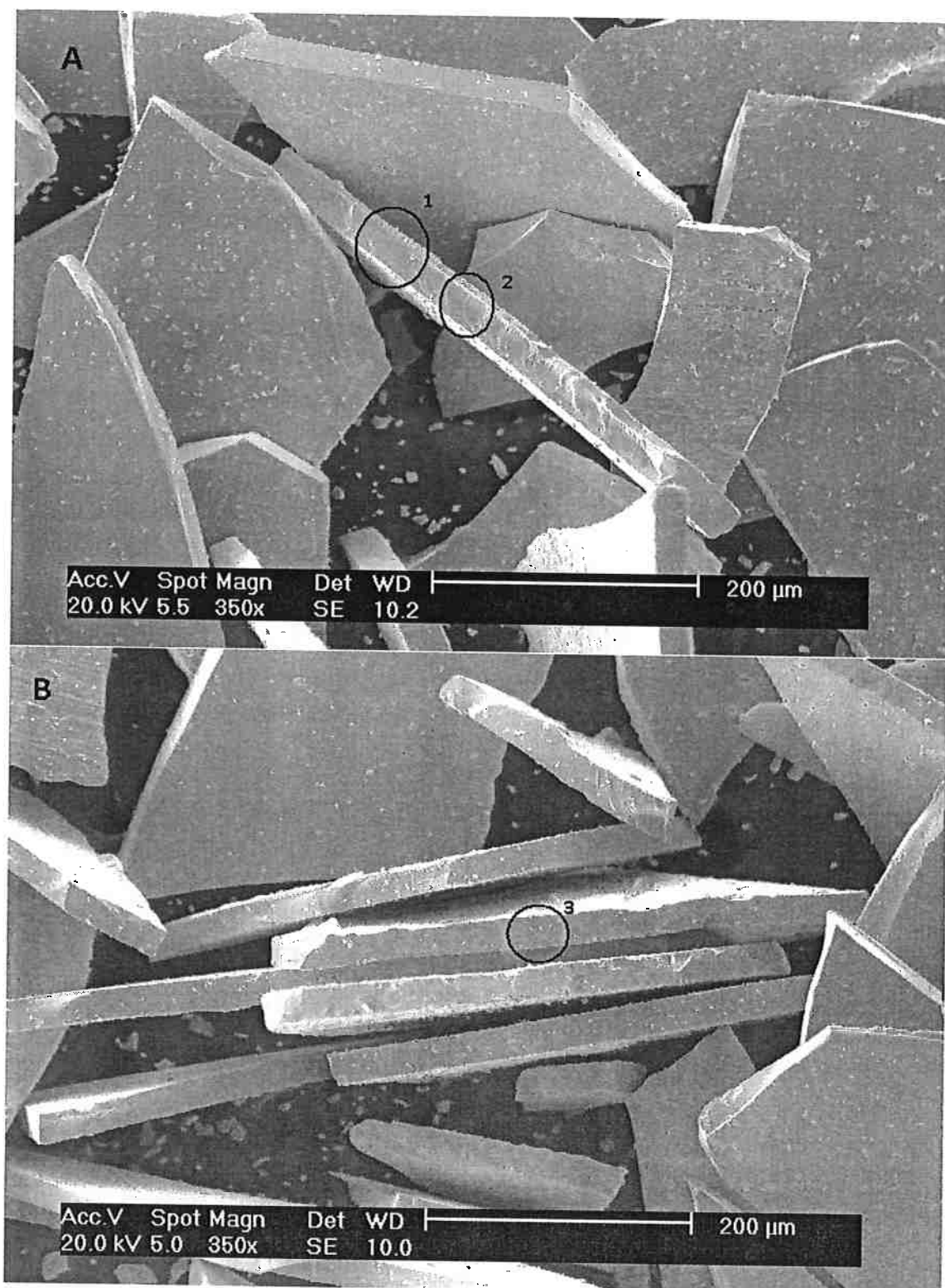


Ilustração 44: Micrografias realizadas no MEV com 350x de aumento com elétrons secundários preferencialmente das superfícies de fratura. Os círculos indicam os próximos aumentos.

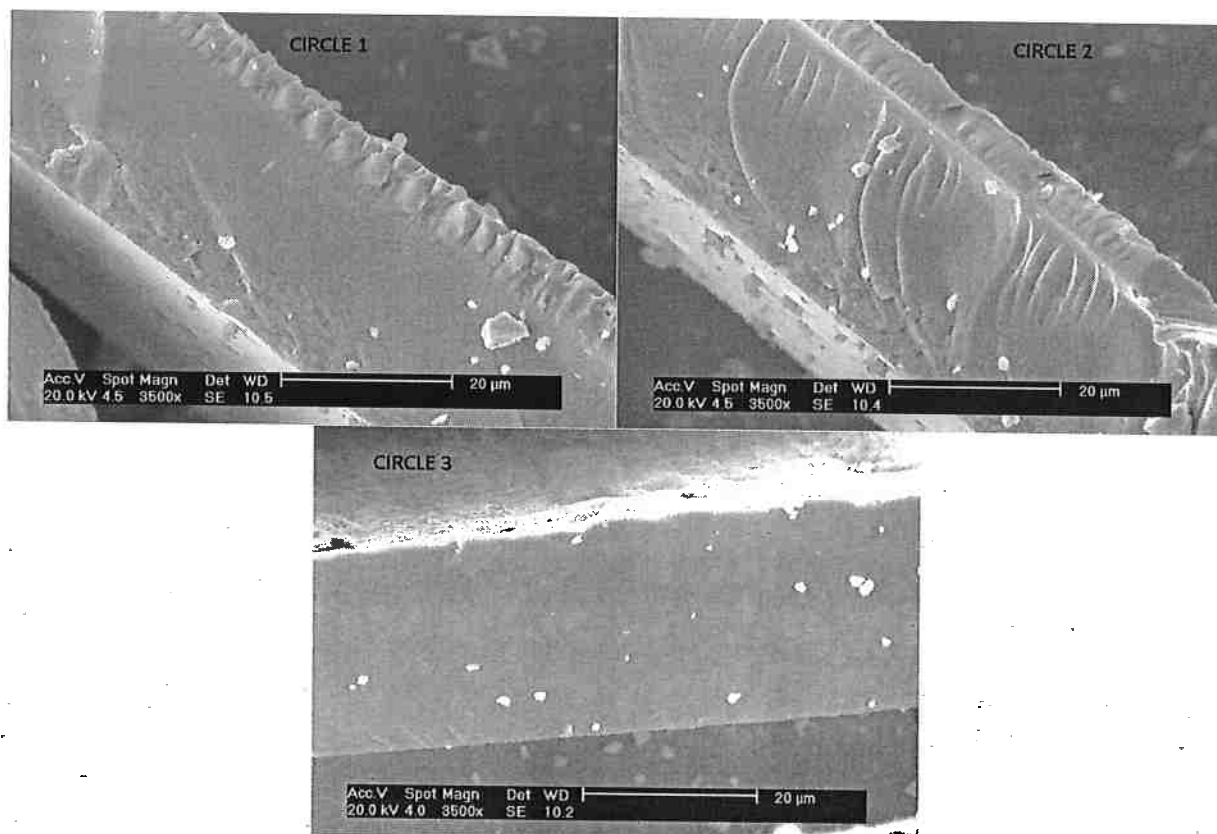


Ilustração 45: Micrografias realizadas no MEV com 3500x de aumento com elétrons secundários a partir das indicações feitas na ilustração anterior.

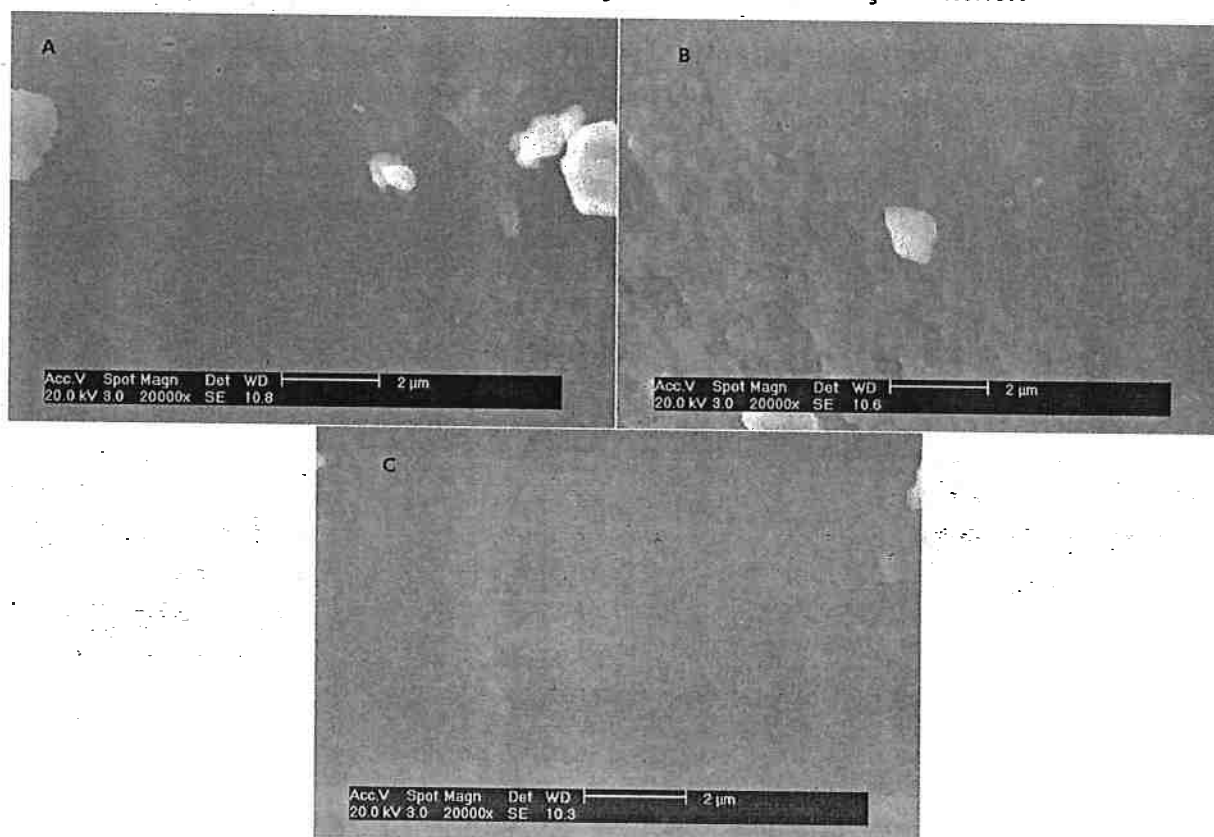


Ilustração 46: Os mesmos pontos anteriormente micrografados, porém com 20000x de aumento. A saber: A) Círculo 1, B) círculo 2 e c) Círculo 3.

Sobre essa última etapa do trabalho, observa-se que este envelhecimento realizado por fim consegue envelhecer também magneticamente. Os ciclos de histerese deixam claro a visível queda de remanência que os materiais, tanto o MQP-A quanto o MQP-B2, vieram a sofrer.

Os dados experimentais corroboram com as informações no catálogo (anexos A e B): valores mais altos de B_r e menores de H_{ci} para o B2 em relação ao A. Comparativamente aos dados do catálogo (onde a perda de fluxo total do MQP-A é de 6% a 150° C e 100h, e 6,5% para o MQP-B2 nas mesmas condições¹⁴), o envelhecimento de B_r no B2 era maior do que o A: um decréscimo de 3,97% na remanência do MQP-A versus 7,13% no MQP-B2. A coercividade também diminuiu nas duas amostras: 1,2% no MQP-A e 1,9% no MQP-B2.

Em ambas as curvas de histerese ocorre a mesma peculiaridade: a existência de dois campos coercivos (duas variações visíveis na curva de desmagnetização). Mais uma vez fica a evidência de que existem diferenças de condições dentro do mesmo material, o que se leva a crer novamente na existência de um envelhecimento mais efetivo na parte mais externa dos flocos e outra menos na parte nuclear.

A explicação para o fato de que o MQP-B2 tenha maior remanência, envelheça mais e tenha menor coercividade do que o MQP-A reside no fato de que, como o B2 possui uma maior teor de Nd, tem-se paralelamente mais fase magnética (maior B_r). Da mesma forma, a quantidade oxidada será proporcionalmente maior. Quanto à coercividade, esse teor a mais de Nd no B2 cria maior quantidade de fases ricas em Nd paramagnéticas entre os grãos. Essa fase desempenha papel de nucleador de domínios de orientação inversa, o que facilita o mecanismo de inversão de rotação e, dessa forma, diminui a quantidade de campo necessária à inversão de magnetização do ímã, que é, em outras palavras, a própria coercividade H_{ci} .

Nenhuma nova evidencia morfológica foi encontrada nessa etapa de visualização micrográfica.

O que se sugere, nas próximas etapas, é a investigação de fases por difração de raios-x (inclusive para investigar a possível presença de óxidos a base de Fe que

¹⁴ Consultar ilustração 8.

possam explicar o maior M_s (ou J_s , no caso) na condição de envelhecida em relação a não-envelhecida.

Ainda, sugere-se também o uso de algum equipamento que possa oferecer maiores magnificências e permitam investigar mais profunda e detalhadamente a presença morfológica de fases oxidadas.

4.4. Análises no Difratômetro de Raios-X

Nessa etapa do trabalho, seguiu-se o intuito de averiguar a presença de oxidação através da caracterização de fases por difração de raios-x. Conforme anteriormente citado na tabela 3, que correspondem ao conjunto de parâmetros mais minucioso possível, as amostras de A e B2 em ambos os estados foram submetidas em análise.

O equipamento exporta um gráfico de 2θ vs. Intensidade. Depois, esses gráficos são também exportados para um software de análise e caracterização de nome Match!¹⁵. Sua base de dados mantém sempre atualizada. Os gráficos abaixo mostram as informações colhidas a partir da análise do pó de MQP-A envelhecido e não-envelhecido:

¹⁵ Aqui na versão 1.5c.

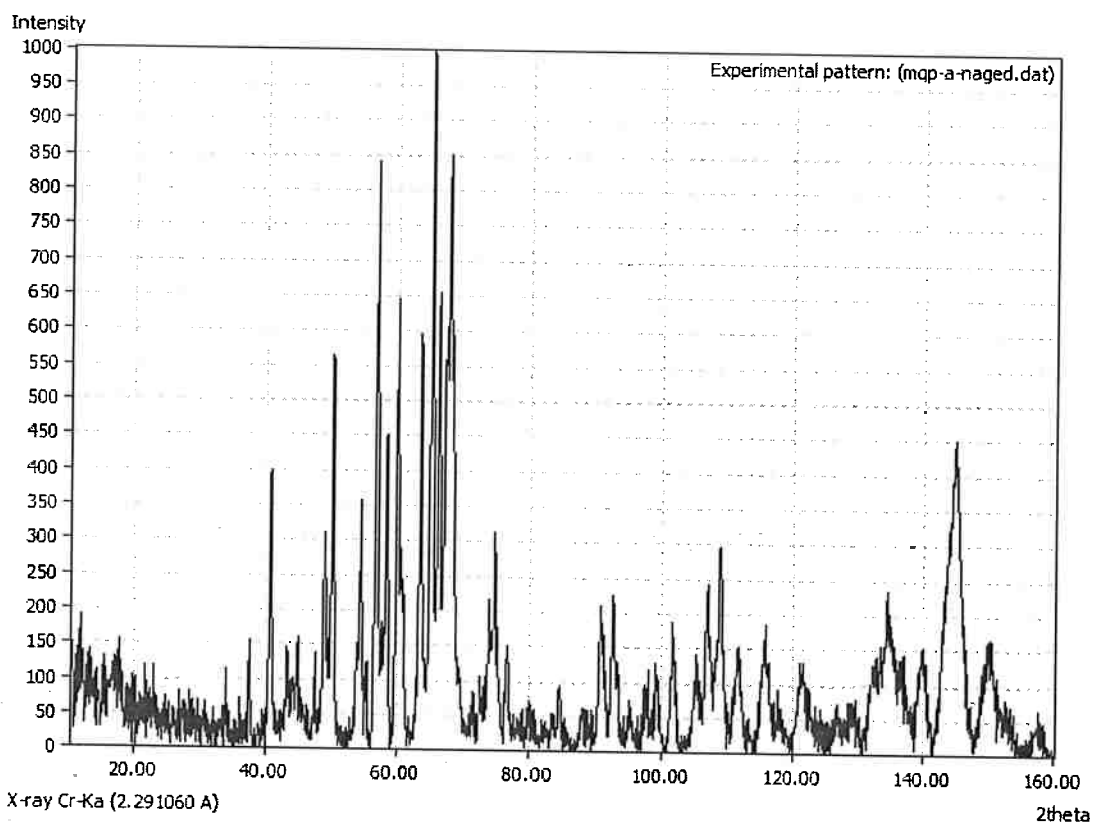


Gráfico 22: Análise de difração de raios-x para a amostra de MQP-A não-envelhecida.

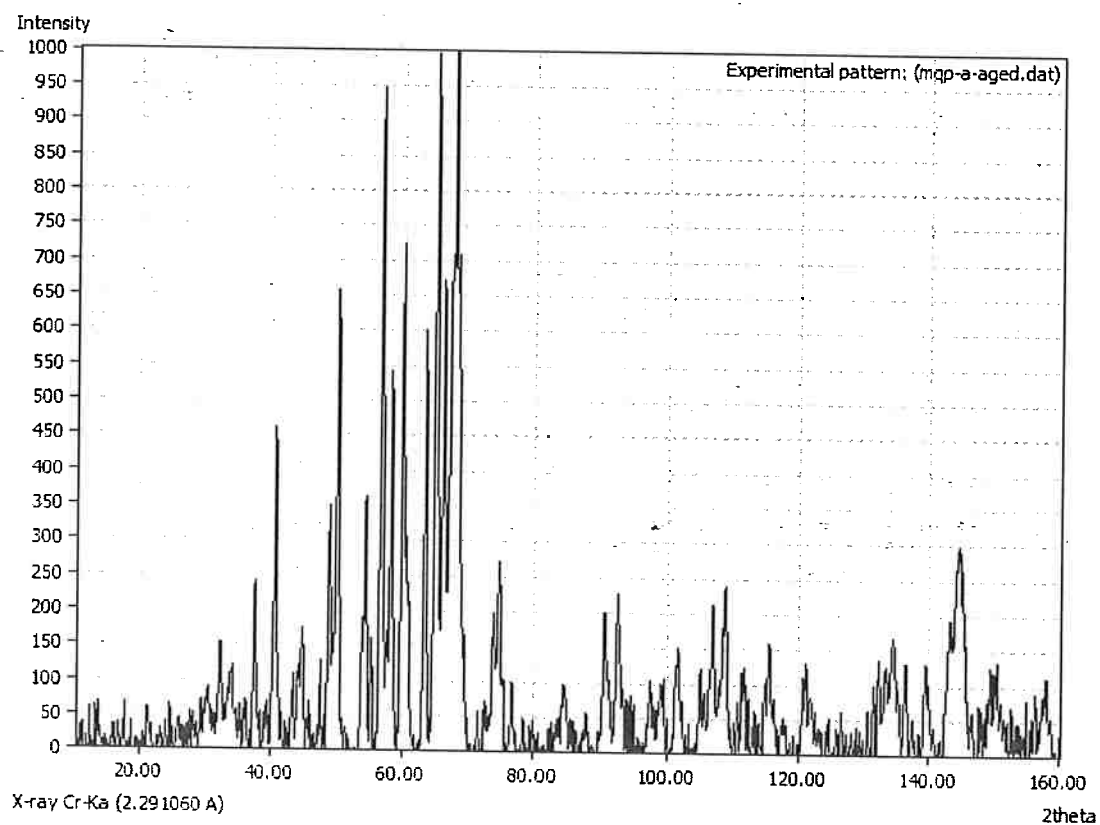


Gráfico 23: Análise de difração de raios-x para a amostra de MQP-A envelhecida.

Analogamente se procedeu para o MQP-B2:

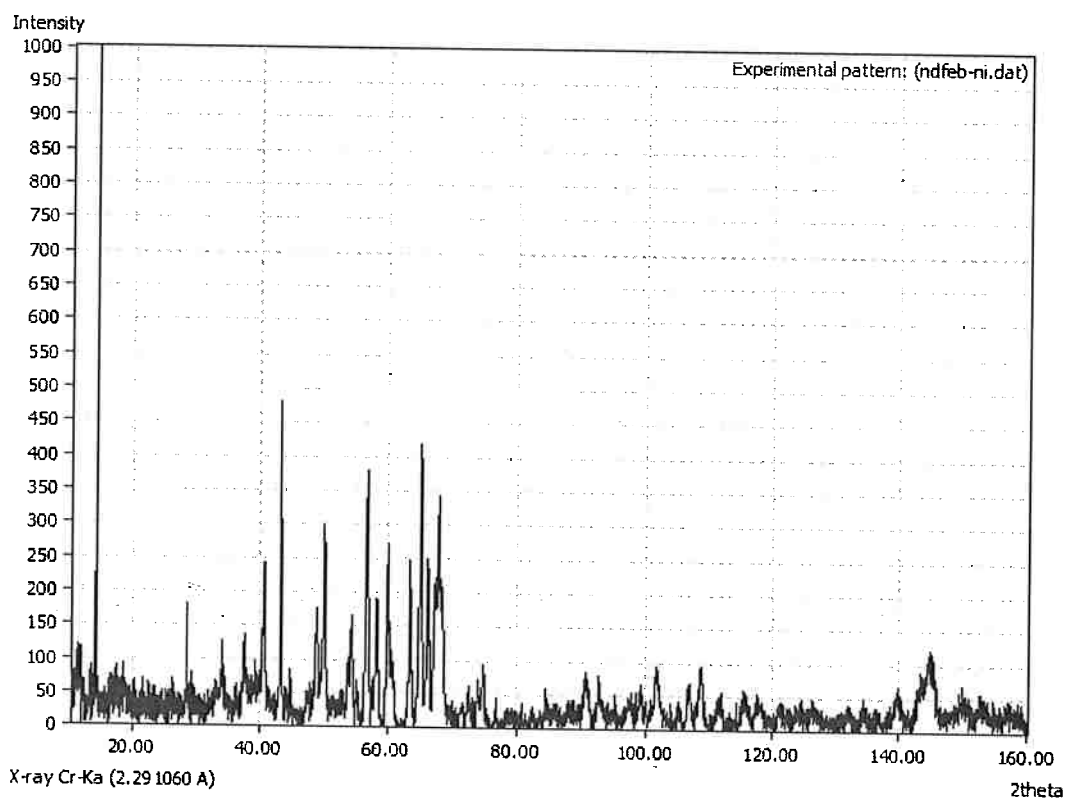


Gráfico 24: Análise de difração de raios-x para a amostra de MQP-B2 não-envelhecida.

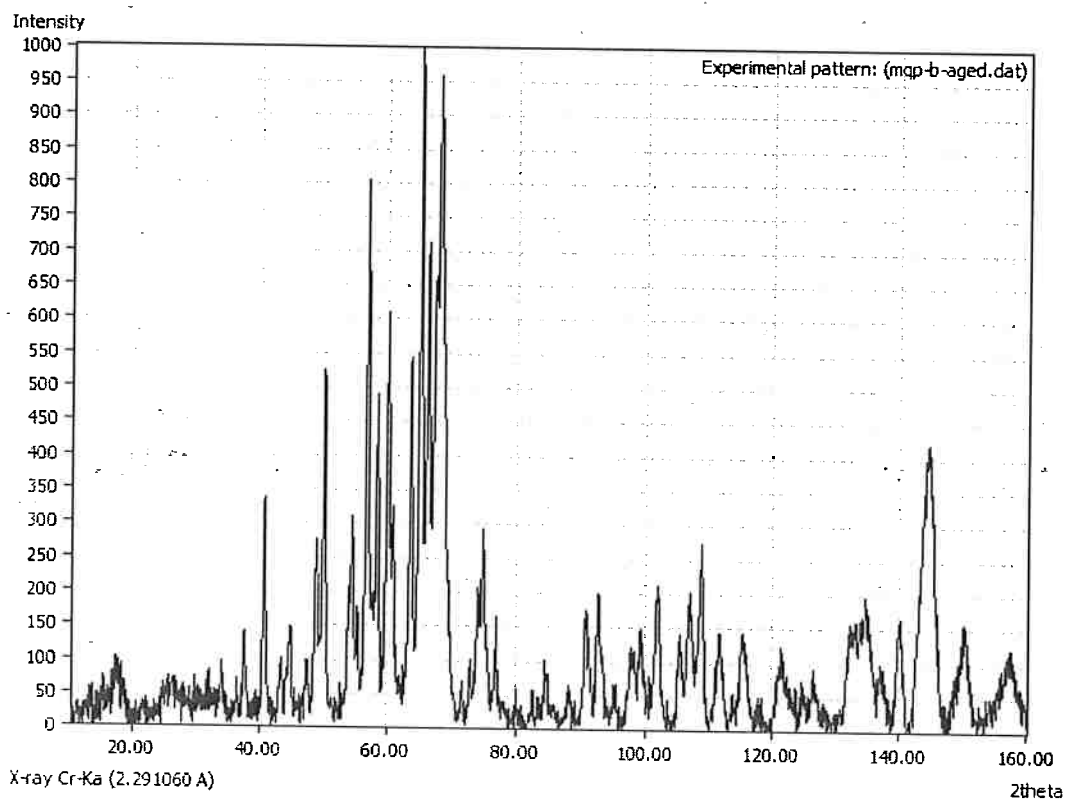


Gráfico 25: Análise de difração de raios-x para a amostra de MQP-B2 envelhecida.

Dispondo ambos em forma mais didática:

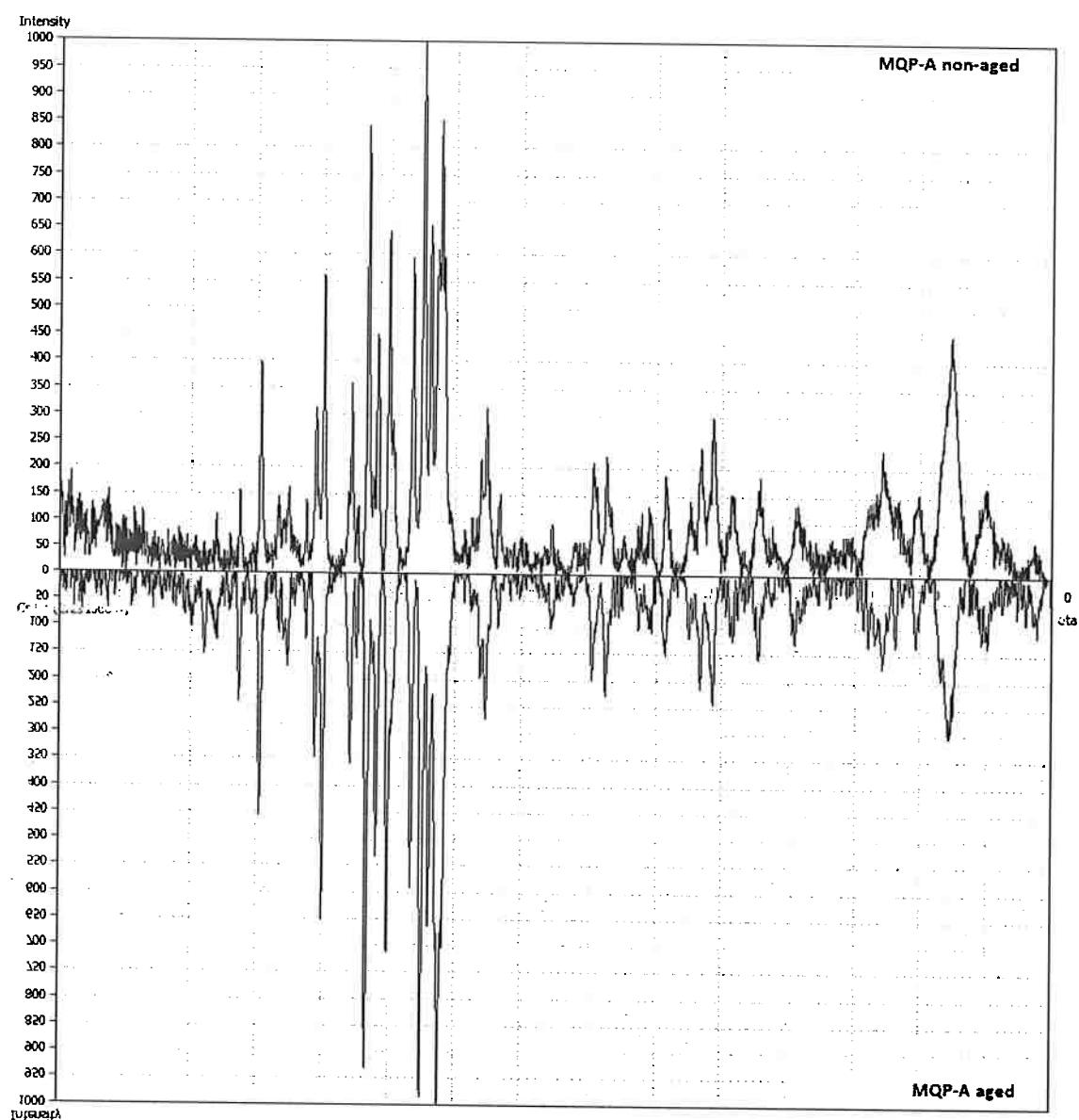


Gráfico 26: MQP-A envelhecido vs. Não-envelhecido.

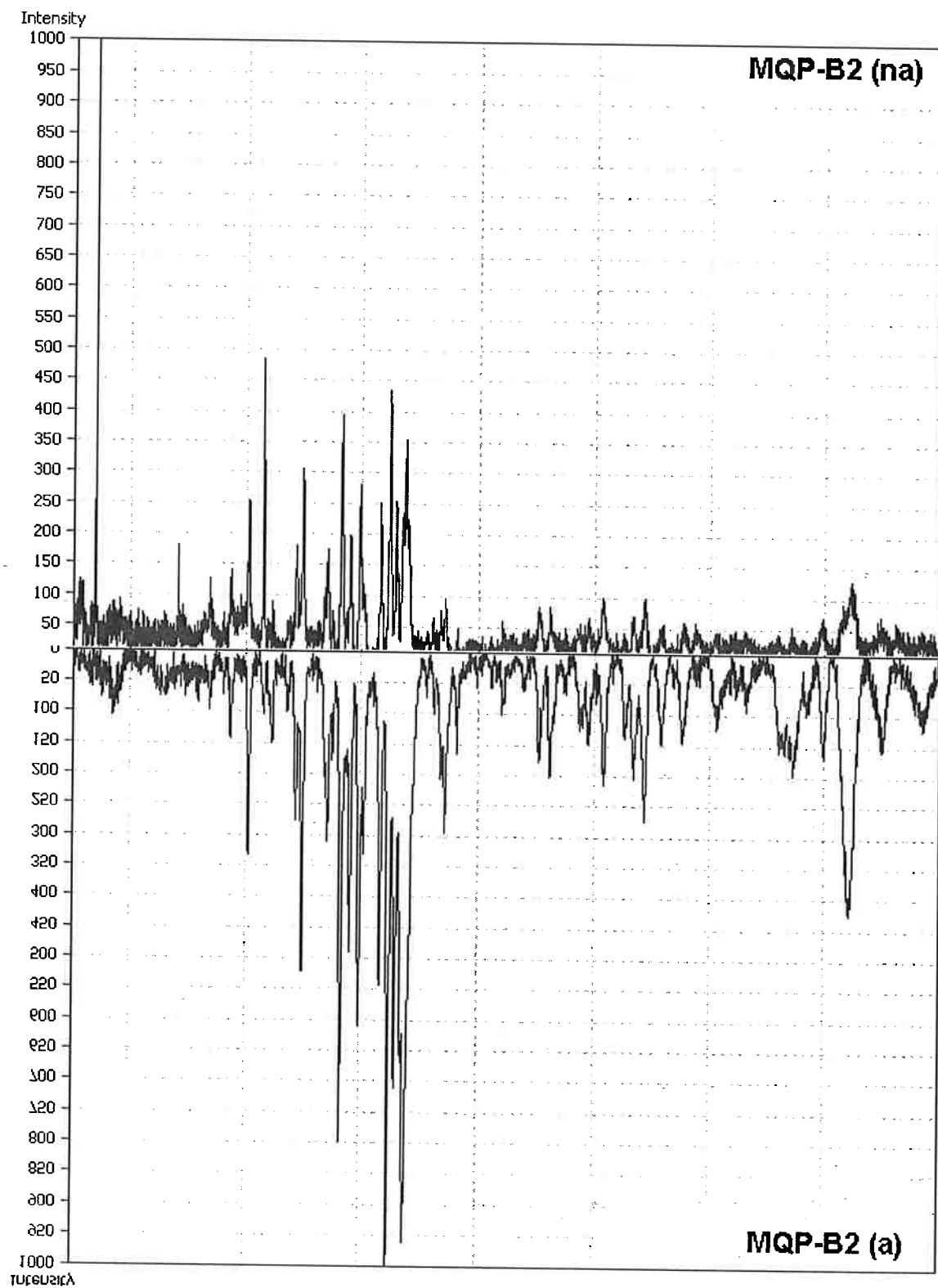


Gráfico 27: MQP-B2 envelhecido vs. Não-envelhecido.

A similaridade entre os picos mostrados no A são extremamente similares; no B2, existem algumas discrepâncias mais expressivas.

4.4.1. Interpretação dos dados

Uma vez que os dados foram coletados, estes foram exportados para um programa de análise de difração chamado Match!.

Este software consegue manipular dados de duas maneiras diferentes. Uma delas é importar as informações do DRX e depois selecionar os possíveis elementos presentes. O programa então irá mostrar uma imensa relação, de todas as fases existentes combinadas com aqueles elementos e a busca então prosseguirá manualmente. Este procedimento é tão longo quanto incerto, mas pode dar uma idéia dos grupos candidatos mais possíveis.

A outra maneira, sugerida pelo próprio programa, consiste em escolher os elementos que se fazem realmente presentes e aqueles com alguma probabilidade e então efetuar uma busca automática baseada nas difrações mais parecidas.

Assim, depois de importar os dados, os elementos mais certos podem ser introduzidos, além de outras características, como densidade e/ou microestrutura no intuito de refinar o processo de busca (ilustração 47):

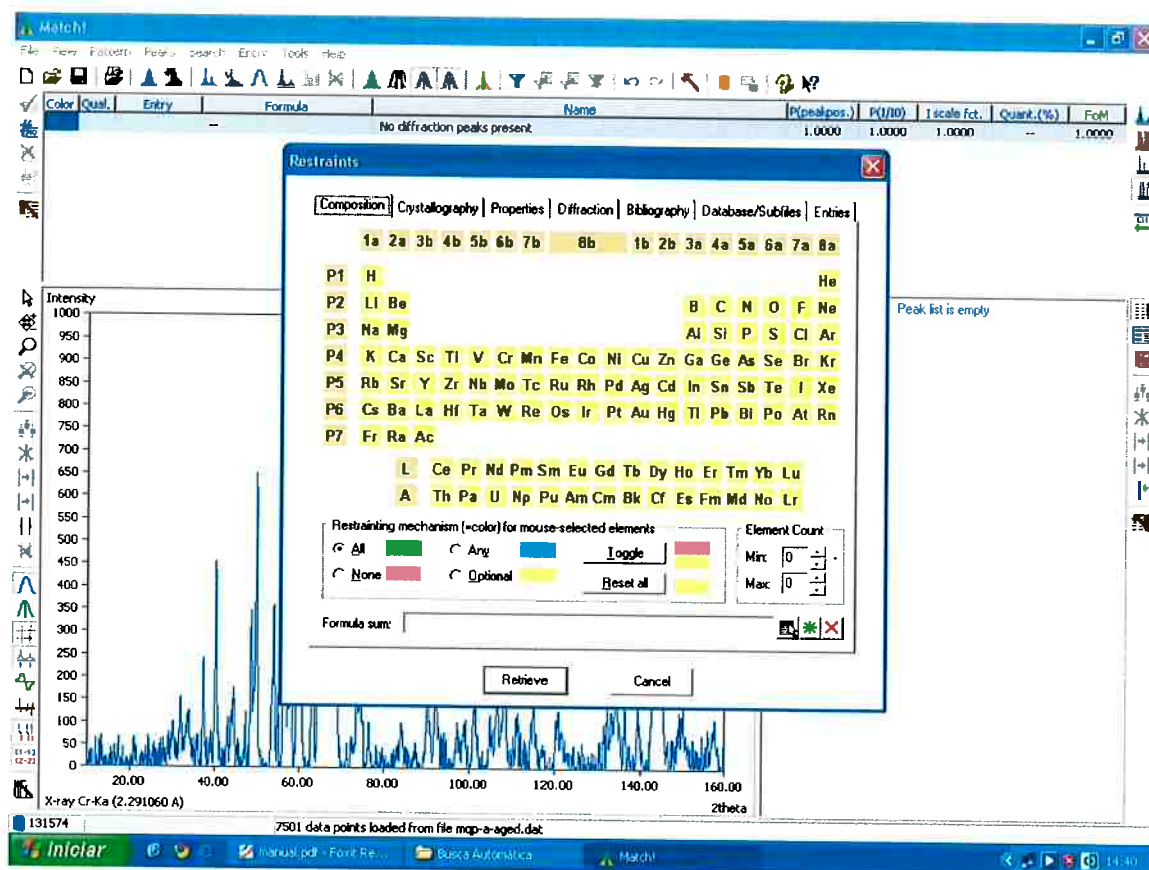


Ilustração 47: Janela do software Match! mostrando a ferramenta de seleção dos elementos presentes na amostra.

depois de introduzir todas as informações conhecidas, o programa calcula os melhores candidatos a fases presentes. O procedimento consistiu em:

- Determinar Nd, Fe e B como elementos presentes;
- Determinar todos os outros elementos como possíveis candidatos, porem, enfatizando a presença do O e fases correspondentemente combinadas com Nd, Fe e/ou B;

Uma vez ajustados esses parâmetros, o programa calcula todas as possibilidades presentes de acordo com a similaridade mais confiável (ilustração 48):

4.4.1.1. Análises do MQP-A

A primeira amostra analisada foi a não-envelhecida de MQP-A. Os mesmos parâmetros foram usados aqui, já que é necessário determinar se a amostra não-envelhecida também já não apresenta alguma oxidação.

Começando com Nd, Fe e B como presenças certas e qualquer outra possibilidade, com especial atenção ao O e suas fases correlatas, o programa mostrou a seguinte relação:

Formula	FoM
	1.0000
Nd₂ Fe₁₄ B	0.8111
Fe ₂₀ Nd ₃ B ₂	0.8068
Nd _{4.4} Fe _{77.8} B _{17.8}	0.7674
Nd (Fe B) ₆	0.7318
B _{0.17} Fe _{0.77} Nd _{0.06}	0.7257
Nd _{4.4} Fe _{77.8} B _{17.8}	0.7201
Nd ₅ Fe ₁₈ B ₁₈	0.7155
Nd ₅ Fe ₁₈ B ₁₈	0.7074
B ₄ Ce _{0.49} Fe ₄ La _{0.23} Nd	0.7056
Nd ₈ Fe ₂₇ B ₂₄	0.6988
B₆ Fe₂ Nd₅	0.6979
Nd ₁₉ Fe ₆₈ B ₆₈	0.6742
Nd Fe ₄ B ₄	0.6721
Nd ₂ Fe ₁₄ B	0.6717
Nd ₂ Fe ₁₄ B	0.6625
Nd ₂ Fe _{12.8} Co _{1.2} B	0.6614
B ₄ Co Fe ₃ Nd _{1.1}	0.6598
B _{5.5} Fe _{5.5} Nd	0.6582
Nd ₂ Fe ₁₄ B	0.6533
Nd ₂ Fe _{12.8} Co _{1.2} B	0.6531
Nd ₂ Fe ₁₄ B	0.6508
Nd _{1.1} Fe ₄ B ₄	0.6181
B ₃ Fe ₃ Nd	0.6167
Nd ₂ Fe _{12.8} Co _{1.2} B	0.6133

Tabela 9: Resultados do programa de análise de difração Match! 1.5c para a amostra de MQP-A não-envelhecida para Nd, Fe, B e possíveis fases de O.

A fase de Nd₂Fe₁₄B é representada com probabilidade extremamente elevada (FoM > 0,8). Na mesma categoria está o Fe₂₀Nd₃B₂. Outras fases relativas são mostradas, incluindo a presença de Co, La e Ce.

Depois disso, um novo parâmetro é utilizado: a presença restritamente limitada para o Nd e O. Isto é feito porque o programa precisa discriminar picos dessas fases que eventualmente combinam com fases de Nd/Fe/B/x. Os resultados dessa etapa está apresentado abaixo:

Formula	FoM
--	1.0000
Nd2 O3	0.7106
Nd2 O3	0.7049
Nd2 O3	0.6999
Nd2 O3	0.6408
Nd2 O3	0.6234
Nd O2	0.6232
Nd2 O3	0.6023

Tabela 10: Resultados apresentados pelo programa de análise de difração Match! 1.5c para a amostra de MQP-A não-envelhecida exclusivamente para fases de Nd e O.

Da mesma forma procedeu-se para a amostra envelhecida de MQP-A (tabelas 11 e 12):

Formula	FoM
--	1.0000
Nd2 Fe14 B	0.8045
Fe20 Nd3 B2	0.7506
Nd (Fe B)6	0.6926
Nd5 Fe18 B18	0.6687
Nd5 Fe18 B18	0.6547
Nd19 Fe68 B68	0.6436
Nd4.4 Fe77.8 B17.8	0.6356
Nd4.4 Fe77.8 B17.8	0.6176
B4 Ce0.49 Fe4 La0.23 Nd	0.6098

Tabela 11: Resultados do programa de análise de difração Match! 1.5c para a amostra de MQP-A envelhecida para Nd, Fe, B e possíveis fases de O.

Formula	FoM
--	1.0000
Nd2 O3	0.6246

Tabela 12: Resultados apresentados pelo programa de análise de difração Match! 1.5c para a amostra de MQP-A envelhecida exclusivamente para fases de Nd e O.

4.4.1.2. Análises do MQP-B2

Seguindo o mesmo processo de análise feito com o A, as tabelas abaixo seguem a linha de investigação para o B2:

Formula	FoM
--	1.0000
Fe20 Nd3 B2	0.6999
Nd2 Fe14 B	0.6570

Tabela 13: Resultados do programa de análise de difração Match! 1.5c para a amostra de MQP-B2 não-envelhecida para Nd, Fe, B e possíveis fases de O.

Formula	FoM
--	1.0000
Nd O2	0.4545
Nd2 O3	0.4293
Nd2 O3	0.4238
Nd2 O3	0.3955
Nd2 O3	0.3941
Nd6 O11	0.3885
Nd2 O3	0.3510
Nd2 O3	0.3378

Tabela 14: Resultados apresentados pelo programa de análise de difração Match! 1.5c para a amostra de MQP-B2 não-envelhecida exclusivamente para fases de Nd e O.

Formula	FoM
--	1.0000
Nd6 O11	0.3885
Nd2 O3	0.3510
Nd2 O3	0.3378
Nd2 O3	0.2968
Nd2 O3	0.2932
Nd2 O3	0.2900
Nd2 O3	0.2862
Nd2 O3	0.2860
Nd2 O2 (O2)	0.2845
Nd2 O3	0.2799
Nd2 O3	0.2799
Nd2 O3	0.2798
Nd2 O3	0.2799
Nd2 O3	0.2798
Nd2 O3	0.2578
Nd2 O3	0.2543
Nd2 O3	0.2484
Nd O	0.2480
Nd2 O3	0.2418
Nd2 O3	0.2394

Tabela 15: Resultados do programa de análise de difração Match! 1.5c para a amostra de MQP-B2 envelhecida para Nd, Fe, B e possíveis fases de O.

Formula	FoM
--	1.0000
Nd2 O3	0.6655
Nd2 O3	0.6512

Tabela 16: Resultados apresentados pelo programa de análise de difração Match! 1.5c para a amostra de MQP-B2 envelhecida exclusivamente para fases de Nd e O.

As análises de DRX para o MQP-A nas duas condições são extremamente parecidas; todavia, encontram-se algumas pequenas mas significativas mudanças no B2. É por conta disso que o MQP-B2 poderá trazer melhores evidências das conseqüências do envelhecimento.

De acordo com os resultados, a única informação sustentável é a da presença da fase de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Os difratogramas de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ possuem muito mais picos e variações do que qualquer outro óxido correspondente. Se a quantidade de fase oxidada for muito

pequena, os gráficos ficarão superpostos e a precisão começará a se comprometer significativamente, mesmo com o programa assumindo a presença de algum Nd_xO_y .

Outro aspecto significativo é mostrado nos resultados. A fase de detecção de Nd_xO_y nas amostras não-envelhecidas mostram mais opções do que as envelhecidas. Isto pode ser um sinal de refinamento que pode ser reflexo de uma quantidade mais expressiva daquela fase presente nas amostras envelhecidas, especialmente no caso do B2, onde os valores de FoM para as amostras envelhecidas são maiores do que nas não-envelhecidas.

O próximo passo será analisar as amostras no FEG, a fim de obter melhores imagens da superfície e resultados de análise química mais apurados.

4.5. Análises no FEG (*Field Emission Gun*¹⁶)

A fim de encontrar melhores e mais contundentes evidências das fases oxidadas reveladas morfologicamente e, ainda, da presença qualitativa de fases de natureza oxidada nas condições de envelhecimento, buscou-se uma nova ferramenta de análise através do FEG.

O FEG é um microscópio e caracterizador extremamente potente que pode alcançar aumentos de até 1000000x. Através de um emissor penetrante, é operado por inúmeros kilovolts de potencial negativo para que haja gradiente de potencial suficiente sobre o emissor a fim de causar o campo de emissão de elétrons. Sua sensibilidade supera o MEV tanto em magnificência como em caracterizações [20].

Devido à dificuldade de disponibilidade do aparelho, as análises foram conduzidas primeiramente sobre o material que até agora parece ser o que mais evidências de oxidação e envelhecimento mostrou, o MQP-B2.

¹⁶ "Canhão de Emissão de Campo."

A primeira etapa se concentrou nas análises de composição (EDS). Nos gráficos que se seguem, têm-se, respectivamente, o EDS da amostra não-envelhecida (gráfico 28) e envelhecida (gráfico 29):

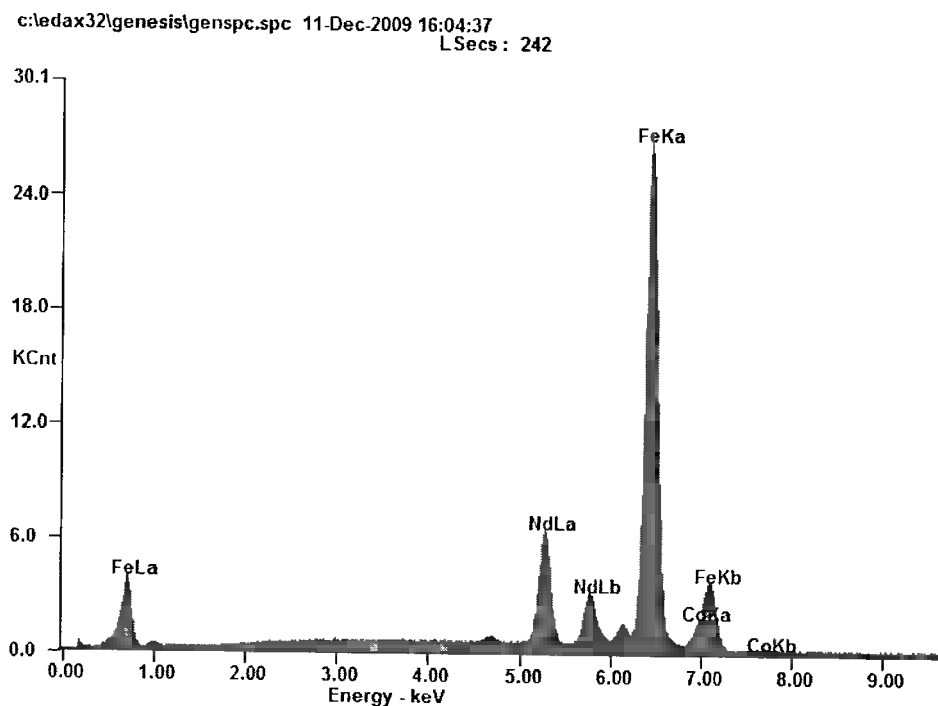


Gráfico 28: EDS da amostra de MQP-B2 não-envelhecida realizada no FEG.

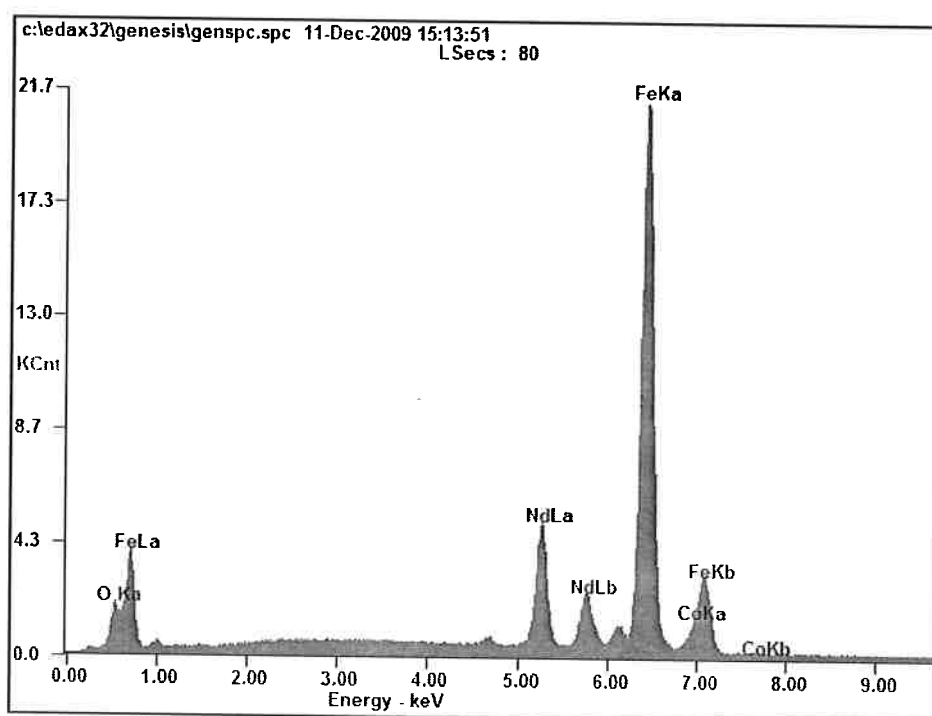


Gráfico 29: EDS da amostra de MQP-B2 não-envelhecida realizada no FEG.

Para fins didáticos, amplificou-se os intervalos específicos de mudança de pico nos EDS:

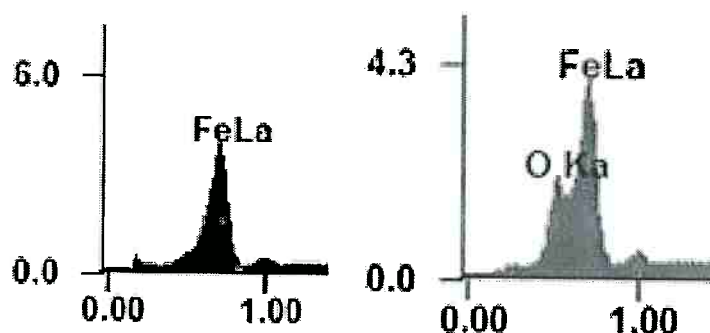


Gráfico 30: Amplificação das regiões indicativas da presença de O de uma condição para outra na amostra de MQP-B2.

O próximo passo foi a busca de indicativos morfológicos na microestrutura de superfície através das micrografias. As imagens aqui coletadas estão, respectivamente, aumentadas de 1000x, 8000x, 35000x, 50000x, 100000x e 150000x. As imagens do lado esquerdo são as não-envelhecidas e as do lado direito as envelhecidas.

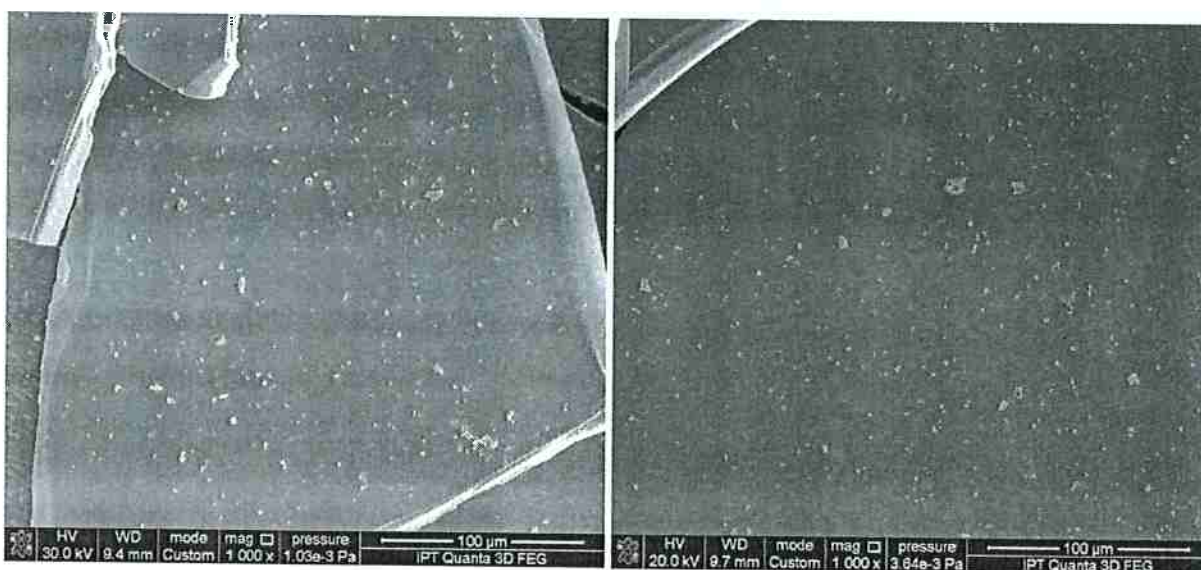


Ilustração 49: Imagens obtidas no FEG da superfície dos flocos da amostra não-envelhecida (lado esquerdo) e envelhecida (lado direito) de MQP-B2 na magnificação de 1000x.

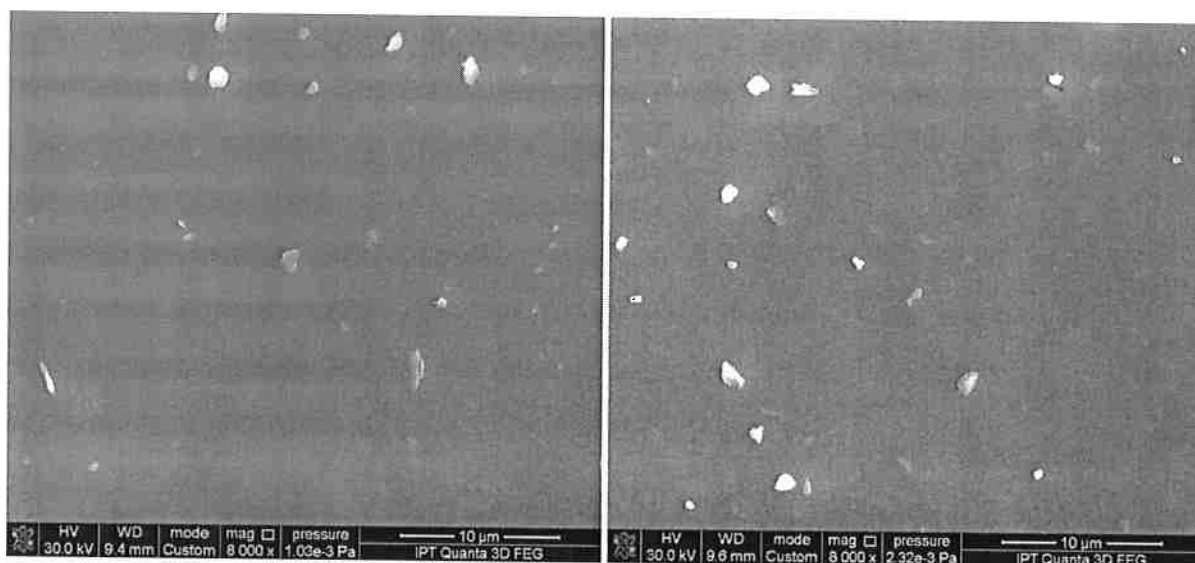


Ilustração 50: Imagens obtidas no FEG da superfície dos flocos da amostra não-envelhecida (lado esquerdo) e envelhecida (lado direito) de MQP-B2 na magnificação de 8000x.

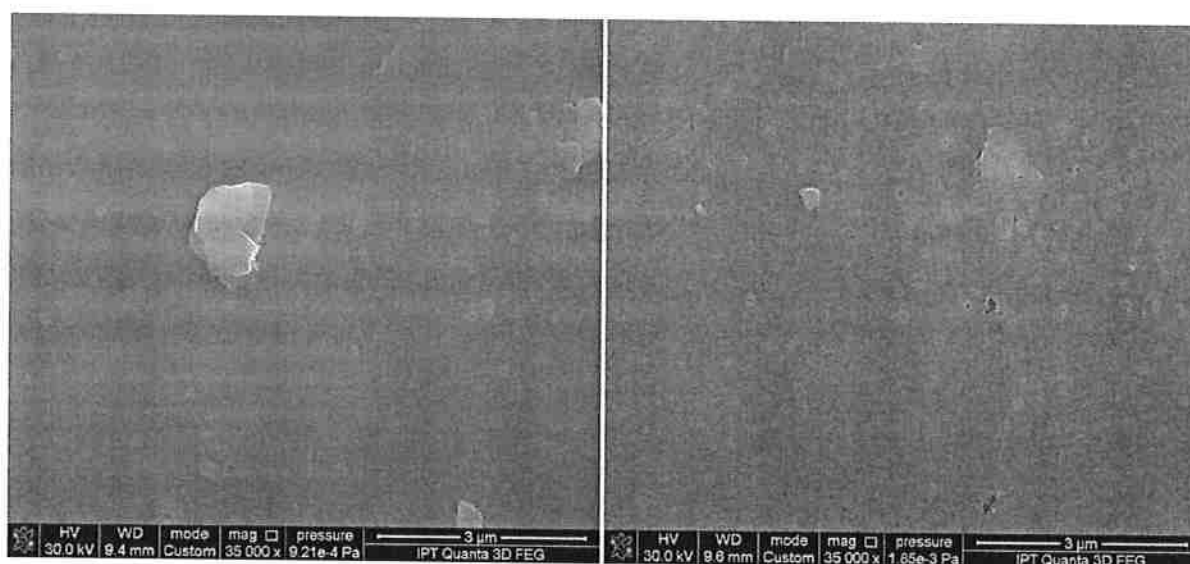


Ilustração 51: Imagens obtidas no FEG da superfície dos flocos da amostra não-envelhecida (lado esquerdo) e envelhecida (lado direito) de MQP-B2 na magnificação de 35000x. Traços de possíveis elementos de oxidação.

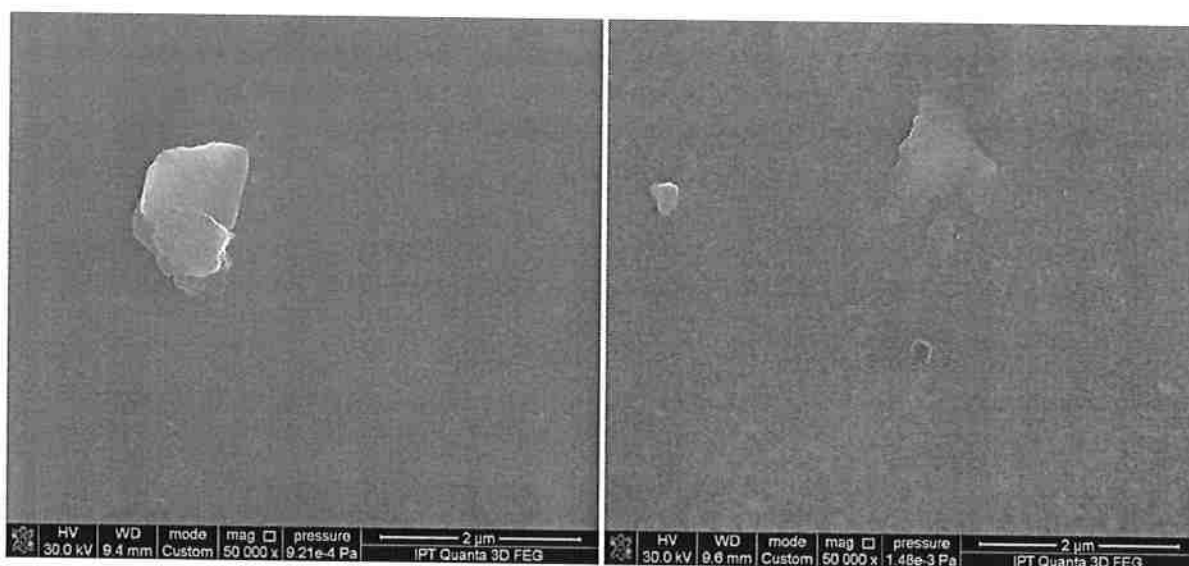


Ilustração 52: Imagens obtidas no FEG da superfície dos flocos da amostra não-envelhecida (lado esquerdo) e envelhecida (lado direito) de MQP-B2 na magnificação de 50000x. Possíveis morfologias de oxidação detectadas.

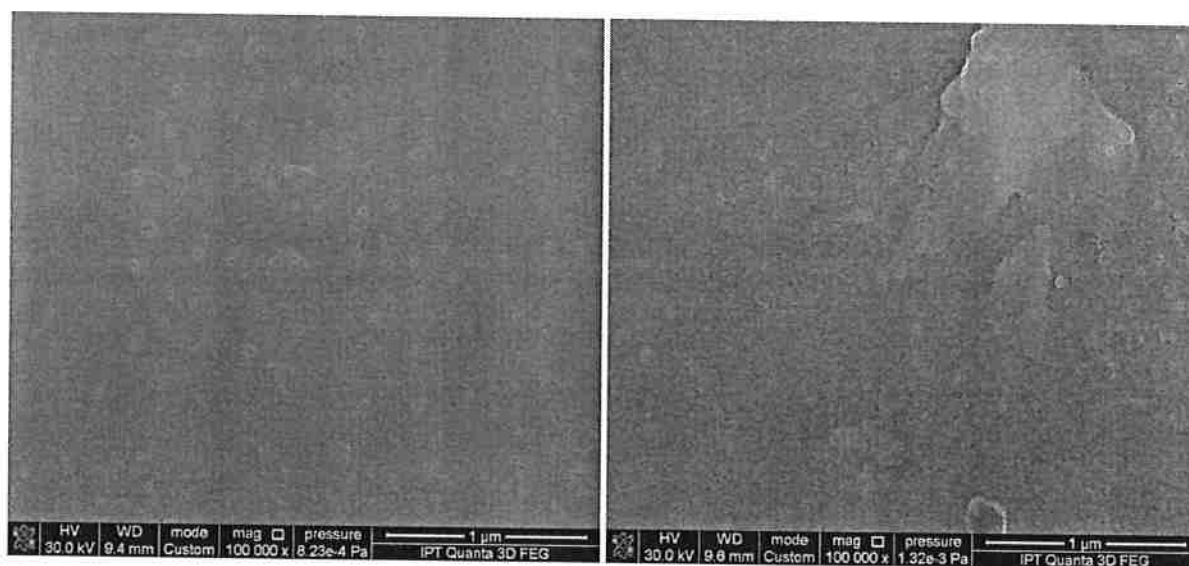


Ilustração 53: Imagens obtidas no FEG da superfície dos flocos da amostra não-envelhecida (lado esquerdo) e envelhecida (lado direito) de MQP-B2 na magnificação de 100000x. Aspectos observados de possíveis formação de óxidos. Aumento da foto anterior.

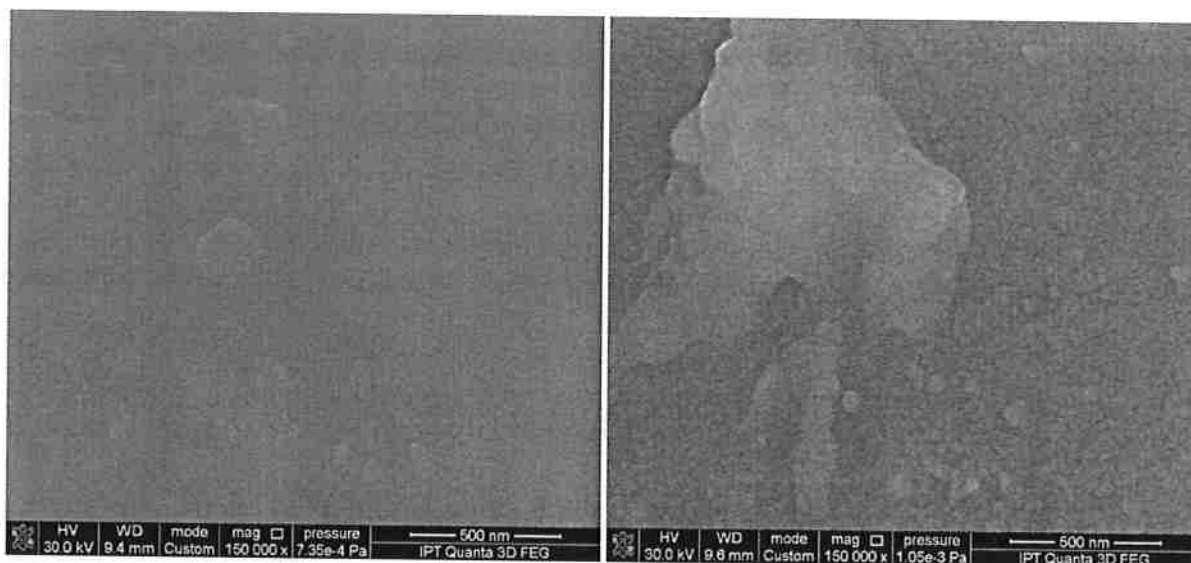


Ilustração 54: Imagens obtidas no FEG da superfície dos flocos da amostra não-envelhecida (lado esquerdo) e envelhecida (lado direito) de MQP-B2 na magnificação de 100000x. Aspectos observados de possíveis formação de óxidos. Aumento da foto anterior.

Dessa maneira, conclui-se que, através da análise de EDS no FEG, foi possível finalmente constatar a presença de fase em óxido pela presença substancial do pico de oxigênio. As micrografias revelaram que, sob o fundo das superfícies envelhecidas, havia um craqueamento que não se via na não-envelhecida. Essa costuma ser indicada como característica típica de envelhecimento e, nas formações que dela se associam, encontram-se fases oxidadas. A evidencia recai sobre aquela que se destacou também na DRX: o Nd_2O_3 .

5. CONCLUSÕES

O Grande desafio que esse projeto colocou foi enfrentar a tarefa de encontrar evidências, fossem elas de caráter qualitativo pelas composições de fases, fossem elas quantitativas pela presença de todo e qualquer elemento que viesse suscitar discrepâncias no aspecto morfológico, para corroborar com o princípio mais aceitável da razão por trás do envelhecimento magnético frente ao térmico: a oxidação da fase magnética. Trata-se de fases de magnitude nanométrica, que podem afetar progressivamente as propriedades magnéticas do material.

Por se tratar de diferenças muito sutis, todos os aparelhos enfrentaram dificuldades para averiguar mudanças sem que isso acabasse sendo sobreposto por suas limitações de precisão em análise.

Foi necessário elaborar uma metodologia investiga tal que pudesse se apoiar nas evidências e na falta delas, já que poucas vezes se conseguiu resultados consistentes.

Esse trabalho pretende se estender nas análises do MQP-A junto ao FEG e sugere, para futuros estudos, realizar um envelhecimento mais prolongado, a fim de potencializar as evidências a ele associadas, como o aparecimento de morfologias mais diferenciadas, como no aumento da estrutura craqueada ao fundo da amostra que se mostrou exclusiva ao estado envelhecido.

Ainda, poder-se-ia repetir análises de DRX utilizando uma amostra que tenha saída de pronto do processo de envelhecimento, evitando contaminações e/ou oxidações precipitadas na amostra virgem, e ainda, realizar a análise utilizando um tubo que opere com comprimentos de onda mais elevados, como o cobalto, por exemplo.

REFERÊNCIAS

- [1] O'HANDLEY, R. C., **Modern Magnetic Materials**, New York, John Wiley & Sons, 2000, p. 1-274
- [2] CULLITY, B. D., **Introduction to Magnetic Materials**, USA, Addison-Wesley Publishing Company, 1972, p. 1-87
- [3] MUSSOY, F. L. R., **Fundamentos de Eletromagnetismo**, Apostila do curso de Gerência Educacional de Eletrônica – CEFET/SC, Florianópolis, v. 3.2, p. 5-92
- [4] JILES, D., **Introduction to Magnetism and Magnetic Materials**, London, Chapman & Hall, 1991, p. 2-174
- [5] YOUNG, H. D., **Sears e Zemansky Física III**, São Paulo, Pearson Education do Brasil, 2006, p. 252-257
- [6] FIORILLO, F., **"Measurement and Characterization of Magnetic Materials"**, San Diego, CA, Elsevier Academic, 2004, p. 5-7
- [7] Disponível em http://www.akita-pu.ac.jp/system/mise/material_structure/. Acesso em 25 de janeiro de 2010
- [8] HERBST, J. F., CROAT, J. J., **"Neodymium-iron-boron permanent magnets"**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 100, p. 57-78, 1991
- [9] CROAT, J.J., **"Manufacture of Nd-Fe-B permanent magnets by rapid solidification"**, Journal of the Less-Common Metals, v. 148, p. 7-15, 1989
- [10] BROWN, D. N., CHEN, Z., GUSCHL, P., CAMPBELL, P., **"Developments with melt spun RE-Fe-B powder for bonded magnets"**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 303, p. 371-374, 2006

- [11] FIDLER, J., SCHREFFL, T., **“Overview of Nd-Fe-B magnets and coercivity”**, Journal of Applied Physics – Symposium on High Performance Permanent Magnets and Coercivity, v. 79, n. 8, p. 5029-5034, 1996
- [12] Disponível em matmag - <http://www.tecsinter.com.br/matmag.htm>.
Acesso em 24 de janeiro de 2010
- [13] Disponível em MagnetWeb - <http://www.magnetweb.com/>.
Acesso em 24 de janeiro de 2010
- [14] VILLAS BOAS GOMES, B., **“Mecanismos de coercividade e fases intergranulares em ímãs RFeB”**, Tese de doutorado, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, p. 25-32, 1992
- [15] KANAI, Y., HAYASHIDA, S., FUKUNAGA, H., **“Flux loss in nanocomposite magnets”**, IEEE Transactions on Magnetics, v. 35, n. 5, p.3292-3294, 1999
- [16] FUKUNAGA, H., TOYOTA, A., MINE, N., YAMAMOTO, R., **“Prediction method of inhomogeneous thermal flux loss in a magnet”**, Journal of Applied Physics, n. 99, v. 8, p. 525-527, 2006
- [17] Correspondência eletrônica pessoal do Prof. Dr. Fernando José Gomes Landgraf em resposta de Chen Zhongmin e David Miller da Magnequench.
- [18] SAMPAIO, L., C., GARCIA, F., CERNICCHIARO, R., C., TAKEUCHI, A., Y., **“Técnicas de magnetometria”**, Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 22, n. 3, p. 406-410, 2000
- [19] Disponível em <http://www.kimika.blogspot.com/>.
Acesso em 26 de janeiro de 2010
- [20] Disponível em <http://cmi.epfl.ch/>.
Acesso em 26 de janeiro de 2010

APÊNDICE A – Catálogo informativo sobre o material MQP-A fornecido pela Magnequench

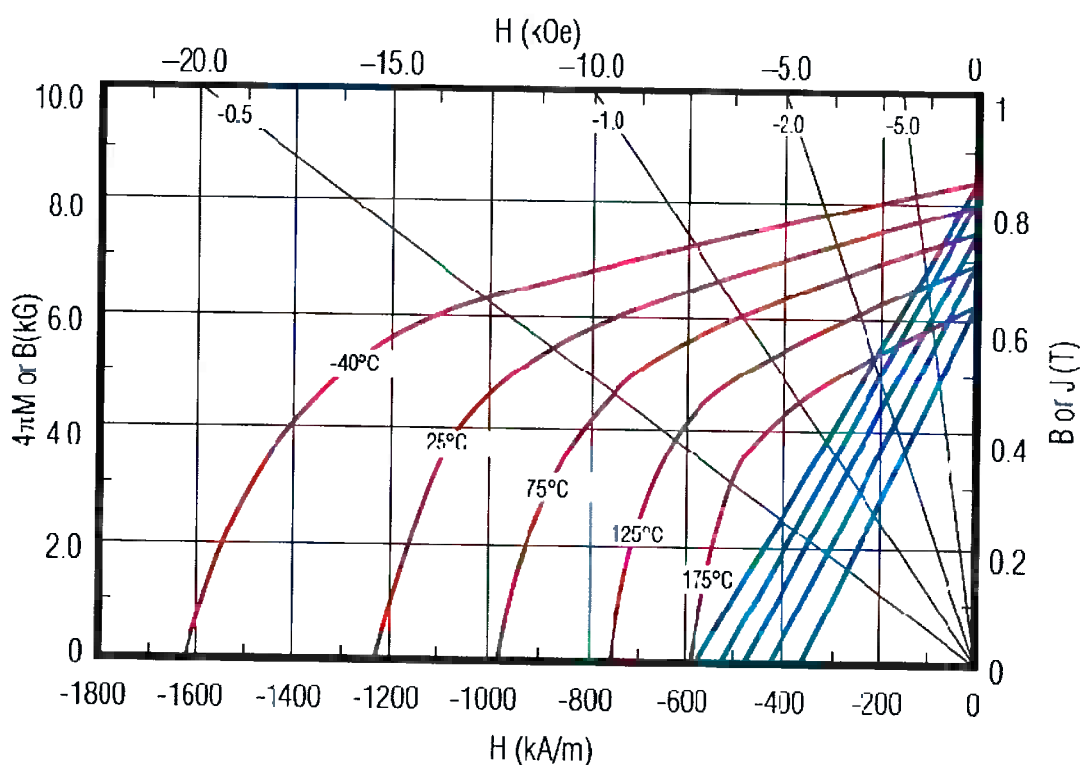
MQP™-A ISOTROPIC POWDER*
PART NO. 10450007

Material Description

MQP-A was the first powder grade commercialized by Magnequench. It is now typically used only in applications which require cost effective high coercivity. It is an isotropic magnet powder based on a patented Nd-Fe-B alloy that is suitable for the manufacture of bonded magnets. This material is produced by employing a proprietary rapid solidification process followed by a milling process and heat treatment.

Powder Magnetic Characteristics¹

	SI	CGS
Specified		
Residual Induction, B_r	780-820 mT	7.80-8.20 kG
Energy Product, $(BH)_{max}$	97-111 kJ/m ³	12.2-14.0 MGOe
Intrinsic Coercivity, H_{ci}	1030-1350 kA/m	13.0-17.0 kOe
Typical		
Coercive Force, H_c	515 kA/m	6.4 kOe
Magnetizing Field to >95% Saturation (Min.), H_s	≥2000 kA/m	≥25 kOe
Temperature coefficient of B_r , α , to 100°C	-0.12 %/°C	
Temperature coefficient of H_{ci} , β , to 100°C	-0.4 %/°C	
Curie Temperature, T_c	305 °C	
Maximum Operating Temperature ²	120-160 °C	
Maximum Process Temperature ³	200 °C	



Physical Characteristics

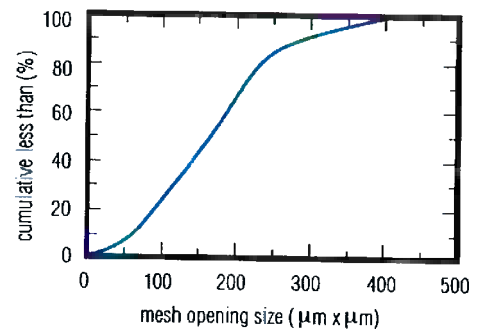
Specified

Sieve Screen Analysis:

- Total > 40 Mesh (420x420 μm opening) < 0.1 wt. %
- Total > 60 Mesh (250x250 μm opening) < 25 wt. %
- Total < 270 Mesh (53x53 μm opening) < 12 wt. %

Typical

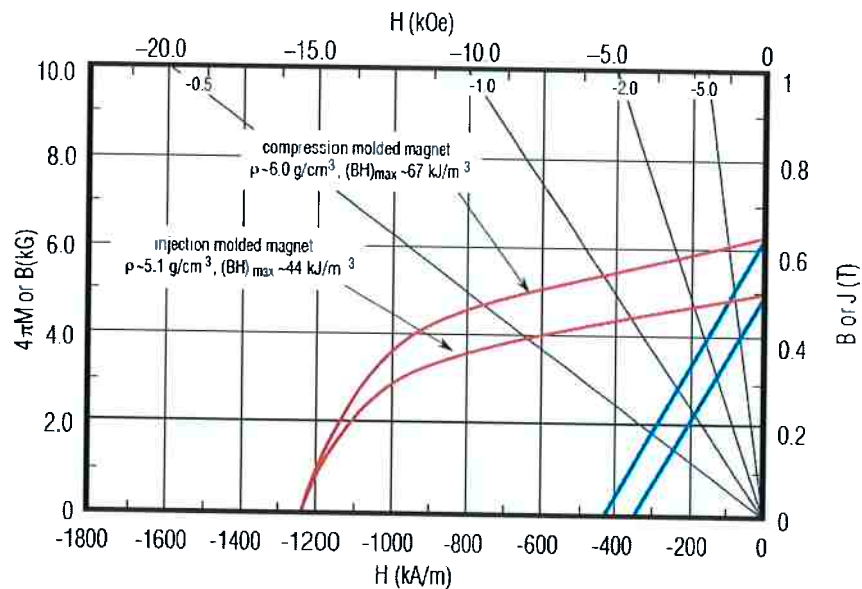
- Density (theoretical) 7.60 g/cm³
- Apparent Density 2.7 g/cm³

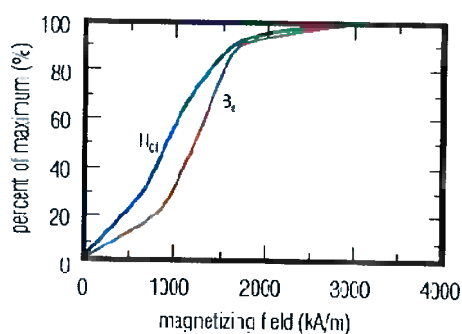
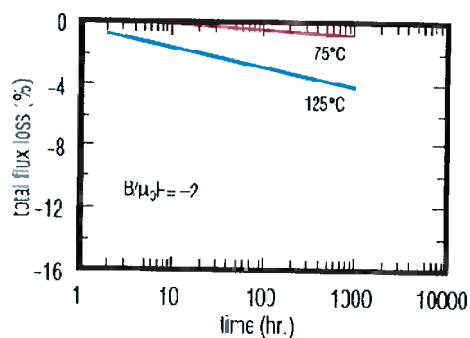
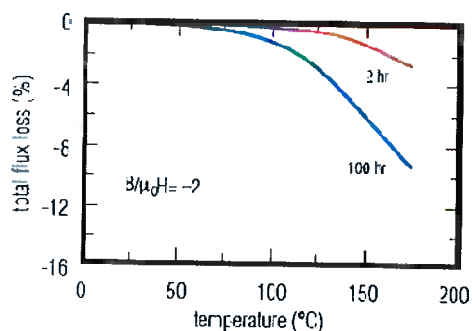


* Contact Magnequench to obtain up-to-date product specifications and for assistance in selecting the ideal product for your application.

April 30, 2008

Bonded Magnet Characteristics*





¹ Properties measured at 25°C, unless otherwise specified.

² The Maximum Operating Temperature for a magnet made from this powder is dependent upon the specific application, the type of magnet, and magnet geometry. Contact your local sales representative for more information.

³ Maximum Process Temperature is defined here as <2% reduction in flux (i.e. structural loss) after heating powder 1 hour in air.

⁴ These properties are typical at 25°C and are representative only. Bonded magnet properties are dependent upon powder loading and magnet manufacturing conditions. Contact your local sales representative for information about our products.

These powders, the products that are made therefrom, and their manufacturing processes are subject to one or more of the following United States Patents: 5,056,585; 5,172,751; 5,174,362; 5,411,608; 5,645,651; 6,183,572; 6,478,890; 6,979,409; 7,144,463

April 30, 2008

APÊNDICE B - Catálogo informativo sobre o material MQP-B2 fornecido pela Magnequench

MQP™-B2

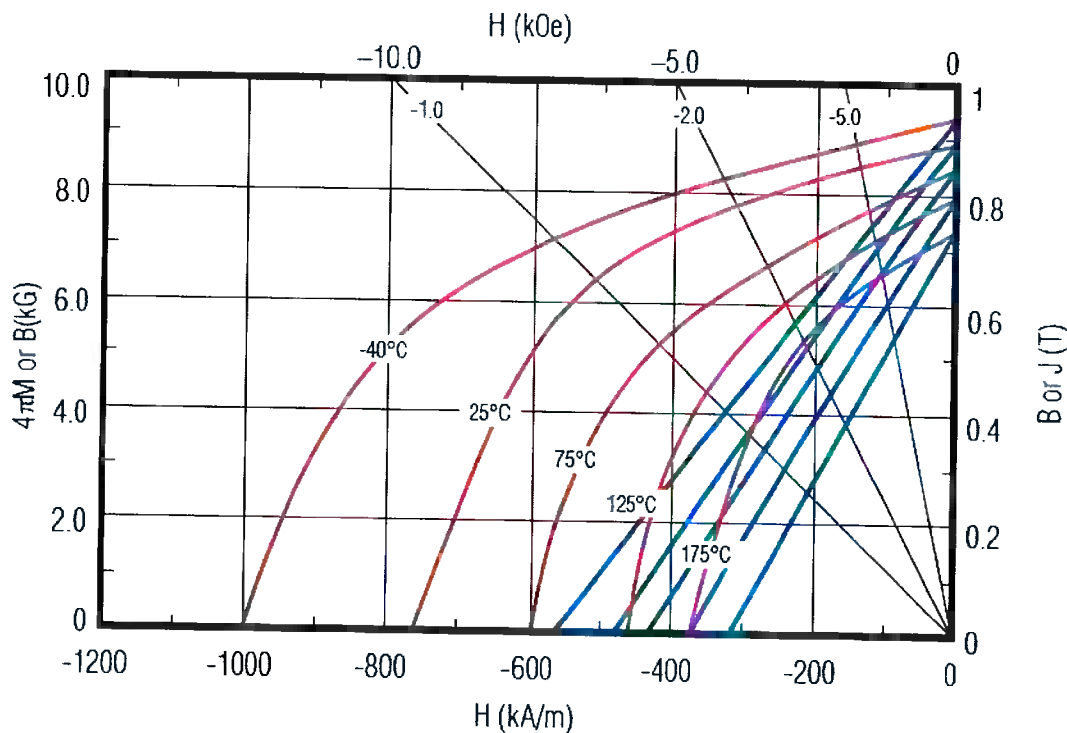
ISOTROPIC POWDER*
PART NO. 20029-070

Material Description

MQP-B2 is an isotropic magnet powder suitable for the manufacture of bonded magnets. It is based on an Nd-Fe-Co-B alloy composition and has lower cobalt content than MQP-B. The alloy is rapidly solidified into a thin metal ribbon and milled into powder. The powder is then heat treated and blended to meet final magnetic specifications.

Powder Magnetic Characteristics¹

		<u>SI</u>	<u>CGS</u>
Specified	Residual Induction, B_r	883-893 mT	8.83-8.93 kG
	Energy Product, $(BH)_{max}$	118-126 kJ/m ³	14.8-15.8 MGOe
	Intrinsic Coercivity, H_{ci}	730-790 kA/m	9.2-9.9 kOe
Typical	Coercive Force, H_c	520 kA/m	6.6 kOe
	Magnetizing Field to >95% Saturation (Min.), H_s	≥1600 kA/m	≥20 kOe
	Temperature coefficient of B_r , α , to 100°C	-0.11 %/°C	
	Temperature coefficient of H_{ci} , β , to 100°C	-0.4 %/°C	
	Curie Temperature, T_c	330 °C	
	Maximum Operating Temperature ²	120-160 °C	
	Maximum Process Temperature ³	200 °C	



Physical Characteristics

Specified

Sieve Screen Analysis

Total > 40 Mesh (420x420 μm opening) < 0.1 wt. %

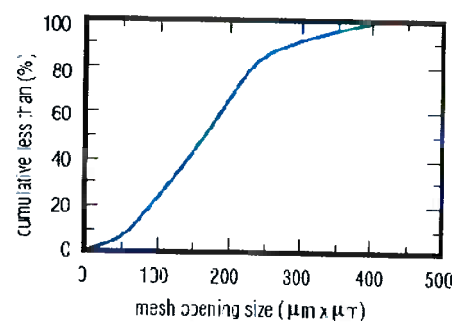
Total > 60 Mesh (250x250 μm opening) < 25 wt. %

Total < 270 Mesh (53x53 μm opening) < 12 wt. %

Typical

Density (theoretical) 7.65 g/cm³

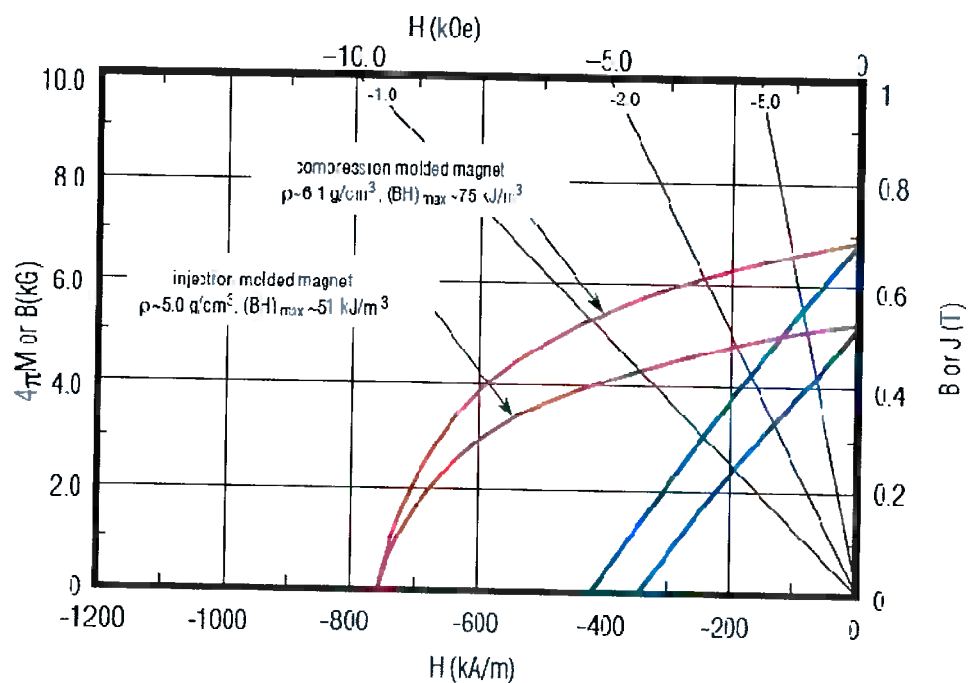
Apparent Density 2.57 g/cm³

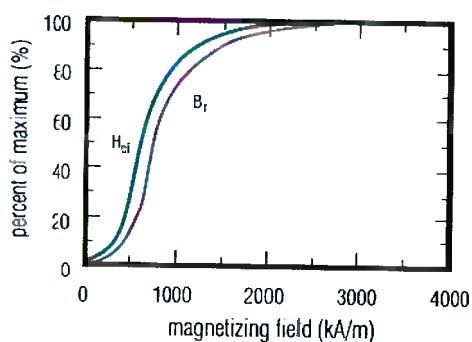
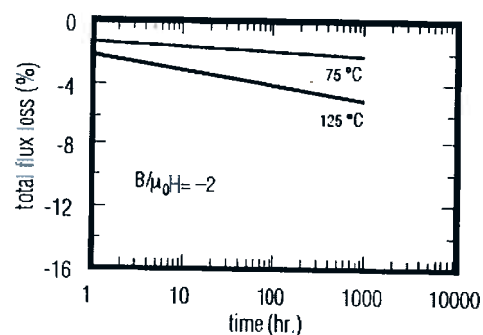
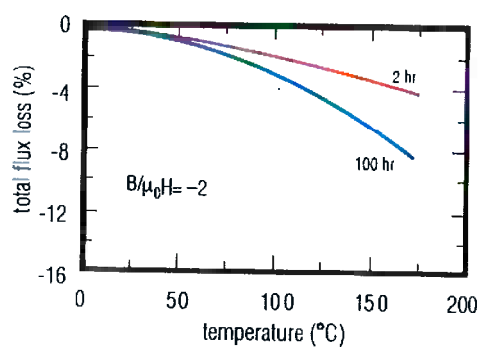


* Contact Magnequench to obtain up-to-date product specifications and for assistance in selecting the ideal product for your application.

Apr 30, 2003

Bonded Magnet Characteristics*





¹ Properties measured at 25°C, unless otherwise specified.

² The Maximum Operating Temperature for a magnet made from this powder is dependent upon the specific application, the type of magnet and magnet geometry. Contact your local sales representative for more information.

³ Maximum Process Temperature is defined here as <2% reduction in flux (i.e. structural loss) after heating powder 1 hour in air.

⁴ These properties are typical at 25°C and are representative only. Bonded magnet properties are dependent upon powder loading and magnet manufacturing conditions. Contact your local sales representative for information about our products.

These powders, the products that are made therefrom, and their manufacturing processes are subject to one or more of the following United States Patents: 5,056,585; 5,172,751; 5,174,362; 5,411,606; 5,645,651; 6,183,572; 6,478,890; 6,979,409; 7,144,463.

April 30, 2008