

MARCELA SILVA ARAUJO DOS SANTOS

**ASPECTOS DA PRODUÇÃO DA LIGA
MAGNÉTICA ND-FE-B PELO MÉTODO DE
STRIP CASTING**

São Paulo
2018

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

MARCELA SILVA ARAUJO DOS SANTOS

**ASPECTOS DA PRODUÇÃO DA LIGA
MAGNÉTICA ND-FE-B PELO MÉTODO DE
STRIP CASTING**

Trabalho apresentado à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para ob-
tenção do Título de Engenheiro Engenheiro
de Materiais.

São Paulo
2018

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

MARCELA SILVA ARAUJO DOS SANTOS

**ASPECTOS DA PRODUÇÃO DA LIGA
MAGNÉTICA ND-FE-B PELO MÉTODO DE
STRIP CASTING**

Trabalho apresentado à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para ob-
tenção do Título de Engenheiro Engenheiro
de Materiais.

Orientador:

Professor Doutor José Fernando Go-
mes Landgraf

Co-orientador:

João Ricardo Filipini da Silveira

São Paulo
2018

TF-2018
Sa 59a
H-2018 AC
2926394

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800009428

Dedicatória

Dedico esse trabalho aos meus pais, por todo amor e atenção empenhados.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Caio e Célia, por todo amor empreendido nessa jornada até agora. Por sempre terem comprado as minhas ideias mesmo quando à primeira vista não parecessem apostas certas. Vocês são a razão de tudo e a motivação para que eu percorra meus caminhos todos os dias.

Agradeço à minha família de sangue e de coração pela minha evolução diária e pela presença em todos os eventos da minha vida e, em especial por todo carinho e suporte de minhas avós, Marília e Engracia, mulheres admiráveis, a frente de seu tempo.

Agradeço aos meus amigos, família que eu escolhi.

Agradeço à Escola Politécnica por ter proporcionado os anos mais incríveis da minha vida e que mudaram a minha existência para sempre.

Agradeço ao Hugo Hashimoto, por todos conselhos acadêmicos desde meus tempos de iniciação científica e por ter se tornado um amigo para a vida. Agradeço a todos professores e funcionários do PMT, por todo suporte na minha graduação, em especial ao senhor Rafael Maia, incansável em ajudar e aconselhar sempre, ao Livio, de quem sempre se pode esperar uma mão quando mais se precisa. Agradeço ao Thiago Nagasima pela ajuda fundamental no início deste trabalho.

Agradeço ao Sérgio Romero e ao Professor Doutor Antônio Domingues dos Santos por suas contribuições ao trabalho que permitiram que uma parte dos experimentos fosse realizada no Laboratório de Materiais Magnéticos. Agradeço ao João Ricardo por suas opiniões e contribuições materiais.

Por fim, agradeço ao Professor Doutor Fernando Landgraf, que se preocupa de fato com o curso e com os alunos do PMT e, que de forma humana, é capaz de inspirar os alunos e encorajá-los a serem melhores.

RESUMO

A existência de ferro- α é prejudicial para a coercividade dos ímãs Nd-Fe-B. Para garantir boas propriedades são feitos longos tratamentos térmicos, responsáveis pela eliminação dessa fase. Neste trabalho foram estudados métodos de detecção de ferro- α nas ligas base de ímãs Nd-Fe-B. O teor de ferrita é preocupação de muitos autores que estudam o tema. Com o uso de tecnologias recentes, que permitem rápida solidificação da liga base, muitos autores consideram o problema do ferro- α como resolvido. Este trabalho questiona os métodos de determinação da presença da fase e os limites de detecção dessas técnicas. Um magnetômetro de amostra vibrante foi utilizado para a realização de medidas magnéticas de amostras com diferentes teores esperados da fase. Foi utilizada a norma ASTM E562 para a determinação da fração de ferrita através de metalografia. A interpretação das análises magnéticas, acima da temperatura de Curie da fase Φ , leva a crer que mesmo em amostras livres de ferrita de acordo métodos metalográficos, pode haver uma pequena porcentagem da fase. As análises magnéticas são ensaios cujos resultados estão menos sujeitos a interpretação e seleção da fase a ser analisada, como nos casos de métodos gráficos e também com limites de detecção mais confiáveis para as fases em pequenas quantidades do que a difratometria de Raios-X. Para a melhor interpretação das análises magnéticas foi também estudado o comportamento paramagnético da fase Φ , principal fase dos ímãs Nd-Fe-B. O melhor controle da ocorrência de ferro- α poderá reduzir o emprego dos tratamentos térmicos que além de custosos, podem significar maiores riscos de oxidação da liga.

Palavras-Chave – NdFeB, ferro alpha, magnetismo, paramagnetismo NdFeB.

ABSTRACT

The existence of Fe- α in Nd-Fe-B magnets is adverse to its coercivity. The as cast magnets go through very long heat treatment rounds in order to eliminate all the Fe- α in the microstructure. In the present work, two different Fe- α detection techniques are applied. In recent papers, many authors declare Fe- α issue is overpassed, due to the novel techniques in which high cooling rates are observed, theoretically suppressing ferrite phase. In this work, the detection limits of current Fe- α determination techniques are criticized. A vibrating sample magnetometer was used to test samples with different contents of ferrite known before-hand. Also, the ASTM E562 was used to determine the ferrite content in the samples. By the analysis of magnetic measurements in temperatures higher than the Curie temperature, it is possible to understand that even in samples considered Fe- α free by metallographic analysis, there might be a small percentage of the phase, detected in the magnetic measurement. In magnetic testing, results are less likely to visual interpretation, thus, less subject to mistakes. To the better understanding of magnetic techniques, the paramagnetic behavior of phase Φ was also studied. The better the control of ferrites occurrence in the microstructure, the lesser heat treatment will be necessary, thus decreasing manufactory costs and reducing sample exposition to oxidation, which is also an issue for the process.

Keywords – NdFeB, Fe-alpha, magnetism, paramagnetic NdFeB.

LISTA DE FIGURAS

1	Representação esquemática de uma curva de histerese. Fonte: www.allegromicro.com/en 2018	15
2	Projeção liquidus do sistema Nd-Fe-B. Fonte: Matsuura et al. 1985	19
3	Projeção liquidus do sistema Nd-Fe-B proposto por Matsuura com correção por Landgraf et al. Fonte: Landgraf et al 1992.	19
4	Dependência da permeabilidade do ferro com a temperatura em campo constante. Fonte: Bozorth. Ferromagnetism	21
5	Fluxograma resumido do processo de fabricação dos ímãs. Fonte: Kaneko et Al, 2005	22
6	Aparelho strip caster na configuração com duas rodas, onde a liga fundida é vazada entre elas. Fonte: Konev e Belov 2013	24
7	Aparelho strip caster na configuração com uma roda. Fonte: Yamamoto 2017	25
8	Comparação entre a micrografia de uma liga produzida por strip casting e de uma liga produzida em molde. Fonte: Kaneko et al. 2005	25
9	Esquema representativo da microestrutura de uma liga produzida através do método de strip-casting. Fonte: Yamamoto et al. 2016	27
10	Tiras produzidas no primeiro ensaio do strip caster. Ao lado, uma das tiras embutidas em perfil lateral para análises e uma presilha de aço, usada para ajudar no embutimento. Fonte: autor	29
11	Sugestão da norma ASTM E562 de malha retangular para a identificação de fases. Fonte: Norma AESTM E562	31
12	Um dos corpos de prova produzido a partir dos lingotes de liga base Nd-Fe-B	31
13	Esquema simplificado do Magnetômetro de Amostra Vibrante. Fonte: Ráfique, M R, 2015.	32

14	Imagem da amostra de strip-caster com aumento de 1000 vezes. Podemos ver a fase Φ , cinza clara, a fase rica em Neodímio, nos contornos de grão. Não foi identificável a presença de Fe- α . Fonte: autor	35
15	Imagem da amostra produzida por lingotamento com suposto teor de ferro- α de 3.6%. Aumento de 500 vezes. Fonte: autor	36
16	Imagem da amostra produzida por lingotamento com suposto teor de ferro de 6.6%. Aumento de 500 vezes. Fonte: autor	36
17	Imagem da amostra produzida por lingotamento com suposto teor de 0.3% de ferrita. Não foi possível identificar nas imagens indícios da formação de Fe- α . Aumento de 500 vezes. Fonte: autor	37
18	Curvas de histerese de todas as amostras analisadas obtidas à temperatura ambiente variando o campo aplicado até 2 Tesla. Fonte: autor	37
19	Curvas de histerese de todas as amostras analisadas obtidas a 250°C, variando o campo aplicado até 2 Tesla. Fonte: autor	38
20	Curvas de histerese de todas as amostras analisadas obtidas a 350°C, variando o campo aplicado até 2 Tesla. Fonte: autor	38
21	Curvas de histerese de todas as amostras analisadas obtidas a 400°C, variando o campo aplicado até 2 Tesla. Fonte: autor	39
22	Curva de histerese da amostra de ferro puro analisada à temperatura ambiente, variando o campo aplicado até 2 Tesla. Fonte: autor	41
23	Detalhe da curva de histerese da amostra de ferro puro analisada a 400°C, variando o campo aplicado até 2 Tesla. Fonte: autor	42
24	Detalhe da curva de histerese da amostra de ferro puro analisada a 400°C com extrapolação. Fonte: autor	43
25	Figura presente no livro de Cullity para representar a diferença de comportamento de curvas M,H. A curva B representa o comportamento característico de material paramagnético, enquanto a curva A representa curva do mesmo material com impureza (fase secundária) ferro magnética.	44
26	Comparação entre os resultados obtidos por Yihua Liu et al em 1987 com os resultados obtidos neste trabalho. Trata-se de curvas de magnetização específica versus campo aplicado. Fonte: autor versus Yihua Liu 1987	45

27	Resultados obtidos por Burzo para a susceptibilidade magnética de ímãs R-Fe-B pela temperatura, onde R é um terras-raras.	45
28	Resultados obtidos por Yihua para a susceptibilidade magnética de ímãs Nd-Fe-B pela temperatura.	46
29	Curva de indução magnética da amostra da tira de strip-caster no ensaio feito a 400°C. O trecho linear foi utilizado para obter a susceptibilidade magnética.	46

LISTA DE TABELAS

1	Frações de ferro em cada amostra determinadas através do método planimétrico (ASTME562)	40
2	Induções de saturação medidas nos ensaios das amostras a 400°C	47
3	Teor de ferro calculado a partir das análises magnéticas.	48
4	Comparação: teor de ferro calculado a através do método computacional gráfico, método planimétrico (AESTM E562) e através das análises magnéticas realizadas.	49

SUMÁRIO

1	Introdução	12
2	Revisão Bibliográfica	14
2.1	Conceitos de eletromagnetismo	14
2.1.1	Conceitos básicos e domínios	14
2.1.2	Energias envolvidas na magnetização	15
2.2	Propriedades magnéticas	16
2.3	Microestrutura e diagrama de fases	17
2.4	Correlação entre a microestrutura e as propriedades dos ímas Nd-Fe-B . . .	18
2.5	Fatores que afetam a magnetização de saturação	20
2.6	A temperatura e o ponto de Curie	20
2.7	Fabricação dos ímãs	22
2.8	Composição da liga	23
2.9	Strip casting	24
3	Metodologia	28
3.1	Tiras produzidas por método de strip casting	28
3.2	Lingotamento	30
3.3	Determinação das frações volumétricas de fases por metalografia quantitativa	30
3.4	Análise magnéticas	31
4	Resultados	34
4.1	Imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura	34
4.2	Análises magnéticas	34

5	Discussão	40
5.1	Determinação da fração volumétrica de fases por método planimétrico . . .	40
5.2	Análises magnéticas	41
5.2.1	A saturação	41
5.2.2	Forma das curvas	42
5.2.3	Paramagnetismo da fase Φ	43
5.2.4	Determinação do teor de ferro- α nas amostras a partir dos resultados das análises magnéticas	46
6	Conclusões	51
	Referências	52

1 INTRODUÇÃO

Ímãs Nd-Fe-B são usados em diversos campos tecnológicos. As principais aplicações são em bobinas de motores em HDs e outros aparatos para computadores, motores de carros híbridos e elétricos, motores em bicicletas que funcionam à bateria, motores industriais, geradores utilizados para geração de energia eólica e outros tipos de energia, alto-falantes, fones de ouvido e sistemas de imagem de ressonância magnética.[1]

Eles são conhecidos por apresentarem alta coercividade, alta remanência e elevado produto energético. [2] Os métodos de produção usados mais comumente envolvem a produção de liga de Nd-Fe-B por técnica de strip casting ou moldagem em lingotes, moagem, compactação mediante aplicação de campo magnético, sinterização, tratamentos térmicos e tratamentos superficiais, todos com objetivo de melhorar as propriedades magnéticas a cada etapa.[1] [3]

Os ímãs também são candidatos promissores para o uso em motores de veículos híbridos e totalmente elétricos, das próximas gerações de veículos elétricos. [4] Talvez, a única limitação para tal aplicação seja a temperatura de Curie desses ímãs, que é considerada baixa em relação a outros super-ímãs.

Dessa forma, as demandas de mercado para os ímãs Nd-Fe-B estão focadas em altos produtos energéticos, alta estabilidade termal, confiabilidade e redução nos preços de venda. [5]

O Neodímio, ou Praseodímio, quando o ímã é feito de uma mistura dos dois (dídimo), são elementos terras-raras. Esses elementos têm suas maiores reservas e produção na China. Pelo sumário mineral de 2015, a China detinha 44% das reservas mundiais, seguida pelo Brasil, com 17%. Os maiores depósitos estão em posse da Vale, Catalão (GO), com 32,8 Mt de terras-raras com teor de 8,4% de óxidos de terras-raras. No rejeito de mineração da lavra de minério da CBMM em Araxá há um grande potencial de aproveitamento de terras-raras. [6]

No Brasil, já estão sendo produzidas, via método de strip casting as primeiras tiras da

super liga que é base dos ímãs. Em uma parceria com a CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração), o IPT (Insituto de Pesquisas Tecnológicas) está desenvolvendo um projeto previsto para terminar em outubro de 2018, que tem como objetivo dominar as técnicas de know-how da produção da liga que, atualmente, é apenas produzida no exterior. [7]

Um grande problema na manufatura dos ímãs é a ocorrências de ferro- α , fase cuja presença prejudica as propriedades dos ímãs. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é estudar a aplicação de análises magnéticas para a determinação de ferro- α na microestrutura da liga base dos ímãs e confrontar com as técnicas metalográficas convencionais utilizadas na literaura. [5] [4]

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Conceitos de eletromagnetismo

2.1.1 Conceitos básicos e domínios

O ferromagnetismo tem origem nos movimentos dos elétrons em suas órbitas ao redor dos núcleos atômicos e ao redor deles mesmos (spins). A soma dos momentos magnéticos por volume de material é a sua magnetização.

A indução em um material é calculada através da soma dos campos externo e produzido pelo próprio material. O campo produzido pelo próprio material é semelhante ao que seria produzido por um solenoide quando percorrido por uma corrente elétrica. O campo externo advém da distribuição de pólos livres formados na extremidades dos ímãs. [8] [9]

No Sistema Internacional a equação para a indução é a seguinte:

$$B = \mu_0 H + J = \mu_0 H + \mu_0 M \quad (2.1)$$

Onde B é a indução magnética (T); μ_0 é a permeabilidade magnética absoluta no vácuo ($4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m); H é o campo magnético (A/m); J é a polarização magnética (T); M é a magnetização (A/m)

Para determinados materiais, como o ferro, a aproximação entre a indução magnética e a polarização é válida, sendo relativamente desprezível a contribuição do termo $\mu_0 H$ na equação da indução. [10]

A histerese magnética se dá através da aplicação de um campo magnético (H), que faz com que haja um ordenamento na microestrutura do material, resultando em indução magnética. Em alguns materiais, quando é retirado o campo aplicado, o ordenamento prevalece e o material passa a apresentar indução magnética remanente. Um exemplo de curva de histerese pode ser vista na figura 1.

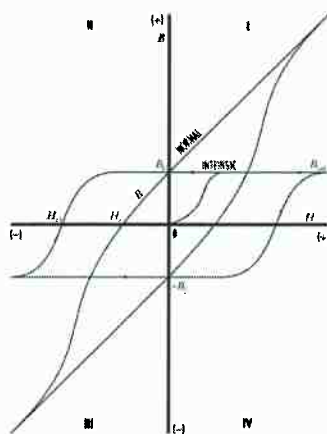


Figura 1: Representação esquemática de uma curva de histerese. Fonte: www.allegromicro.com/en 2018

Ao longo do volume do material há regiões denominadas domínios magnéticos, onde os momentos magnéticos atômicos estão alinhados paralelamente a uma única direção. Dentro de cada domínio o material está saturado. Em outras palavras, a magnetização é a máxima possível. Durante a magnetização e histerese de um material ocorre a movimentação de paredes e rotação dos domínios magnéticos.

2.1.2 Energias envolvidas na magnetização

Há cinco tipos de energia envolvidos no fenômeno de magnetização: a energia de troca, a energia de anisotropia magnetocristalina, energia magnetostática do campo externo, energia magnetostática do campo desmagnetizante e a energia magnetoelástica. A estrutura dos domínios no material depende do equilíbrio entre essas cinco parcelas de energia.

A energia de troca pode ser simplificada entendida como uma energia que garante o paralelismo dos momentos magnéticos atômicos nos materiais ferro magnéticos. Ela é eletrostática de origem quântica e é isotrópica.

Materiais cujo comportamento magnético varia em função da direção cristalina têm como característica a anisotropia magnetocristalina. Para se alinhar a polarização em uma direção que não seja a espontânea é acumulada a energia de anisotropia magnetocristalina, que pode ser representada pela equação abaixo.

$$E = K_0 + K_1 * (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 * \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 \quad (2.2)$$

Em que K_0 , K_1 , K_2 são constantes de anisotropia e α_1 , α_2 , α_3 são os cossenos diretores dos ângulos entre a direção da magnetização gerada pelo campo aplicado e cada um dos três eixos cristalográficos. Em muitos materiais, a parcela mais relevante da energia magnetocristalina é a que multiplica K_1 . Essa constante é uma propriedade intrínseca muito importante dos materiais sendo, por exemplo, a da ferrita, $48 \cdot 10^3 \text{ J/m}^3$ e a do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $4.2 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$. [8][10][9]

Devido aos pólos livres de um ímã, é formado campo desmagnetizante. Sempre que há polos magnéticos em um material, a direção da magnetização não será a mesma direção do campo desmagnetizante. E, para que seja reduzida a energia magnetostática de campos desmagnetizante são formados domínios de fechamento na superfícies e contornos de grão do material. A intensidade do campo desmagnetizante é proporcional à magnetização, de acordo com a equação abaixo.

$$H = N_d M \quad (2.3)$$

Em que N_d é o fator de desmagnetização e está relacionado à geometria da forma.

As energias magnetoestáticas de campo externo e de campo desmagnetizante estão relacionadas com o campo externo. O sistema busca minimizar a energia magnetostática espontaneamente, tentando alinhar os vetores de magnetização e campo externo. Para diminuir o efeito do campo desmagnetizante que o corpo produz em si mesmo, há a tendência de subdivisão do material em vários "domínios de fechamento". No entanto, na nucleação de um novo domínio, aumenta a energia de parede de domínio.

Por fim, a energia magnetoelástica ou de magnetostricção está relacionada com a não esfericidade da nuvem eletrônica dos átomos do material. [10][8]

2.2 Propriedades magnéticas

Durante a magnetização, um campo magnético crescente é aplicado, fazendo com que os domínios em que o momento magnético tem um componente paralelo ao da direção do campo aplicado cresçam, em detrimento dos outros domínios. Ou seja, primeiramente, devem ser eliminados todos os domínios contrários. [11] Isso pode ser melhor demonstrado através da curva de histerese, na figura 1. Observamos que a máxima magnetização obtida, no canto direito, é a magnetização de saturação.

A remanência de uma material pode ser definida como o campo magnético produzido

por um material magnetizado até a saturação magnética e que não possua nenhum campo desmagnetizante interno, ou seja, o máximo valor de campo que um material pode gerar. A magnetização observada quando o campo aplicado é zero é conhecida como a magnetização remanente. Quanto maior o número de grãos monocristalinos com orientação na direção de fácil magnetização, maior será a remanência.

Outra propriedade importante para os ímãs é a coercividade. Essa propriedade diz respeito ao campo magnético que necessita ser aplicado para que se remova a magnetização em um componente inicialmente saturado. Assim, o campo coercivo indica a resistência à nucleação de domínios contrários, que poderiam levar à reversão da magnetização. A coercividade, então, pode ser entendida como o campo que deve ser aplicado para reduzir a remanência a zero. A propriedade é bastante afetada pelas condições de fabricação dos ímãs, dependendo: da adição de elementos de liga, do tamanho de grão e de defeitos na microestrutura. Neste caso, impurezas ou precipitados presentes no material, assim como defeitos da rede cristalina favorecem o aparecimento de domínios reversos e diminuem a coercividade. [12] [13] [9]

O produto energético, BH , é comumente utilizado na caracterização de ímãs. Essa propriedade está associada à qualidade do ímã. O produto energético máximo do ímã, BH_{max} infere ao máximo aproveitamento oferecido por um ímã. É fortemente relacionado à fabricação do ímã, pois depende do campo coercivo e da remanência. [9] [12]

2.3 Microestrutura e diagrama de fases

Já foram observadas diversas fases na produção de ligas ternárias Nd-Fe-B. O uso de diferentes matérias-primas, composições químicas e métodos de fabricação contribui para as divergências. O diagrama de fases Nd-Fe-B é complexo e já foi alvo de diversos estudos. Para melhor didática, serão brevemente descritas três fases principais: $Nd_2Fe_{14}B$, a fase Φ ; Fe_4NdB_4 , a fase η ; e a fase rica em Neodímio. Também será comentada a formação da fase ferro- α , que é indesejável.

Na microestrutura, a fase Φ aparece na forma de longos cristais tetragonais. Ela é a única fase ferromagnética estável à temperatura ambiente. A fase tem temperatura de Curie de 312°C , inferior à dos ímãs samário-cobalto, que tem temperatura de Curie de aproximadamente 700° . A fase Φ tem magnetização de saturação de 1.6 T, aproximadamente, sendo essa a sua principal vantagem sobre os demais super-ímãs. Os grãos da fase Φ têm crescimento preferencial paralelamente a um eixo, comumente indetificado

como eixo c , na literatura. As paredes dos domínios magnéticos podem ser identificadas por microscopia óptica através do efeito Kerr quando os feixes de luz polarizada incidem perpendicularmente ao eixo c de um grão. Isso é possível devido à anisotropia magneto-cristalina uniaxial da fase. [1] [12]

A estequiometria da fase η foi muito debatida, principalmente entre as décadas de 80 e 90. [13] Portanto, a estequiometria apresentada em diferentes trabalhos pode divergir. A fase η é paramagnética, com temperatura de Curie de -259°C . Essa fase aparece em pequena proporção. Aparecerá em maiores proporções em ligas ricas em boro. Ela pode ser distinguida da fase Φ por apresentar coloração levemente mais escura e não ser possível a visualização de domínios magnéticos. Os cristais da fase η são encontrados dentro de regiões da fase rica em Neodímio.

A caracterização estrutural da fase rica em Neodímio também é alvo de discussões na literatura. Ela é comumente caracterizada uma fase de coloração escura, nos contornos de grão, onde coexistem óxidos e fases metálicas. [14][12] [1]

As propriedades dos ímãs Nd-Fe-B podem ser muito afetadas pela existência de ferro- α na estrutura. A ocorrência desta fase está diretamente ligada ao controle dos teores de Neodímio, oxigênio e da velocidade de solidificação da liga. O ferro- α se forma a partir do ferro- γ , devido à ocorrência incompleta da reação peritética $L + \gamma \rightarrow Nd_2Fe_{17} + \phi$, que ocorre nas fases iniciais de solidificação da liga. [15] [16]

Podemos ver a projeção liquidus do sistema proposta por Matsuura [17], na figura 2, onde a linha E_1U_{11} separa os campos primários de ferro- γ e fase Φ . Quanto maior for o teor de Neodímio na liga, essa linha se desloca para a frente. Dessa forma, para se obter a maior proporção possível de fase Φ é necessário utilizar quantidade de Neodímio em excesso ou evitar taxas de solidificação muito lentas. [12][4]

Em 1992, Landgraf et al em seu trabalho propuseram uma correção para configuração para a projeção liquidus do sistema, que pode ser vista na figura 3. [18]

2.4 Correlação entre a microestrutura e as propriedades dos ímãs Nd-Fe-B

Um ímã ideal é constituído de duas fases. A fase magnética dos ímãs permanentes produz campo externo quando magnetizada. A outra fase deve promover perfeito isolamento dos grãos da fase magnética, pela formação de uma camada fina.

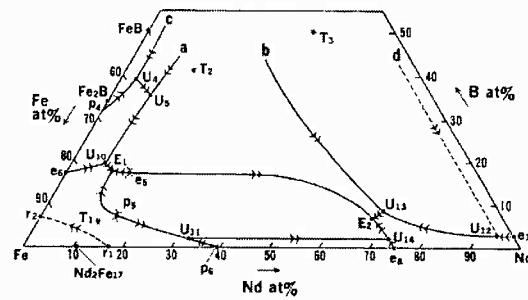


Figura 2: Projeção liquidus do sistema Nd-Fe-B. Fonte: Matsuura et al. 1985

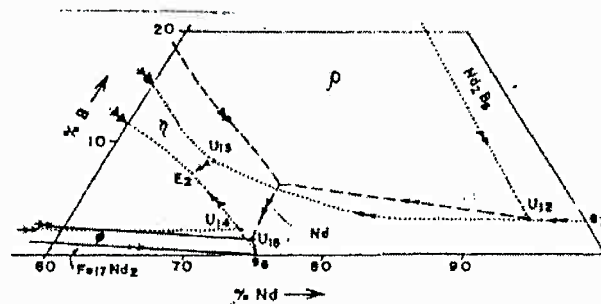


Figura 3: Projeção liquidus do sistema Nd-Fe-B proposto por Matsuura com correção por Landgraf et al. Fonte: Landgraf et al 1992.

É importante que os grãos da fase magnética sejam monocristalinos, o que facilita a magnetização, e de tamanho pequeno, pois a existência de grãos grandes pode propiciar a formação de defeitos maiores, que possibilitam desmagnetização com campos pequenos, diminuindo a coercividade. [14] [19] [12]. [3]

A fase rica em Neodímio também é significativa para a coercividade dos ímãs: ela é responsável pelo isolamento dos grãos da fase ϕ e, é através dessa fase que, em uma das etapas finais de produção dos ímãs, ocorre a difusão de elementos que influenciarão no aumento da coercividade da liga pura. O isolamento da fase Φ é importante, pois, quando dois grãos de fase magnética se tocam, permite-se a movimentação das paredes de Bloch, favorecendo a passagem de domínios magnéticos reversos de um grão para outro, durante a aplicação de um campo contrário, diminuindo a coercividade. A quantidade de fase não magnética ideal deve ser apenas a suficiente para isolar um grão de outro, pois quão maior a quantidade da fase não magnética mais diluída fica a fase magnética e pior é a remanência do ímã.

O valor teórico da coercividade de ímãs NdFeB é de 70 kOe, mas a maioria dos ímãs produzidos atinge apenas no máximo 1/3 desse valor. [20]

A presença de ferro- α , como já mencionado, afeta negativamente as propriedades magnéticas dos ímãs. A presença de pequenas quantidades já seria suficiente para reduzir a coercividade significativamente. Como mencionado anteriormente, a presença de precipitados e impurezas pode facilitar a nucleação de domínios reversos. A fase ferro- α também dificulta a moagem do grão e prejudica o alinhamento durante a magnetização. [12] [4]

Em relação ao produto energético, os ímãs Nd-Fe-B fabricados pelo métodos atuais apresentam, em média, BH_{max} 45 MGOe, enquanto ímãs como samário-cobalto atingem 18 MGOe e ímãs ferrite, 3 MGOe. Segundo Sagawa, primeiro a patentear a invenção, é particularmente difícil obter-se ao mesmo tempo alta coercividade e alto produto energético. E, para driblar essa dificuldade, o processamento dos ímãs apresenta uma etapa de difusão de terras-raras através dos contornos de grão. [1]

2.5 Fatores que afetam a magnetização de saturação

Poros e fases não magnéticas diminuem a magnetização de saturação. A magnetização remanente será melhor, quão melhor for o alinhamento dos grãos da fase ϕ . [1][12]

A "Lei da Aditividade" determina que a magnetização de saturação de sistemas homogêneos depende apenas da magnetização de saturação e das frações volumétricas das fases presentes. Com esse princípio, admitimos que a saturação magnética de uma liga dependeria apenas de sua composição e das fases presentes. Esse racional tem sido utilizado em trabalhos para quantificar a porcentagem de austenita retida em aços revenidos, de acordo com a equação abaixo, considerando que apenas duas fases, magnética e não magnética (austenita), interferiam na magnetização da amostra de aço. [10][21][22]

$$\%fase = 100 - \frac{100 * J_{sat}^{am}}{J_{sat}^{mag}} \quad (2.4)$$

Em que J_{sat}^{am} é a polarização de saturação medida em uma amostra e J_{sat}^{mag} é a polarização de saturação da fase magnética.

2.6 A temperatura e o ponto de Curie

A temperatura de Curie é a temperatura em que os materiais ferromagnéticos perdem as suas propriedades magnéticas. Apesar de apresentarem boas propriedades magnéticas

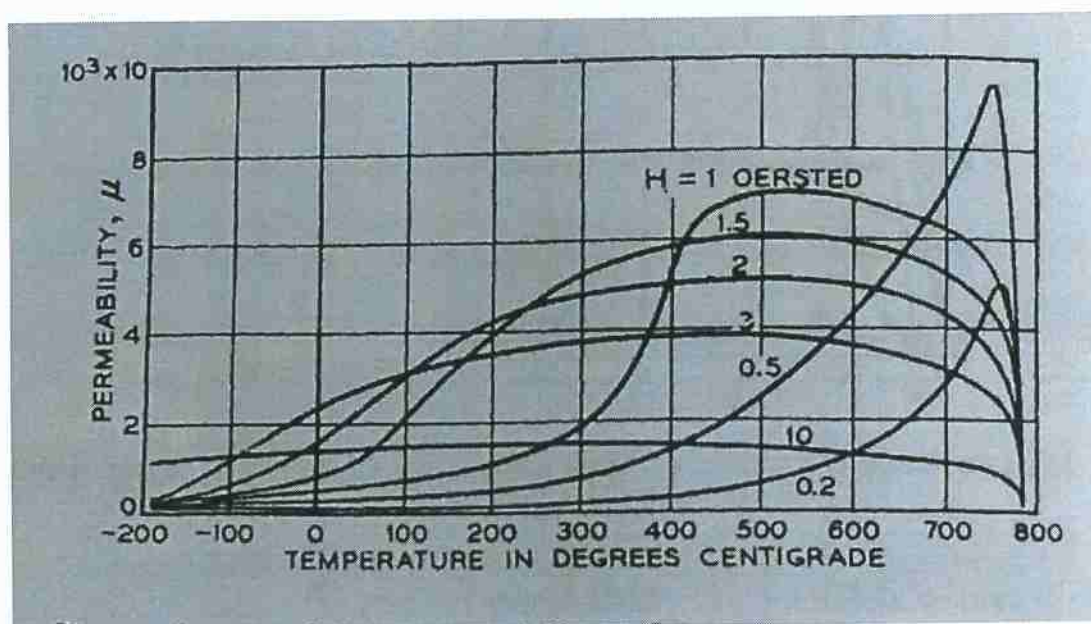


Figura 4: Dependência da permeabilidade do ferro com a temperatura em campo constante. Fonte: Bozorth. Ferromagnetism

à temperatura ambiente, os ímãs Nd-Fe-B se desmagnetizam a altas temperaturas. Isso ocorre porque sua temperatura de Curie é da ordem de 312°C . [23] Essa é uma propriedade limitante para esse tipo de ímã, já que para a utilização em motores, onde os materiais estão sujeitos a altas temperaturas e fortes campos desmagnetizantes é desejável que se tenha alta temperatura de Curie.

A temperatura modifica a curva de magnetização do material. A altas temperaturas, observa-se que o material satura-se mais rapidamente, ou seja, satura-se a sob campos menores em relação à medidas feitas em temperaturas mais baixas. A polarização de saturação diminui com a temperatura, até que atinge zero no ponto de Curie. Quando um material magnético é submetido a um campo magnético, acréscimos na temperatura levam a uma diminuição contínua do valor da polarização de saturação do material. Conquanto, quando o material é submetido a campos muito baixos, é observado inicialmente um aumento na indução com o aumento da temperatura e após um máximo, a indução decresce com o aumento de temperatura, caracterizando o efeito descrito no parágrafo anterior. Esse fenômeno pode ser observado na figura 4, em que podemos ver como varia a indução magnética no ferro com a temperatura, a campos constantes. A variação da polarização de saturação com a temperatura pode ser explicada pela influência da temperatura na permeabilidade magnética do material. A permeabilidade aumenta com o aumento de temperatura e o pico verificado em temperatura próxima à de Curie é associado à baixa anisotropia magnetocristalina a essa temperatura. [24]

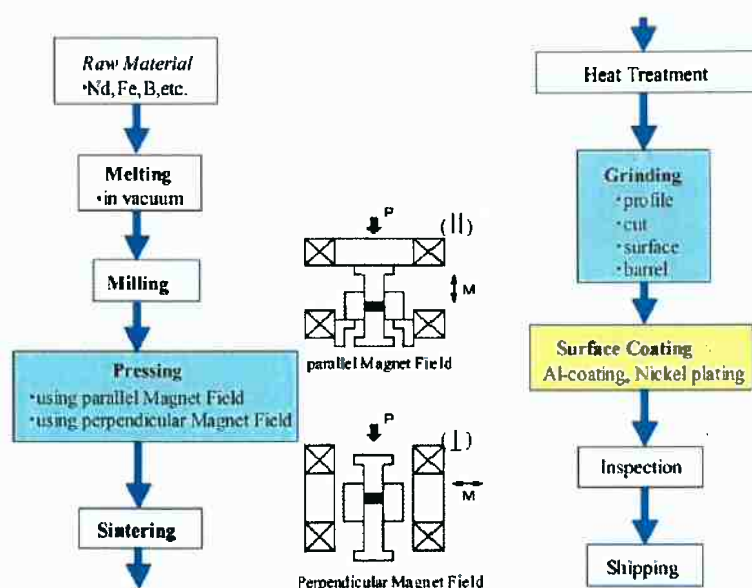


Figura 5: Fluxograma resumido do processo de fabricação dos ímãs. Fonte: Kaneko et Al, 2005

2.7 Fabricação dos ímãs

Os ímãs são produzidos em larga escala por um processo de metalurgia do pó. A patente desse procedimento foi publicada na década de 80 e re-publicada em 2017 pelo inventor do ímãs, Sagawa. Do início ao fim, existem as etapas: fundição da matéria prima em forno de indução a vácuo - fabricação da liga base; moagem grosseira, feita com tratamento de hidrogênio; moagem fina ou moagem a jato (a fim de se atingir tamanho de partículas entre 3 e $5\mu\text{m}$); compactação do pó sob um campo magnético; tratamento térmico feito em forno à vácuo com gás argônio e tratamentos superficiais.[5] [15] O fluxograma aparece na figura 5 [1] As etapas podem variar, dependendo do local de fabricação e de especificidades da fábrica, principalmente a etapa de tratamentos superficiais.

A produção da liga base, inicialmente, era feita em moldes cujas paredes eram resfriadas com água, tendo como resultado, lingotes Nd-Fe-B. Mas nos últimos anos, principalmente, a liga base vem sendo produzida por strip casting, método que permite um maior controle da velocidade de resfriamento, aspecto que influencia muito as propriedades magnéticas.[5]

Na etapa de moagem, é importante que não se depositem resíduos nas partículas. Dessa forma, recomenda-se a utilização de moagem a jato com gás nitrogênio, para que se obtenha granulometria fina. Os grãos de tamanho pequeno, monocristalinos, são importantes para obtenção de alta coercividade, como já mencionado. [12] [1] [19][15]

Na etapa de compactação, são adicionados lubrificantes à liga-base já moída e o conteúdo é despejado em um molde, de forma que a densidade seja de aproximadamente $3,5 \text{ g/cm}^3$. O pó é compactado e orientado sob um campo magnético, por exemplo, de 2T. Depois disso, é sinterizado em forno à vacuo a 1000°C por aproximadamente 2 horas. O objetivo principal da sinterização é aumentar a densidade, aumentar a fração volumétrica da fase ϕ , eliminar óxidos e diminuir a ocorrência da fase ferro- α , assim melhorando a remanência e a cooercividade. A etapa que se segue é de tratamento térmico, cuja principal função é a eliminação de ferro- α . As temperaturas da fase de tratamento térmico geralmente ficam em torno de 1050°C e duram algumas horas. Já é possível encontrar muitas literaturas que julgam duas horas um tempo suficiente para que a ferrita seja satisfatoriamente convertida para o campo de fase Φ . [1] [5] [2] [12] [25]

Na etapa de tratamento superficial, pode-se destacar a etapa de difusão de terras-raras, geralmente Tértbio ou Disprósio, para intensificar o campo coercivo e o produto energético. Nessa etapa, a fase rica em Neodímio tem grande destaque: para que o elemento terras-raras escolhido (tértbio ou disprósio) alcance profundidades desejáveis, é necessário que a fase rica em Neodímio seja lamelar e contínua[1].

2.8 Composição da liga

Não há consenso entre os autores sobre a composição exata para produção da liga base de Nd-Fe-B. Nos estudos atuais, há autores utilizando entre 12 e 30% de neodímio, adicionando outros elementos de liga como alumínio, níquel e cobalto, adicionando outros terras raras, como disprósio e variando a porcentagem de boro de 1 a 7%. [26] [25] [27] [1] [15] O que se segue, pela patente vigente sobre a fabricação dos ímãs, é que a composição deve se aproximar da estequiométrica $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, para controlar a fração volumétrica da fase ϕ . [1]

É necessário que se use um teor de Neodímio adequado para suprimir ou minimizar a ocorrência de ferro- α . Tendo como base o diagrama da figura 2, a posição da linha E_1U_{11} avança para a direita com o aumento do teor de Nd. [12] De acordo com a mesma patente sobre o assunto, deve-se adicionar um pouco além da quantidade estequiométrica de Neodímio, entre 12,7% e 16% para garantir que a fase seja uniforme. O excesso pode causar a formação de grãos independentes da fase rica em neodímio, que se oxidarão, dada a forte tendência dos terras-raras a se oxidarem. [1] [5]

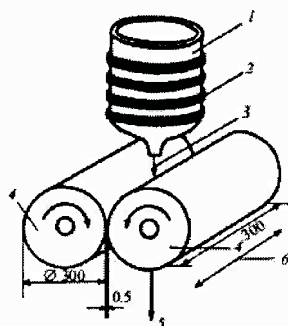


Figura 6: Aparelho strip caster na configuração com duas rodas, onde a liga fundida é vazada entre elas. Fonte: Konev e Belov 2013

2.9 Strip casting

A utilização do strip casting possibilitou uma taxa de solidificação da liga base muito mais elevada do que as obtidas com a fabricação em lingotes com algum tipo de refrigeração. Do ponto de vista termodinâmico, a fase Φ pode ser compreendida como uma potencial fase metaestável com relação à fase primária $\text{Fe}-\gamma$. Então, a fase Φ pode ser cristalizada diretamente da fase líquida quando submetida à altas taxas de solidificação. [28]

Há pelo menos duas configurações de strip casting disponíveis: uma em que há duas rodas, e a liga fundida é despejada entre as duas como na figura 6 e, a mais comum, em que a liga é despejada em uma única roda, como na figura 7. [15]

No caso da segunda configuração, a liga fundida em um forno de indução é vazada em uma roda que gira a uma velocidade pré definida. O material que toca a roda é rapidamente solidificado e, para que ele não seja projetado a longas distâncias, há um aparador próximo à roda. A roda do stripcaster é geralmente resfriada por um sistema de troca de calor à água. [15]

O controle da taxa de resfriamento da liga é fundamental para a obtenção das propriedades magnéticas desejadas. Na literatura, é muito frequente se ver a velocidade da roda como um indicativo da velocidade de resfriamento.

Quando as ligas-base são produzidas em molde, a taxa de resfriamento é bastante desuniforme ao longo do volume peça. Nas regiões próximas ou fronteiriças do molde, onde a transferência de calor é mais eficiente, a taxa de resfriamento é mais alta. Já em regiões próximas ao centro do lingote, a taxa de resfriamento é mais lenta, e é mais

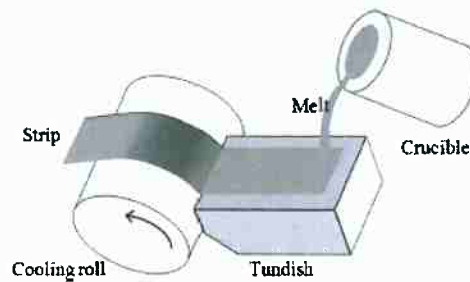


Figura 7: Aparelho strip caster na configuração com uma roda. Fonte: Yamamoto 2017

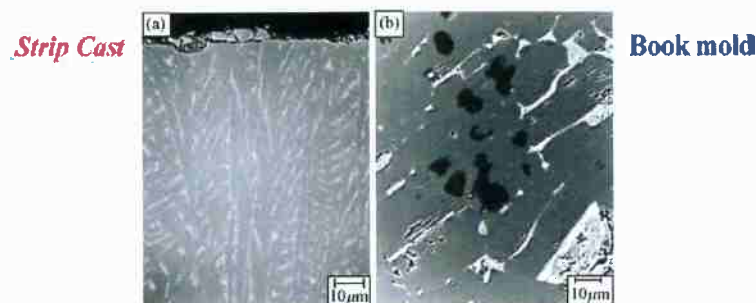


Figura 8: Comparação entre a micrografia de uma liga produzida por strip casting e de uma liga produzida em molde. Fonte: Kaneko et al. 2005

propícia a ocorrência de ferro- α . Na figura 8, são comparadas as micrografias de duas ligas: uma produzida por strip casting e outra produzida em molde. Vê-se que na liga produzida no molde, ao lado direito, há regiões escuras, que correspondem à ocorrência de ferro- α .

Dessa forma, o principal benefício do uso do strip-caster seria o maior controle sobre a taxa de resfriamento, que seria mais uniforme ao longo da espessura da tira produzida (da ordem de milímetros), possibilitando a supressão ou quase supressão de ferro- α na microestrutura. Inclusive, muitos autores, afirmam ter produzido ligas base Nd-Fe-B em que a ocorrência de ferro- α foi totalmente suprimida, baseando-se em análises da microestrutura via microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e análises de difração de raios-X. [5][4][2]

Nos últimos anos, muitos autores têm discutido quais as melhores condições para a utilização do aparelho strip caster. O parâmetro mais relevante na descrição do processamento é a taxa de resfriamento da liga. Como mencionado, ela é mais comumente expressa pelos autores na forma de velocidade da roda, em m/s, para simplificação. Ti-

ras produzidas em velocidades inferiores a 1,6 m/s têm microestrutura semelhante a de lingotes produzidos por lingotamento em molde. [29]

Em relação à forma da fase rica em neodímio, sabe-se que em lingotes ou via strip casting em velocidades inferiores a 1,6 m/s, a fase é muito grosseira e inomogênea e, durante a moagem, forma grãos independentes que dificultam o processo de magnetização. O ideal é que essa fase apresente lamelas pequenas o suficiente para que durante a moagem fiquem aderidas aos contornos dos grãos da fase Φ . [29] [1]

É possível também destacar diferenças dentro da microestrutura de solidificação das peças produzidas por strip casting. A microestrutura mais próxima do disco é mais refinada e, ao longo da direção do fluxo de calor, a microestrutura transforma-se em colunar. Isso se deve à taxa de resfriamento em contato com o disco, que é muito mais alta e vai decrescendo ao longo da espessura da tira. Pode-se ver na figura 9 que a microestrutura mais próxima da roda tem formato "coquilhado". Na figura, a microestruturta mais próxima à roda, em forma de disco seria composta de grãos esféricos da fase ϕ , orientados em todas as direções e de uma formação vítrea da fase rica em neodímio. Na direção do fluxo de calor, de baixo para cima, vê-se uma estrutura pré-dendrítica com diferentes orientações cristalográficas, que se transforma em uma estrutura dendrítica, cujos cristais estão orientados na direção c estão em maior volume. Credita-se a formação da estrutura de disco à competição entre processos difusionais e não difusionais nas áreas onde há super-resfriamento. [16]. Dessa forma, deve-se evitar taxas de resfriamento muito altas (ou velocidades de roda muito altas) para evitar a formação de partículas, vítreos, que são prejudiciais ao processo de fabricação dos ímãs.

A velocidade ideal de resfriamento fica em torno dos 2,6 m/s. Em estudos isso foi medido através da coercividade depois dos ímãs já prontos. Em velocidades acima de 2,6 m/s, credita-se a diminuição da coercividade à formação de partículas ultrafinas, que se oxidam mais facilmente e então, desfavorecem a magnetização dos ímãs. Também, a formação de grãos da fase ϕ que sejam menores do que $3\ \mu\text{m}$ é problemática, pois já que esse é o tamanho médio de grão do pó de sinterização, grãos de fase Φ com diâmetro inferior a $3\ \mu\text{m}$ implicariam em grãos policristalinos no pó de sinterização, como mostrando na figura 9 [29]

Ainda, a rugosidade da roda deve ser levada em consideração. Estudos mostram que diminuindo-se a rugosidade, a microestrutura apresenta-se mais refinada. [3]

O período de sinterização em pós de liga produzida por método de stripcasting pode ser mais brando em relação às ligas produzidas em moldes, pois a fração de óxidos for-

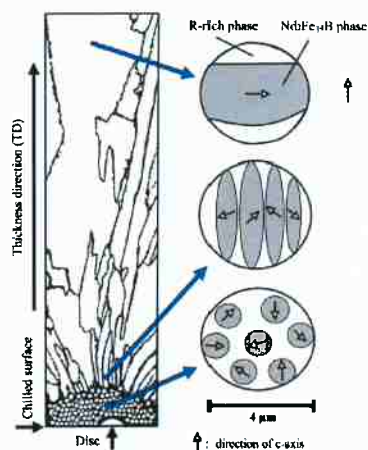


Figura 9: Esquema representativo da microestrutura de uma liga produzida através do método de strip-casting. Fonte: Yamamoto et al. 2016

mada nas ligas produzidas via strip-caster, comparada à produção através do método convencional é muito menor. Isso acontece pois o processo de moagem dura menos tempo, já que os grãos são naturalmente menores no processo de strip casting, portanto ficam menos tempo expostos a agentes oxidantes no processo de moagem grossa. [15]

3 METODOLOGIA

O objetivo deste trabalho, como mencionado na introdução, é detectar a presença de ferro- α de ligas Nd-Fe-B produzidas em laboratório através de método planimétrico de acordo com a norma ASTM E562 [30], para a determinação da fração volumétrica de fases e também através de análise magnética. Ao final são comparados os dois métodos e discutidos os resultados.

Foram testadas amostras em que se esperava encontrar diferentes teores de ferro- α . Assim, foram utilizadas amostras produzidas no equipamento strip-caster, em que eram esperados baixo teores ou supressão total de ferrita e também foram utilizadas amostras produzidas por lingotamento.

3.1 Tiras produzidas por método de strip casting

Como matérias-primas, foram utilizadas duas pré-ligas. A composição aproximada, em porcentagem atômica foi Nd/Pr - 15%, Fe - 77,5% e B - 7,5%. A carga total utilizada somou 2142 gramas.

O equipamento strip caster usado neste trabalho foi da marca Phoenix Scientific Industries Ltda, feito sob medida para ser usado juntamente com um forno de indução já existente.

A velocidade da roda refrigerada, de cobre, foi de 2,13 m/s. A altura de queda da liga vazada até a roda foi de 19mm e o metal vazou por um furo com diâmetro de 2,5 mm. A temperatura média de vazamento foi de 1370°C.

Ao final, foram obtidas tiras em que acreditava-se que a presença de ferrita fosse nula. Na figura 10 podemos ver as fitas obtidas nessa corrida. A largura média foi de 9,4 mm, com comprimento de aproximadamente 6 cm e espessura aproximada de 0,5 mm.



Figura 10: Tiras produzidas no primeiro ensaio do strip caster. Ao lado, uma das tiras embutidas em perfil lateral para análises e uma presilha de aço, usada para ajudar no embutimento. Fonte: autor

3.2 Lingotamento

Sob atmosfera inerte e em forno de indução a vácuo, ferro puro em pedaços, liga Fe-14%B foram fundidos em cadinho de alumina em temperatura de aproximadamente 1530°C. Posteriormente, foi adicionado um lingote de Neodímio puro. A temperatura de vazamento foi inferior a 1500°C. As proporções de matéria-prima foram de aproximadamente 680 gramas de Neodímio, 1200 gramas de ferro e 182 gramas da liga Fe-14%B. As ligas obtidas, finalmente, foram vazadas sobre coquilhas de cobre refrigeradas no interior de um anel de contenção cilíndrico. Os lingotes obtidos tinham aproximadamente 145mm de diâmetro e 16mm de altura.

Dessa forma, foram produzidas ligas com diferentes percentuais volumétricos de ferrita, determinados por técnica computacional gráfica, utilizando do software *imageJ*. Os teores de ferro- α determinados nos lingotes utilizados neste trabalho via metalografia quantitativa (*image J*) foram: 0.3%, 3.6% e 6.6% (porcentagens volumétricas da fase). As amostras são indetificadas com essa nomenclatura ao longo do trabalho.

3.3 Determinação das frações volumétricas de fases por metalografia quantitativa

Para os ensaios de microscopia, as tiras foram embutidas a quente. A preparação metalográfica se deu por lixamento em lixas d'água n°220, n° 400, n° 600 e n°1200. Depois, seguiu-se o polimento, com pasta de diamante 6, 3 e 1 μm . As amostras não foram atacadas quimicamente.

Foram feitas imagens em microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo FEI Quanta 450 FEG com detector de elétrons secundários e retroespalhados, com espectômetro EDS acoplado.

Para determinar a fração volumétrica de fases nas amostras empregou-se o método gráfico planimétrico, segundo a norma ASTM E562 [30]. Nesse método é projetada sobre a imagem da microestrutura uma malha com número definido de pontos. O número de pontos ideal é definido pela fração volumétrica da fase que se deseja encontrar. Neste trabalho, todas as fases de interesse (ferro- α e o conjunto de fases não magnéticas - η e fase rica em Neodímio) seriam próximos de 5% e então, segundo a norma, para melhores resultados o ideal seria utilizar malhas com quantidade de pontos entre 50 e 100. No método são contados todos os pontos que intersectam a fase de interesse e então divididos

pelo número total de pontos naquela malha. No caso de dúvida, deve ser contabilizado meio ponto.

Na figura 11 pode-se observar um exemplo de malha sugerida pela norma ASTM para a identificação de fases de interesse.

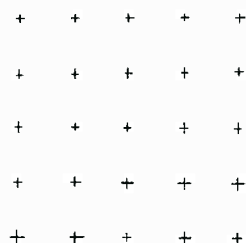


Figura 11: Sugestão da norma ASTM E562 de malha retangular para a identificação de fases. Fonte: Norma AESTM E562

Todas as frações representadas neste trabalho são porcentagens volumétricas das fases.

3.4 Análise magnéticas

Os corpos de prova utilizados foram agulhas com formato favorável à minimização do campo desmagnetizante, como pode ser observado na figura 12. Os corpos de prova foram retirados das amostras por corte lento em serra de diamante Isomet Buehler com álcool etílico, evitando aquecimento e consequente deformação das amostras. O procedimento foi realizado também com a tira produzida por strip caster.



Figura 12: Um dos corpos de prova produzido a partir dos lingotes de liga base Nd-Fe-B

As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais Magnéticos no Departamento de Física dos Materiais e Mecânica da Universidade de São Paulo.

Em um Magnetômetro de Amostra Vibrante (ou Vibrating Sample Magnetometer - VSM) modelo 4500 da marca EG&G Princeton Applied Research. O eletroímã utilizado foi do modelo HR8 da marca Walker Scientific, que permitia gerar campos magnéticos de aproximadamente 2T. A fonte utilizada para o eletroímã é do modelo 668 da marca LakeShore. Para se fazer o experimento foi acoplado ao magnetômetro um forno resistivo que opera em atmosfera inerte de argônio, atingindo temperaturas de até aproximadamente 500°C. A atmosfera inerte do forno é obtida com um sistema de bomba mecânica e bomba turbo molecular. O porta amostra utilizado foi de liga cobre-berílio.

Foram realizadas medidas da magnetização específica das amostras nas temperaturas ambiente (aproximadamente 25°C), 250°C, 350 °C e 400°C e campo aplicado de 0 a 2T aproximadamente. No VSM, de maneira simplificada, um momento magnético é induzido na amostra na presença de um campo magnético homogêneo produzido por um eletroímã de grande porte. A amostra é posta a vibrar em uma frequência pré-determinada. Bobinas detectoras ficam próximas à amostra e, assim, a vibração da amostra induz nas bobinas uma voltagem alternada que é proporcional ao momento magnético da amostra. Um amplificador lock-in auxilia no aumento da sensibilidade otimizando a relação entre sinal e ruído. O VSM está demonstrado de maneira simplificada no esquema da figura 13, produzida por Rafique, M R, 2015.[31]

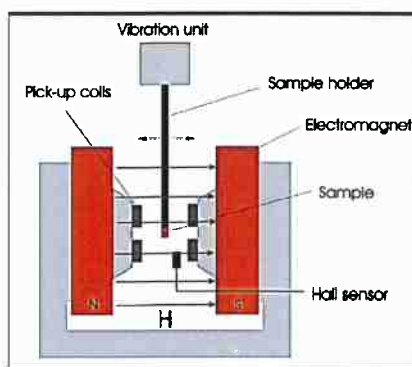


Figura 13: Esquema simplificado do Magnetômetro de Amostra Vibrante. Fonte: Rafique, M R, 2015.

Devido a problemas de calibração do magnetômetro de amostra vibrante, todas as medidas realizadas foram multiplicadas por um fator de correção posterior às medidas.

Em relação ao campo desmagnetizante produzido pelas amostras durante as medidas, como pode ser observado na figura 12, a geometria dos corpos de prova é favorável e a

correção sobre o campo aplicado é muito pequena.

4 RESULTADOS

4.1 Imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura

Foram obtidas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura de quatro amostras: da amostra de tira produzida no strip-caster (com suposto teor de ferro nulo), da amostra com 0.3% de Fe- α , 3.6% Fe- α e 6.6% Fe- α .

Todas as porcentagens apresentadas referem-se às frações volumétricas das fases.

A figura 14 é da amostra da tira de stripcaster. É possível observar que do lado esquerdo da imagem a microestrutura é mais refinada, indicando que provavelmente esse é o lado da roda, onde a solidificação se deu mais rapidamente. Da esquerda para a direita, vemos uma mudança na microestrutura da fase Φ , cinza clara, de refinada para colunar. Nos contornos de grão da fase Φ podemos ver a fase rica em Neodímio, distribuída homogeneamente disposta ao longo da amostra. Nas onze fotos analisadas em MEV, não foi observada a presença de Fe- α . Os pontos escurecidos na imagem são poeira.

Na figura 15 da amostra produzida por lingotamento com supostamente 3.6% Fe- α , vemos, na cor cinza escura formações que são as dendritas de Fe- α .

Podemos ver na figura 16, a micrografia da amostra com supostos 6.6% Fe- α .

Na análise de imagens obtidas por MEV da amostra com teor de Fe- α previamente detectado de 0.3%, não foi identificado pelo método planimétrico nenhum indício da formação da fase ferrita, como podemos ver na figura 17.

4.2 Análises magnéticas

Foram obtidas medidas de magnetização específica (emu/g) por campo aplicado (kOe). Os valores de magnetização específica foram multiplicados pela densidade dos respectivos materiais, ferro e $Nd_2Fe_{14}B$. O cálculo da densidade teórica de Nd-Fe-B foi realizado



Figura 14: Imagem da amostra de strip-caster com aumento de 1000 vezes. Podemos ver a fase Φ , cinza clara, a fase rica em Neodímio, nos contornos de grão. Não foi identificável a presença de $\text{Fe-}\alpha$. Fonte: autor

utilizando-se massa molar e volume molar de ferro, neodímio e boro e o resultado foi de 7.47 g/cm^3 . O valor utilizado para a densidade do ferro foi de 7.87 g/cm^3 . No ensaio realizado à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), como pode ser observado na figura 18, a indução de saturação encontrada para o $\text{Fe-}\alpha$ foi de 2,14 T. Vemos que mesmo com o campo máximo aplicado (2T), não foi possível obter a saturação do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Na figura 19 vemos as curvas de histerese das amostras a uma temperatura de 250°C , inferior às temperaturas de Curie do ferro e do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Verificou-se um decréscimo da indução de saturação do $\text{Fe-}\alpha$ para 2.05 T e uma diminuição da indução da tira de strip-caster, supostamente sem ferro para 0,8 T.

As curvas de histere a 350°C podem ser observadas na figura 20. A temperatura de 350°C é superior à temperatura de Curie do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, aproximadamente 312°C e inferior à temperatura de Curie do ferro, aproximadamente 770°C . [9] A indução de saturação medida para o ferro foi de 1,98T. A indução medida para a tira de strip-caster foi de 0,2T.

Finalmente, na figura 21 é possível observar o comportamento das amostras a 400°C . A indução de saturação medida do ferro foi 1,94T e a indução medida na amostra da tira de strip-caster foi 0,08T, como pode ser observado na figura ??.

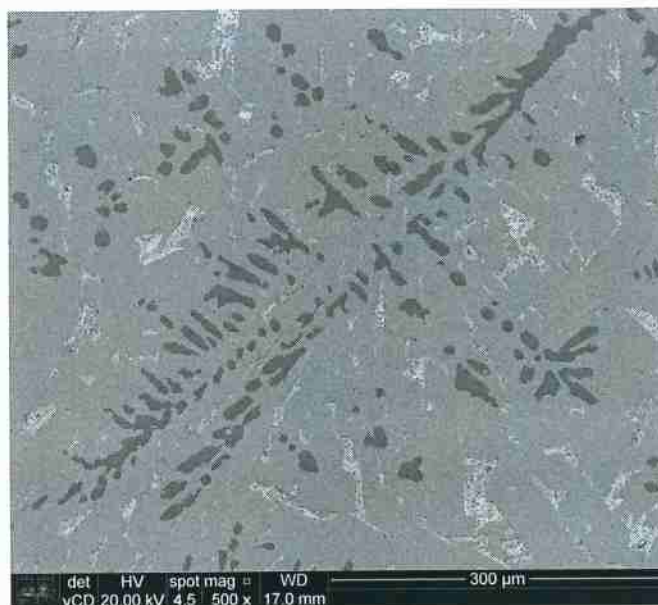


Figura 15: Imagem da amostra produzida por lingotamento com suposto teor de ferro- α de 3.6%. Aumento de 500 vezes. Fonte: autor

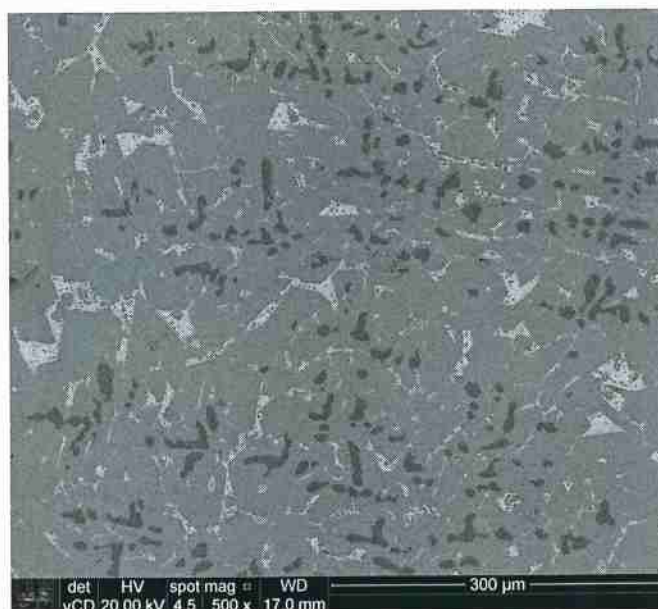


Figura 16: magem da amostra produzida por lingotamento com suposto teor de ferro de 6.6%. Aumento de 500 vezes. Fonte: autor

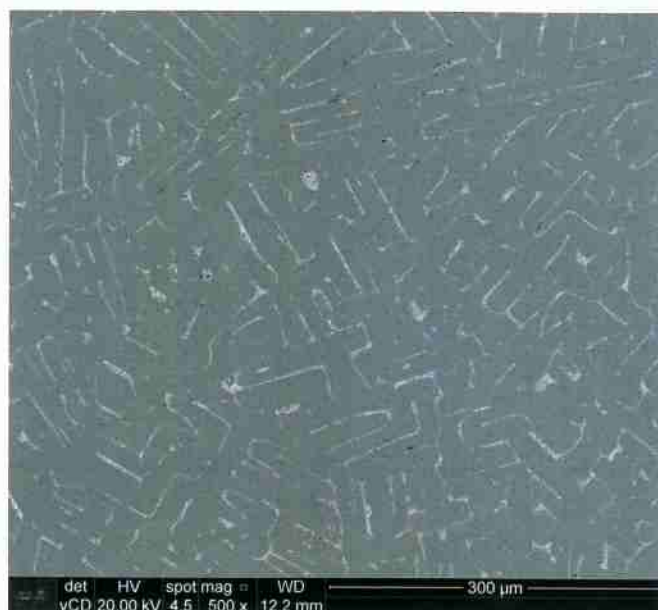


Figura 17: Imagem da amostra produzida por lingotamento com suposto teor de 0.3% de ferrita. Não foi possível identificar nas imagens indícios da formação de $\text{Fe-}\alpha$. Aumento de 500 vezes. Fonte: autor

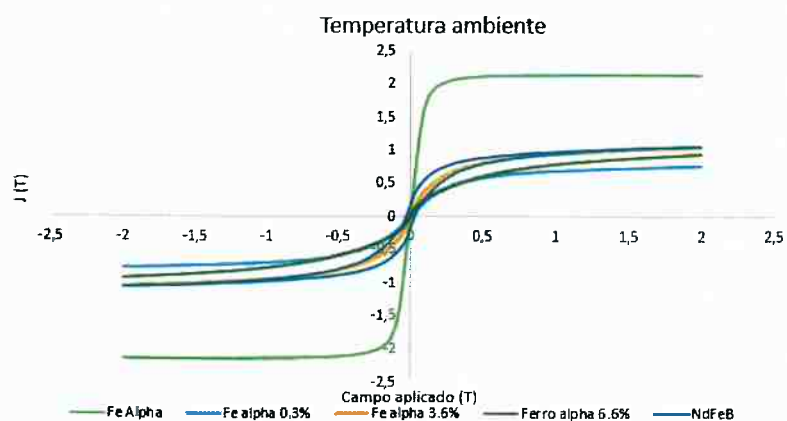


Figura 18: Curvas de histerese de todas as amostras analisadas obtidas à temperatura ambiente variando o campo aplicado até 2 Tesla. Fonte: autor

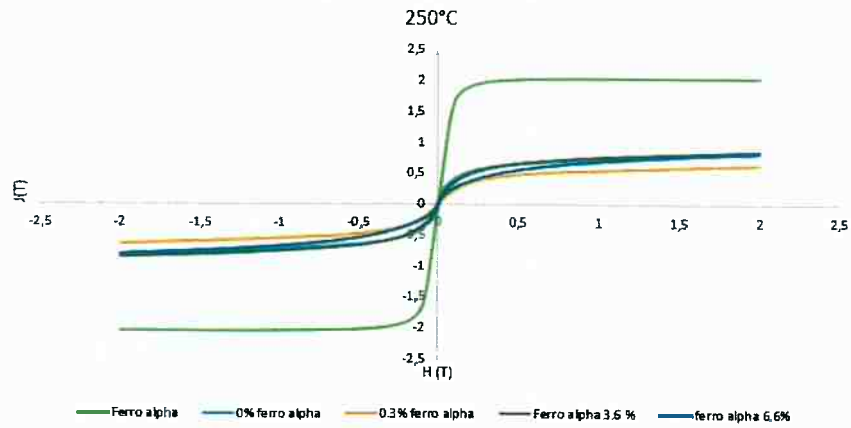


Figura 19: Curvas de histerese de todas as amostras analisadas obtidas a 250°C, variando o campo aplicado até 2 Tesla. Fonte: autor

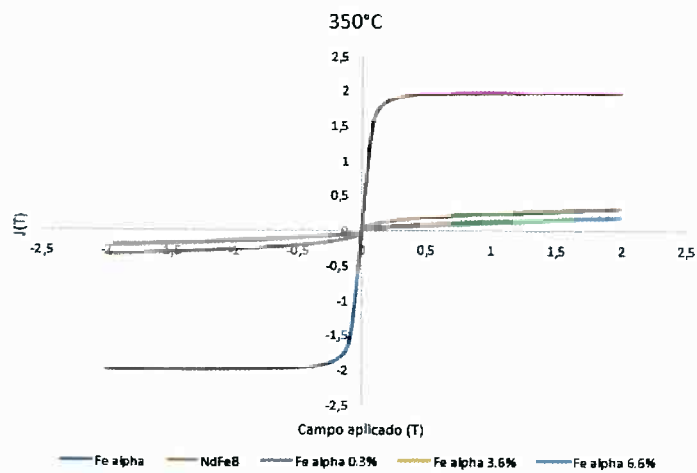


Figura 20: Curvas de histerese de todas as amostras analisadas obtidas a 350°C, variando o campo aplicado até 2 Tesla. Fonte: autor

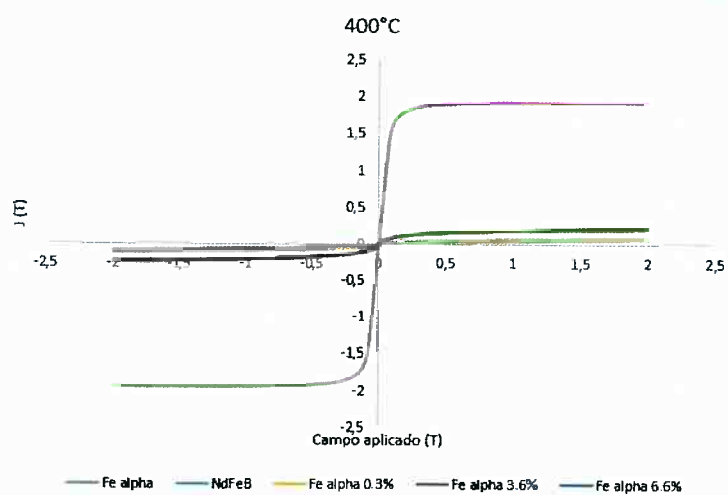


Figura 21: Curvas de histerese de todas as amostras analisadas obtidas a 400°C, variando o campo aplicado até 2 Tesla. Fonte: autor

5 DISCUSSÃO

5.1 Determinação da fração volumétrica de fases por método planimétrico

Na tabela 1 estão os resultados das análises por método planimétrico em 11 imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de varredura de cada uma das amostras.

Foi também realizada análise para a determinação da fração de fases não magnéticas (η e fase rica em Neodímio) e chegou-se à conclusão de que a soma das frações volumétricas dessas fases seria de 6.69%.

Vê-se que a despeito dos resultados da análise computacional gráfica, na análise pela norma ASTM E562, as amostras com supostos 3.6% e 6.6% em ferrita aparecem com porcentagens muito mais próximas, o que faz sentido já em uma análise visual superficial das microestruturas das amostras como nas figuras 15 e 16.

Tabela 1: Frações de ferro em cada amostra determinadas através do método planimétrico (ASTME562)

<i>Amostra</i>	<i>teor de ferro (%)</i>	<i>incerteza (%)</i>
0% <i>ferro</i>	0	—
0.3% <i>ferro</i>	0	—
3.6% <i>ferro</i>	6.6	28
6.6% <i>ferro</i>	6.2	27

Segundo a norma ASTM E562, o cálculo dos erros atribuídos se baseia na distribuição t de Student. A quantidade de superfícies analisadas e a o número de pontos da malha são utilizados para construir as incertezas. A incerteza relacionada à determinação da fração volumétrica de fases não magnéticas é de aproximadamente 20%. Considerou-se que a fração volumétrica de fases não magnéticas seria a mesma para todas as amostras, variando apenas as frações de fase ferrita e fase magneticamente dura Φ .

No método planimétrico, a maior fonte de erro é humana, já que a contagem de

interfaces de interesse não é computadorizada. Uma fonte de incerteza relacionada aos métodos metalográficos, no geral, é a localidade de ocorrência da ferrita. A fase tende a não aparecer uniformemente distribuída ao longo do volume. Portanto, há uma grande dependência da superfície selecionada para a análise.

Já as fases não magnéticas estão distribuídas mais uniformemente ao longo do volume e não estão tão relacionadas à estrutura de solidificação como a ocorrência da ferrita.

5.2 Análises magnéticas

5.2.1 A saturação

De acordo com [24] a indução de saturação do ferro à 25°C é 2,1 T. Neste trabalho foi encontrada uma divergência de 0.7%. A curva de histerese da amostra de ferro puro à temperatura ambiente pode ser observada na figura 22.

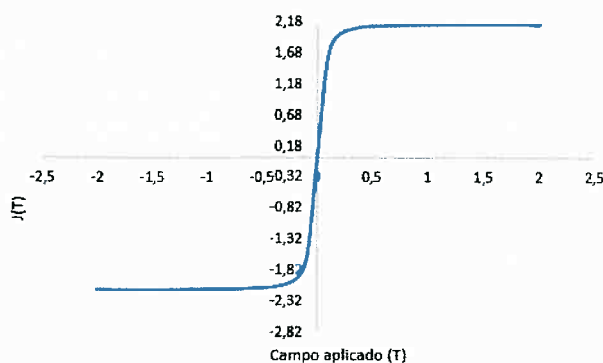


Figura 22: Curva de histerese da amostra de ferro puro analisada à temperatura ambiente, variando o campo aplicado até 2 Tesla. Fonte: autor

O campo de saturação teórico do ímã Nd-Fe-B (fase Φ), citado por Faria [9] em seu livro, é de aproximadamente 1,6 T. No entanto, como pode ser observado na figura 18 o valor de indução medido à temperatura ambiente foi de aproximadamente 1,1 T. Era esperado que sob a aplicação de um campo de 2T não seria possível saturar a amostra.

Na figura 23 é possível observar em detalhe a curva de histerese da amostra de ferro puro próxima da saturação. A essa temperatura, 400°C, percebe-se que na verdade, há um leve declínio da curva perto da região de altos campos. Esse efeito poderia ser explicado pela "lei da aproximação à saturação". A lei é regida pela equação abaixo.

$$M = M_s \left(1 - \frac{\alpha}{H} - \frac{b}{H^2} \right) + \kappa H \quad (5.1)$$

Em que M é a magnetização, M_s é a magnetização de saturação, H é o campo aplicado. A constante α está relacionada com a ocorrência de inclusões e outros pontos geradores de tensão na microestrutura e a constante b está relacionada com a anisotropia do cristal. O termo κH se refere ao aumento da magnetização espontânea dos domínios causada pelo campo aplicado. Esse termo é desprezível em temperaturas distantes da temperatura de Curie do material, como é o caso do experimento com a amostra de ferro puro. Em campos altos, o termo α / H é dominante e a equação fica como abaixo.[32]

$$M = M_s \left(1 - \frac{\alpha}{H}\right) \quad (5.2)$$

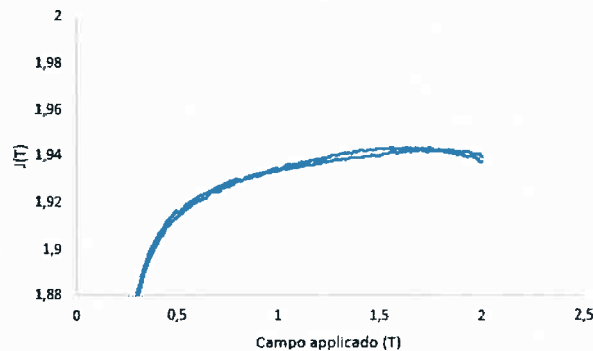


Figura 23: Detalhe da curva de histerese da amostra de ferro puro analisada a 400°C, variando o campo aplicado até 2 Tesla. Fonte: autor

Dessa forma, é comum na literatura encontrar representações da Magnetização em função de $1/H$.

Utilizando o mesmo racional, foi feita a extrapolação da curva de $J(T)$ em função de $1/T$, na figura 24. Para fazer essa extrapolação foram escolhidos cinco pontos da parte mais linear da curva, na região de campo aplicado variando entre 0,9 e 1,4 T. Verifica-se na figura que a indução de saturação estimada pela extrapolação seria de 1,95 T, resultado superior ao que foi obtido experimentalmente. A interpretação desse resultado é um indicativo de que podem ter acontecido erros de calibração.

5.2.2 Forma das curvas

É importante prestar atenção no formato das curvas de histerese das amostras. Como mencionado por Cullity [32] em seu livro: "uma pequena quantidade de impurezas ferromagnéticas em um material paramagnético ou diamagnético pode mascarar o verdadeiro comportamento do material". Com essa afirmação, Cullity queria dizer que se há

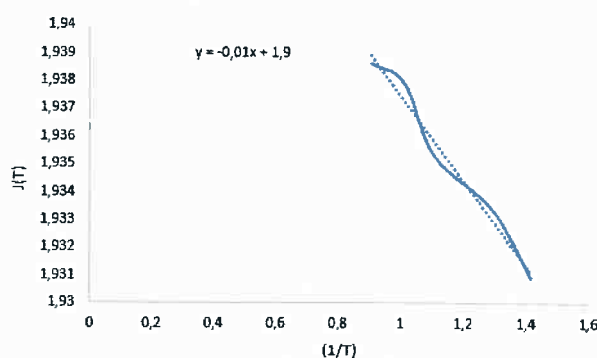


Figura 24: Detalhe da curva de histerese da amostra de ferro puro analisada a 400°C com extrapolação. Fonte: autor

impureza ferromagnética, como fase secundária (não em solução sólida), a curva M,H (magnetização *versus* campo) a curva se apresentará "arredondada" no início e depois apresentará comportamento linear. A susceptibilidade magnética do material estudado se dá pela declividade da parte linear da curva. A exemplo dessa explicação, está a figura 25.

Comparando o comportamento da curva A na figura 25 com os das curvas obtidas neste trabalho, vemos a semelhança na curvatura arredondada em todas as curvas. Essa semelhança comprova a presença de ferro- α em todas as amostras, inclusive na tira de strip caster, em que supunha-se teor nulo de ferro- α .

5.2.3 Paramagnetismo da fase Φ

Burzo e Yihua [33] [34], estudaram o comportamento paramagnético de cristais de NdFeB. Yihua chegou à conclusão de que as curvas de magnetização específica por campo aplicado tinham comportamento praticamente linear. Na figura 26, os resultados dos ensaios nas temperaturas de 350°C (623K) e 400°C (673K) aparecem plotados juntamente com os resultados obtidos por Yihua. Vemos que provavelmente houve um equívoco do autor do artigo no momento de registrar as temperaturas a que se referem as curvas. No trabalho de Yihua, conclui-se que ultrapassada a temperatura de Cuire, a altas temperaturas a contribuição paramagnética seria maior do que a baixas temperaturas, o que não faria sentido de acordo com a literatura e também não foi o resultado obtido neste trabalho. Um outro indício de que houve equívoco na hora de rotular as curvas é de que uma de suas explicações sobre esta figura no artigo de Yihua é que "não foram registradas as curvas a temperaturas mais altas já que elas se apresentavam muito juntas e são coincidentes na região de baixos campos".

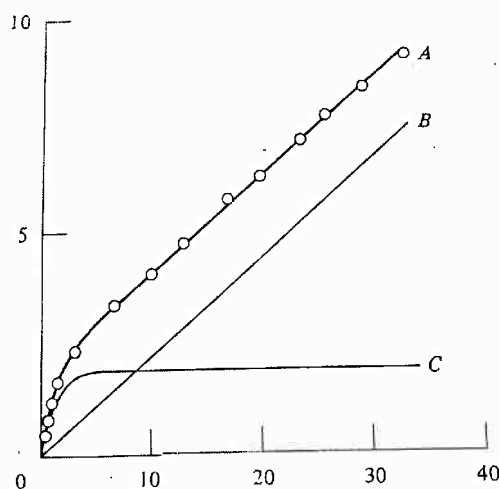


Figura 25: Figura presente no livro de Cullity para representar a diferença de comportamento de curvas M,H. A curva B representa o comportamento característico de material paramagnético, enquanto a curva A representa curva do mesmo material com impureza (fase secundária) ferro magnética.

No trabalho de Yihua [34] também não fica claro que o procedimento utilizado para a solidificação da liga elimina a probabilidade da ocorrência de ferro- α . Já Burzo [33], em seu trabalho, menciona tratamento térmico a 900°C por uma semana, para que fosse garantida a não existência de ferro- α .

Inclusive, é possível verificar o mesmo formato arredondado nas curvas obtidas por Yihua em seu trabalho, mostrando que há nas amostras utilizadas no trabalho impureza ferromagnética na forma de fase secundária, provavelmente, ferrita.

Burzo e Yihua em seus trabalhos também estudaram a susceptibilidade paramagnética da fase Φ . Os resultados obtidos pelos autores, são os das figuras 27 e 28. Para obter a susceptibilidade magnética no presente trabalho, utilizou-se o trecho linear da curva, na região de campo aplicado entre 3 e 12 kOe, como visto na figura 29. O coeficiente angular obtido foi dividido pela massa molar teórica do Nd-Fe-B, 1080.4 gramas. Dessa forma, o inverso da susceptibilidade magnética calculada (como aparece nos trabalhos de Yihua e Burzo) foi de 2.7 emu/mol.(Oe). Esse resultado é semelhante ao encontrado pelos dois autores citados à temperatura de 673K: aproximadamente 4, no trabalho de Yihua e aproximadamente 3, no trabalho de Burzo. No trabalho de Yihua, a susceptibilidade encontrada, como podemos ver na figura 28 é menor do que a obtida por Burzo 27. A medida de susceptibilidade obtida no presente trabalho, a partir da curva a 673K (400 °C), se assemelha mais ao resultado obtido por Burzo.

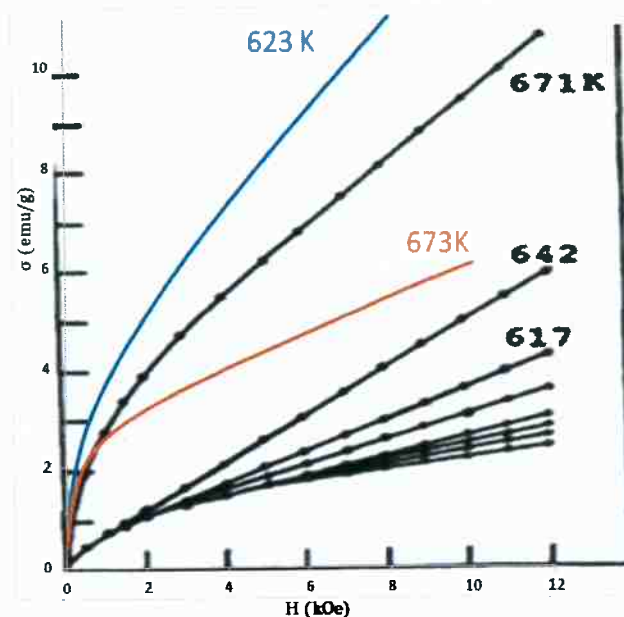


Figura 26: Comparação entre os resultados obtidos por Yihua Liu et al em 1987 com os resultados obtidos neste trabalho. Trata-se de curvas de magnetização específica versus campo aplicado. Fonte: autor versus Yihua Liu 1987

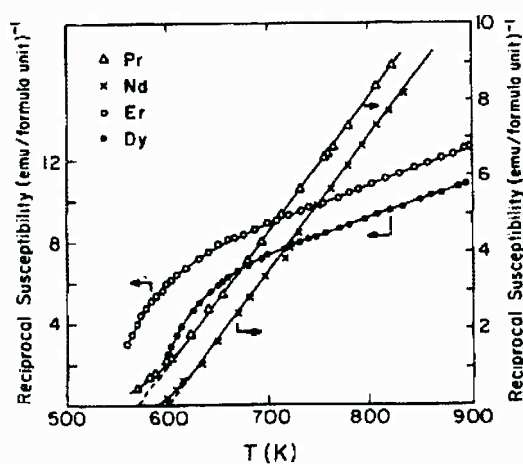


Figura 27: Resultados obtidos por Burzo para a susceptibilidade magnética de ímãs R-Fe-B pela temperatura, onde R é um terras-raras.

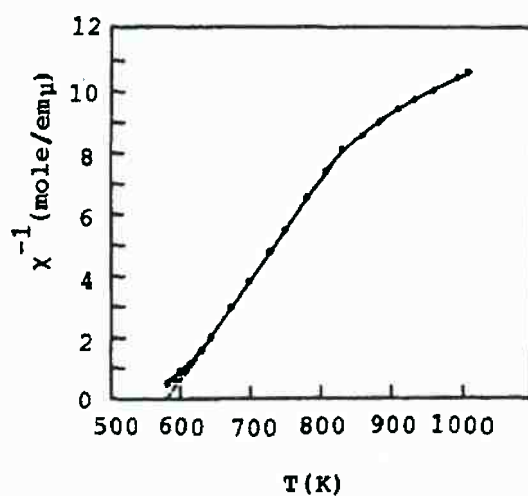


Figura 28: Resultados obtidos por Yihua para a susceptibilidade magnética de ímãs Nd-Fe-B pela temperatura.

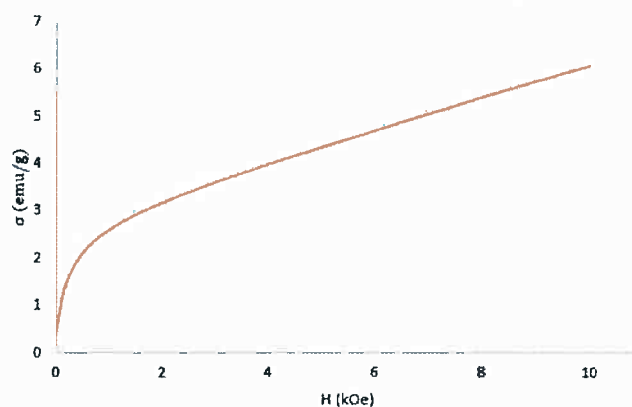


Figura 29: Curva de indução magnética da amostra da tira de strip-caster no ensaio feito a 400°C. O trecho linear foi utilizado para obter a susceptibilidade magnética.

5.2.4 Determinação do teor de ferro- α nas amostras a partir dos resultados das análises magnéticas

As únicas fases passíveis de existir na amostra com suposto teor nulo de ferro eram as fases Φ , η , a fase rica em Neodímio (as duas últimas em fração volumétrica inferior a 7%, como determinado pelo método planimétrico) e possivelmente ferrita, que não havia sido detectada pela análise das imagens.

Considerou-se, nesse trabalho, que a contribuição paramagnéticas das fases η e rica em Neodímio, ambas com temperatura de Curie abaixo da temperatura ambiente, seriam desprezíveis para os cálculos.

Tabela 2: Induções de saturação medidas nos ensaios das amostras a 400°C

<i>Amostra</i>	<i>J (T)</i>
0% <i>ferro</i>	0.060
0.3% <i>ferro</i>	0.079
3.6% <i>ferro</i>	0.206
6.6% <i>ferro</i>	0.193
<i>ferro</i>	1.936

As induções obtidas para todas as amostras a 400°C, em campo aplicado de 1.1 T, estão na tabela. 2. A um campo aplicado de 1.1 T, não ocorre a saturação do ferro, como já explicado em seção anterior. No entanto, as curvas de histerese das amostras, nas proximidades da região do ponto escolhido, apresentavam-se mais uniformes e, por isso, esse ponto foi selecionado. Esses dados foram utilizados para calcular uma estimativa da porcentagem de ferro- α nas amostras.

Observando os valores obtidos na tabela 2 e as curvas das figuras 18 a 21, também verificamos que os valores obtidos de indução magnética das amostras supostamente contendo 3.6% e 6.6% ferrita são muito parecidos. E mais ainda, nos ensaios a 400°, seria de se esperar que a amostra contendo 6.6% de ferrita apresentasse um valor de indução de saturação magnética mais próximo do ferro puro, portanto, mais alto, do que a amostra contendo 3.6% em ferro, diferentemente do que é observado na tabela. Vale ressaltar que a diferença observada é mínima e pode ser atribuída a erros nas medidas. De todo modo, o comportamento observado nas duas amostras coincide, de certa maneira, com os resultados obtidos através do método planimétrico, mostrando que possivelmente a diferença no teor de ferro das duas amostras é menor do que a determinada por método computacional.

Para a estimar a fração volumétrica de ferro- α nas amostras, foi utilizado o princípio da "Lei da Aditividade", citada por Berti [10], Bida [22] e demais [21], resumido neste trabalho, na equação abaixo.

$$J_p = J_p^\alpha * X_\alpha + H_p * \chi * X_\Phi \quad (5.3)$$

Já assumindo a possibilidade da existência de ferro- α como fase secundárias em todas as amostras, foi calculada a susceptibilidade magnética χ , de acordo com Cullity, [32], da fase Φ .

Como todas as medidas mencionadas na tabela 2 estão no sistema MKS, foi utilizada

Tabela 3: Teor de ferro calculado a partir das análises magnéticas.

<i>Amostra</i>	<i>Teor calculado de ferro (%)</i>
0% ferro	1.4
0.3% ferro	2.4
3.6% ferro	9.1
6.6% ferro	8.4

a curva da amostra de strip-caster a 400°C, na tentativa de se calcular a susceptibilidade na curva proveniente da amostra mais pura possível. O coeficiente angular da reta obtidas com os dados da parte linear da curva, de 0.3 a 1.2 T foi 0.032. Dessa forma, foi utilizado $\chi = 0.032$.

O resultado do cálculo da susceptibilidade em outras amostras, com maiores teores de ferro, da mesma maneira que foi realizado com a amostra de strip caster, apresentou resultados diferentes, no entanto, nas mesma ordem de grandeza.

Ainda, a fim de determinar uma estimativa numérica, foi montado o sistema de equações do primeiro grau abaixo, onde temos duas incógnitas: a fração volumétrica da fase Φ e a fração volumétrica da fase de interesse, ferro- α .

$$J_p = J_p^\alpha * X_\alpha + H_p * \chi * X_\Phi \quad (5.4)$$

$$X_\alpha + X_\Phi + X_\eta + X_{Nd} = 1 \quad (5.5)$$

Em que J_p é a indução medida medida com campo aplicado p, em cada uma das amostras; J_p^α é a indução medida no ponto em que o campo aplicado é p, na curva do ferro puro e χ é obtido para a susceptibilidade magnética da fase Φ .

Foram utilizadas as medidas de indução em campo aplicado = 1.1 T para cada uma das amostras.

Os resultados obtidos através da resolução do sistema de equações lineares de primeiro grau acima estão mostrados na tabela 3.

A tabela 4 apresenta uma comparação entre os teores de ferro encontrados em cada amostra através do método computacional gráfico, pelo método planimétrico (norma ASTM E562) e através dos cálculos realizados a partir dos resultados das análises magnéticas. Vemos que as medidas divergem numericamente.

Tabela 4: Comparação: teor de ferro calculado a através do método computacional gráfico, método planimétrico (AESTM E562) e através das análises magnéticas realizadas.

<i>Amostra</i>	<i>computacional</i>	<i>ASTM E562</i>	<i>Calculado</i>
0% <i>ferro</i>	0	0	1.4
0.3% <i>ferro</i>	0.3	0	2.4
3.6% <i>ferro</i>	3.6	6.6	9.1
6.6% <i>ferro</i>	6.6	6.24	8.4

Apesar da divergência numérica, vemos que as análises concordam em demonstrar que os teores de ferro nas amostras supostamente com 3.6% e 6.6%, na realidade são muito parecidos. No entanto, enquanto os métodos metalográficos não são capazes de detectar a presença de ferrita, a análise magnética o faz.

Deve-se também levar em conta que a incerteza associada ao Magnetômetro de amostra Vibrante é de menos de 2%, enquanto a incerteza associada aos resultados obtidos via método planimétrico é da ordem de 20% . Seria importante também replicar os experimentos em um próximo trabalho para verificar a recorrência dos resultados.

O limite de detecção dos equipamentos de difratometria de raios-X poderia não ser suficiente para detectar baixos teores de uma determinada fase, como é esperado no caso de amostras obtidas via strip-caster com a velocidade do ensaio.

Outro problema relacionado à metalografia quantitativa é que os exames levam em consideração apenas as superfícies selecionados. No caso das análises magnéticas, é possível a detecção da presença da fase de interesse em todo o volume de amostra. É importante também ressaltar a importância da resolução dos instrumentos ópticos na análise visual.

Deve ser somada à incerteza do magnetômetro de amostra vibrante a incerteza correspondente à estimativa feita, via método planimétrico da proporção de fases não magnéticas. Assim como a incerteza relacionada à simplificação feita de que as contribuições das fases paramagnéticas seria desprezível. Provavelmente, se estas últimas tivessem sido consideradas, os teores de ferro via análises magnéticas teriam sido um pouco inferiores e, portanto, mais próximos dos resultados fornecidos pelos demais métodos.

Uma outra possível abordagem para este tema seria o da Teoria do Campo Médio, utilizada por Taeko [35] em seu trabalho, que leva em consideração a atuação de um campo interno, fictício, representando interação entre as fases presentes. Assim, seria levada em conta também a influência da ferrita, ferromagnética a 400°C, sobre a fase Φ . No

entanto, essa abordagem não foi utilizada neste trabalho. Pelo fato de a fração de ferro- α existente na amostra com teor máximo de Nd-Fe-B ser, na pior das hipóteses, próxima de 1%, os efeitos da interação foram considerados pouco relevantes. Sendo desconsiderada a interação entre as fases, os resultados obtidos neste trabalho podem superestimar as induções obtidas e, assim, superestimar a fração de ferro ou a contribuição paramagnética da fase Φ .

6 CONCLUSÕES

As análises realizadas permitem concluir que mesmo em amostras da liga Nd-Fe-B, produzidas por método de strip-caster, em que é suposta a não ocorrência de ferrita, é possível a existência da fase.

As análises magnéticas acima da temperatura de Curie do composto devem ser consideradas como uma via para a detecção já que a incerteza relacionada às medidas é bem baixa e o baixo teor das fases de interesse na amostra não é um complicador, sendo possível a detecção de quantidades mínimas de ferro α através da observação do formato das curvas de magnetização. A determinação numérica ainda é uma estimativa e necessita de aprimoramento.

Os ensaios via método planimétrico (norma ASTM E562) mostraram resultados que coincidiram mais com os resultados via análises magnéticas para as amostras com teor intermediário de fase de interesse (3.6% e 6.6%), mas se mostraram divergentes de ambos os outros métodos, computacional e análises magnéticas no ensaio dos corpos de prova com baixo teor de ferro- α .

O maior controle sobre a presença de ferro- α nas ligas base de Nd-Fe-B seria chave para garantir melhores propriedades magnéticas nos ímãs, controlando a formação de fases indesejadas.

REFERÊNCIAS

- 1 SAGAWA, M. *Sintered NdFeB magnet and Method for Manufacturing the same*. [S.l.]: Masato Sagawa, 2017.
- 2 LI, Y. H. et al. Crystallographic and Mössbauer studies of sintered Nd-Fe-B magnet. *Journal of the Korean Physical Society*, v. 62, p. 1641–1644, 2013.
- 3 YAMAMOTO, K.; TABATA, S.; ONIMURA, T. Influence of Cooling Roll Roughness on Nucleation and Growth of Primary Crystals in Strip Cast NdFeB Alloy. *MATERIALS TRANSACTIONS*, 2016. ISSN 1345-9678.
- 4 WANG, J. et al. The characteristic of crystal growth of Nd-Fe-B cast strips during the rapid solidification process. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015. ISSN 03048853.
- 5 KANEKO, Y.; KUNIYOSHI, F.; ISHIGAKI, N. Proven technologies on high-performance Nd-Fe-B sintered magnets. In: *Journal of Alloys and Compounds*. [S.l.: s.n.], 2006. ISBN 0925-8388. ISSN 09258388.
- 6 MINAS, M. D. et al. Departamento Nacional de Produção Mineral Departamento Nacional de Produção Mineral PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL PRESIDENTA DILMA VANA ROUSSEFF.
- 7 Instituto de Pesquisas Tecnológicas. *Novo passo para superímãs*. 2018. Disponível em: (http://www.ipt.br/noticia/1399-novo_passo_para_superimas.htm).
- 8 LANDGRAF, J. F. G. *Notas de Aula Disciplina PMT 2200 - Tópico - ferromagnetismo* -. São Paulo: [s.n.], 2013.
- 9 FARIA, R. N.; LIMA, F. *Introdução ao Magnetismo dos Materiais*. 1st. ed. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2005. ISBN 9788588325371.
- 10 NETO, H. B. et al. *COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DO AÇO ABNT 4340 TEMPERADO E REVENIDO (1)*. [S.l.].
- 11 JILES, D. C.; ATHERTON, D. L. THEORY OF FERROMAGNETIC HYSTERESIS t. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, North-Holland, v. 61, p. 48–60, 1986.
- 12 LANDGRAF, F. J. G. *Transformações de fase no sistema Neodímio - Ferro - Boro*. Tese (Doutorado) — Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1992.
- 13 GIVORD, D.; LI, H. S.; MOREAU, J. M. Magnetic Properties and Crystal Structure of Nd₂Fe₁₄B. *Solid State communications*, v. 50, p. 497–499, 1984.
- 14 KIANVASH, A.; KNOCH, K. G.; HARRIS, I. R. The effect of the cooling rate on the intrinsic coercivity of some Nd-Fe-B based permanent magnets. *Journal of AUoys and Compounds*, v. 182, p. 223–231, 1992.*

- 15 KONEV, N. N.; BELOV, A. V. Magnetic properties of Fe – Nd – B sintered permanent magnets obtained by the method of strip casting. *Metal Science and Heat Treatment*, 2013. ISSN 0026-0673.
- 16 YAMAMOTO, K.; MATSUURA, M.; SUGIMOTO, S. Microstructure Formation in Strip-Cast RE-Fe-B Alloys for Magnets. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 48.
- 17 MATSUURA, Y. et al. Phase diagram of the nd-fe-b ternary system. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1985. ISSN 13474065.
- 18 LANDGRAF, F. J. G. et al. Binary Fe-Nd metastable phases in the solidification of Fe-Nd-B alloys. *Journal of Applied Physics*, 1991. ISSN 00218979.
- 19 YAMAUCHI, H. et al. MAGNETIC PROPERTIES OF R₂Fe₄B COMPOUNDS. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 5457, p. 575–576, 1986.
- 20 BAI, G. et al. Study of high-coercivity sintered NdFeB magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007. ISSN 03048853.
- 21 STASHKOV, A. N. et al. A magnetic method for determining the concentration of residual austenite in maraging steels. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2011. ISSN 1061-8309.
- 22 BIDA, G. V.; NICHIPURUK, A. P.; TSAR'KOVA, T. P. Magnetic properties of steels after hardening and abating. I. Common aspects Carbon steels. *Defektoskopiya*, 2001. ISSN 01303082.
- 23 AKIYA, T. et al. The origin of the coercivity reduction of Nd-Fe-B sintered magnet annealed below an optimal temperature. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2013. ISSN 03048853.
- 24 BOZORTH, R. M. *Ferromagnetism*. 2nd. ed. [S.l.]: Wiley-IEEE Press, 1993. ISBN 978-0780310322.
- 25 ZHU, M. et al. Study of magnetic microstructures of Nd-Fe-B casting strips by using magnetic force microscope. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. [S.l.: s.n.], 2004. ISBN 0304-8853. ISSN 03048853.
- 26 LIU, H. Q. et al. Grain alignment and microstructure of (Nd,Dy)_{12.8}(Fe,M)_{80.7}B_{65.5} by strip casting. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005. ISSN 03048853.
- 27 DING, G. et al. Coercivity enhancement in Dy-free sintered Nd-Fe-B magnets by effective structure optimization of grain boundaries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018. ISSN 09258388.
- 28 GAO, J. et al. Phase formation in undercooled NdFeB alloy droplets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 234, p. 313 – 319, 2001.
- 29 YU, L. Q. et al. On the cooling rate of strip cast ingots for sintered NdFeB magnets. *Physica B: Condensed Matter*, 2007. ISSN 09214526.

- 30 ASTM International. *Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count 1*. West Conshohocken, PA,; [s.n.], 2011. Disponível em: www.astm.org.
- 31 RAFIQUE, M. *Study of the Magnetoelectric Properties of Multiferroic Thin Films and Composites for Device Applications Composite Magnetoelectric Multiferroics View project*. [S.l.]. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/322976482>.
- 32 CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*. 2. ed. [S.l.]: Wiley-IEEE Press, 2008. ISBN 9780780310322.
- 33 BURZO, E. et al. Paramagnetic behavior of $R_2Fe_{14}B$ systems (R=Pr, Nd, Dy, or Er). *Journal of Applied Physics*, 1985. ISSN 00218979.
- 34 WENWANG, H.; WEN-WANG, H.; YANG, Y. *Paramagnetic behavior of Nd₂Fe₁₄B single crystal Related content Neutron diffraction study of spin reorientation of Nd*. [S.l.].
- 35 YONAMINE, T.; SANTOS, A. D. *Estudo do ferro, ferri e sperimagnetismo em bicamadas e filmes amorfos de R-Co*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2000.