

# INVESTIGAÇÃO DA SUPERFÍCIE E DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS EM FLOCOS DE NdFeB<sup>1</sup> PARA ADQUIRIR MELHORIAS DIANTE DO ENVELHECIMENTO<sup>1</sup>

*Fernando José Gomes Landgra<sup>2</sup>  
Bernd Grieb<sup>2</sup>  
João Alfredo Provin<sup>3</sup>*

## **Resumo**

A perda de fluxo presente em ímãs de NdFeB, sob condições de envelhecimento, foi analisada através de medidas num Magnetômetro de Amostra Vibrante nas condições envelhecida e não-envelhecida de duas amostras do material em flocos de MQP-A e MQP-B2, e uma correlação das condições da microestrutura de superfície foi realizada, utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura. Levando-se em consideração o fator oxidante como causa, nenhuma evidência contundente para tal ainda foi encontrada na microestrutura de superfície; mesmo assim, foi possível caracterizar o envelhecimento na faixa dos 200°C por volta de 20 h.

**Palavras-chave:** Envelhecimento magnético; Ímãs permanentes.

## **INVESTIGATION OF THE SURFACE AND THE MAGNETIC PROPERTIES ON NdFeB FLAKES TO ACHIEVE IMPROVEMENTS UNDER THERMAL AGING**

## **Abstract**

NdFeB permanent magnets revealed a total magnetic flux loss when submitted to certain aging process. This phenomenon was analyzed in a Vibrate Sample Magnetometer through the magnetic measurements comparison for the aged and non-aged sample conditions for two different kinds of powder: MQP-A and MQP-B2. Once the magnetic aging was detected, the samples were submitted to a Scattered Electronic Microscopy analysis in order to identify possible microstructural surface causes, such as oxidation phases.

**Key words:** Magnetic aging; Permanent magnets.

*1 Contribuição técnica ao 64° Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

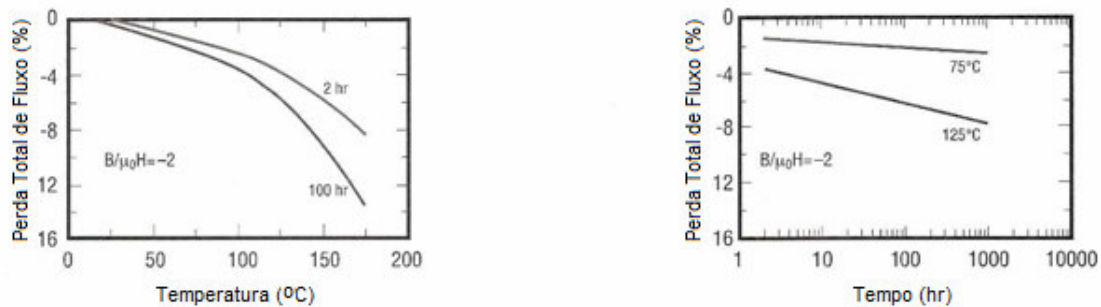
*2 Doutor em Engenharia Metalúrgica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo / Instituto de Pesquisas Tecnológicas.*

*3 Graduando em Engenharia Metalúrgica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo / Instituto de Pesquisas Tecnológicas.*

# 1 INTRODUÇÃO

Os ímãs de NdFeB pertencem à classe de materiais magnéticos de terra-rara de maior desempenho disponíveis hoje, tendo o maior produto energético avaliado. Facilmente conformáveis em diferentes tamanhos e formas, são largamente utilizados na indústria automobilística, médica, geofísica, e eletrônica em geral. O processo de fabricação desses ímãs podem ser por sinterização, compactação, injection moulding e aglomeração via melt-spinning.<sup>(1)</sup> Todavia, quando submetidos a condições de trabalho em altas temperaturas por longos períodos, verifica-se uma perda do fluxo magnético nesses materiais, afetando de forma irreversível sua polarização de magnetização (J). O presente estudo visa avaliar as possíveis causas dessa perda e a relação que a microestrutura de superfície possui nessa mudança de comportamento. Para isso, duas amostras de NdFeB, na forma de flocos produzidas pelo processo melt-spinning do tipo MQP-A e MQP-B2, foram estudadas nas condições envelhecidas e não-envelhecidas. Para tal, medidas das propriedades magnéticas feitas pelo ciclo de histerese foram realizadas num Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV) numa primeira etapa nas duas condições em cada amostra; concomitantemente, foi realizada uma série de análises no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) a fim de mapear a superfície e identificar fases e elementos microestruturais que pudessem evidenciar causas possíveis para o envelhecimento magnético medido primeiramente.

De acordo com Brown et al.<sup>(2)</sup> a perda de fluxo total, que caracteriza o comportamento de envelhecimento, é a medida da quantidade de perda de fluxo magnético de um ímãs totalmente magnetizado com uma geometria fixa sob a exposição à elevada temperatura por certo período de tempo, como mostra a Figura 1 (caso do MQP-B):



**Figura 1.** Diagramas mostrando as condições de envelhecimento nos ímãs de NdFeB através da perda de fluxo total em % como função da temperatura ao longo do tempo na condição de operação de  $B/\mu_0 = -2$ .

Brown et al.<sup>(2)</sup> atribuem essa perda a dois componentes: relaxação do spin e corrosão/oxidação. A primeira ocorreria na exposição inicial a temperaturas elevadas, enquanto a segunda ocorreria a essa mesma condição, porém sob um extenso período de tempo. As propostas desses autores para a melhoria das condições de envelhecimento seriam a de um material de composição com alto campo coercivo intrínseco e uma fina e homogênea distribuição de tamanho de grãos com uma mínima quantidade de material magneticamente mole e fases secundárias.

Kanai et al.<sup>(3)</sup> observaram que a perda de fluxo em ímãs de nanocompósitos (caso do presente estudo) são menores do que nos ímãs convencionais isotrópicos

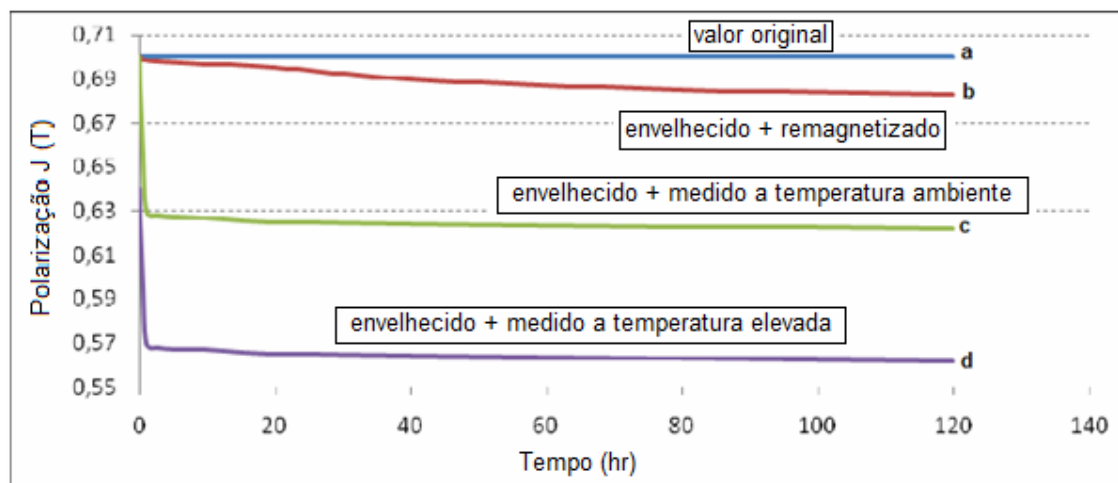
de NdFeB a despeito de seus baixos valores de coercividade. Eles dividiram a perda em duas partes: termo-curto e termo-longo. O primeiro caso refere-se à primeira elevação de temperatura na qual o material é submetido no processo de envelhecimento e o segundo é referente ao processo estendido, mais especificamente ao que se chama de *aftereffect*. No processo de perda de fluxo de curto termo, quando o material é magnetizado e depois submetido a uma temperatura elevada, alguns domínios magnéticos sofrem uma reversão na orientação de magnetização. Nesta situação, ocorre uma diminuição do campo coercivo e uma concomitante diminuição da polarização de magnetização  $J$ . Uma vez que o material retorna à temperatura inicial, o valor de  $J$  também volta a aumentar, todavia não no mesmo valor que o material apresentava inicialmente, pois aqueles domínios que tiveram suas orientações invertidas na temperatura mais elevada não retornaram a sua condição de orientação original.

No decorrer desse processo, uma quantidade maior de domínios que tiveram suas orientações invertidas e não mais recuperadas vai aumentando com o passar do tempo. Esse fenômeno é o chamado *aftereffect* e é diretamente proporcional ao fator desmagnetizante, caracterizando assim a perda de fluxo de longo termo. Parte do *aftereffect* é recuperável numa nova magnetização do ímã. Parte dele, entretanto, não é recuperável. É um envelhecimento irreversível, associado com alguma mudança microestrutural.<sup>(4)</sup>

Ambos os estudos<sup>(2,3)</sup> caracterizaram os fenômenos e possíveis mecanismos envolvidos na perda de fluxo magnético ao longo do processo de envelhecimento, mas o mecanismo ainda carece de explicações contundentes sobre as causas do envelhecimento magnético; uma vez que a relaxação do spin é um modelo de difícil comprovação prática ou mesmo empírica, até o momento o que se costuma considerar como possível razão ainda é a corrosão.

## 2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Não se encontrou na literatura qualquer ilustração gráfica que representasse de forma ampla as curvas desmagnetizantes, sendo isso um dos objetivos que esse estudo também busca definir. Mesmo assim, um modelo de referência foi adotado, conforme se pode observar na Figura 2.



**Figura 2:** Efeito na polarização de magnetização ( $J$ ) num ímã mantido a altas temperaturas medido em diferentes condições.

A curva a representa a condição original; a curva a representa a condição original; a b representa o envelhecimento estrutural irrecuperável, que é o objetivo de investigação desse trabalho; 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; a curva c mostra o comportamento do ímã envelhecido em alta temperatura e resfriamento até a temperatura ambiente, onde é medido. 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 c e b é o que pode ser recuperado numa remagnetização do ímã. A diferença entre b e a é o envelhecimento não recuperável, estruturalmente irreversível.

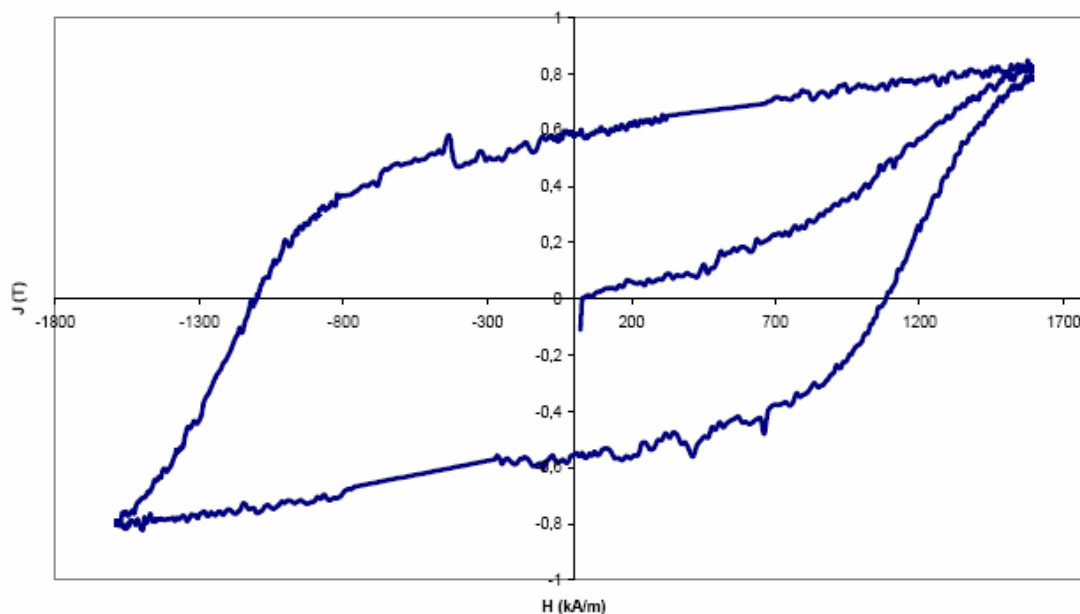
Inicialmente trabalhou-se com uma amostra de MQP-A em flocos. Uma quantidade de 30,00 g foi submetida a um envelhecimento num forno convencional durante 24 horas a 300°C.

As propriedades magnéticas antes e após envelhecimento foram medidas em um Magnetômetro de Amostra Vibrante. Para isso, pequenas quantidades de flocos foram colocadas sobre pedaços de fita de teflon e devidamente envelopadas nestes. As medidas de massa foram realizadas numa balança da marca Mettler, modelo H31. A seguir, os pequenos envelopes foram introduzidos num porta-amostra e então submetidos a um pulso de magnetização, a fim de atingir a saturação do material. Esse pulso foi feito num equipamento apropriado da marca Walker Scientific, modelo XHE 14000 com um pulso de 7 T a 2000 A. Depois disso, o porta-amostra é devidamente posicionado na direção de magnetização do MAV.

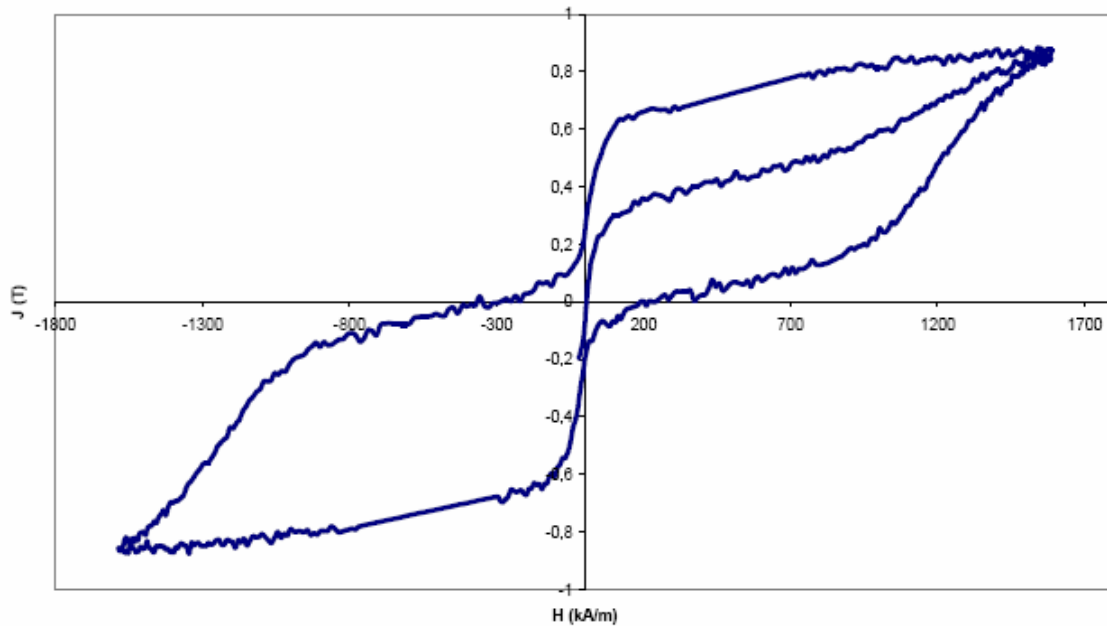
As amostras foram também submetidas ao Microscópio Eletrônico de Varredura a fim de coletar imagens que possam evidenciar a presença de oxidação.

### 3 RESULTADOS

Nas Figuras 3 e 4 estão representadas, respectivamente, as curvas de histerese para a situação de não-envelhecimento e envelhecimento:



**Figura 3:** Ciclo de histerese para a amostra não envelhecida de MQP-A.



**Figura 4:** Ciclo de histerese para a amostra envelhecida de MQP-A a 300°C por 24 h.

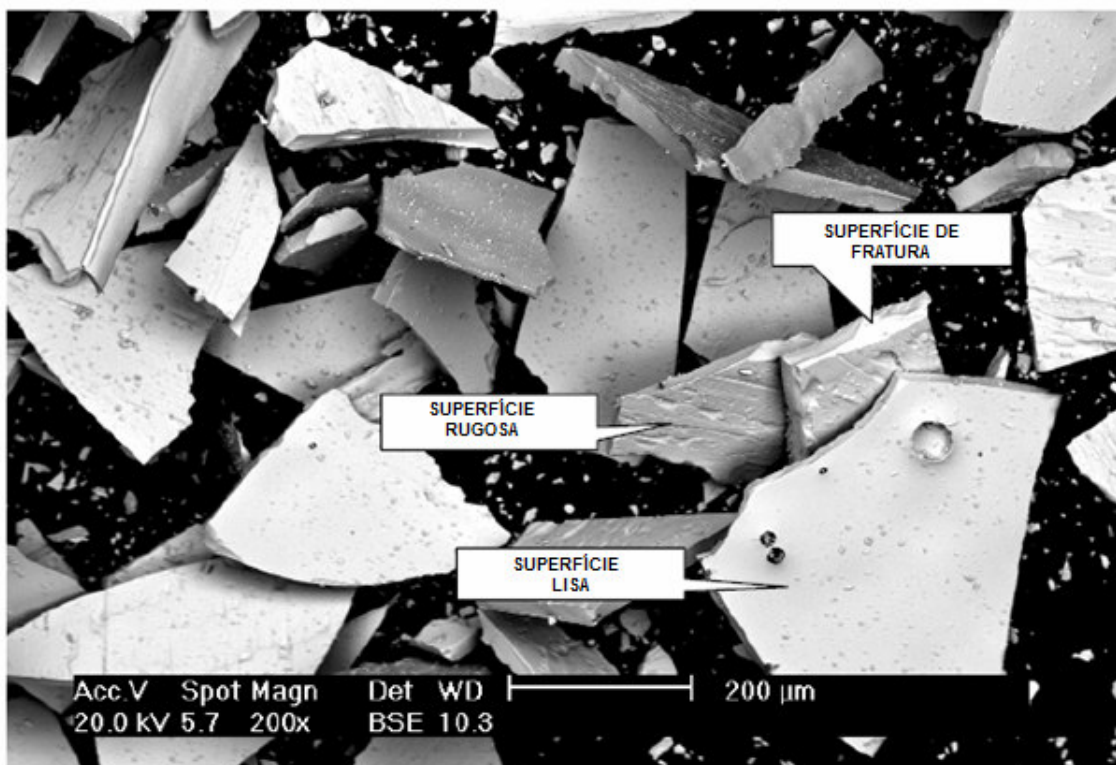
Na Tabela 1 estão representados os valores de coercividade ( $H_{ci}$ ) e remanência ( $B_r$ ) para ambas as condições:

**Tabela 1:** Valores de remanência e coercividade para as amostras envelhecidas e não-envelhecidas de flocos de MQP-A

	NÃO-ENVELHECIDA	ENVELHECIDA
REMANÊNCIA, $B_r$ (T)	0,57	~0,29
COERCIVIDADE, $H_{ci}$ (kA/m)	1591	~300

Na realidade, praticamente dois campos coercivos apareceram na amostra envelhecida; um em torno de 79,6 kA/m e outro em torno de 1.300 kA/m. Este comportamento pode ser entendido se for suposto que no interior dos flocos o envelhecimento foi menor do que na superior. Mesmo assim, o comportamento coercivo que essa condição de envelhecimento mostrou deixou evidente que a condição a 300°C por 24 h implicou numa perda de fluxo excessiva e na depreciação das propriedades magnéticas dessa amostra.

De qualquer maneira, a amostra foi submetida à análise no MEV a fim de mapear a superfície desse material e investigar possíveis evidências de oxidação. A figura 5 consiste de uma imagem feita no MEV com magnificação de 200x com elétrons retroespalhados:



**Figura 5:** Imagem feita no MEV com elétrons retroespalhados com 200x de magnificação.

Existem três configurações distintas de superfície da amostra: a superfície lisa, que consiste da parte que fica em contato com a atmosfera no processo melt-spinning, a superfície rugosa, que é aquela em contato com a roda, e as eventuais fraturas dos flocos do processo de moagem, além de pequenos detritos espalhados por toda a amostra e algumas erupções na superfície lisa, provenientes dos gases no processo de fabricação. Não foi encontrada nenhuma evidência clara de oxidação.

A proposta então foi conduzir uma diferente condição de envelhecimento a fim de encontrar a melhor evidência de perda de fluxo.

O próximo passo foi submeter a amostra na condição de envelhecimento a 150° C por 20 h. Todos os procedimentos experimentais foram conduzidos identicamente ao primeiro passo e novas curvas de histerese foram construídas. Devido a certa heterogeneidade de composição e eventuais erros experimentais, foram realizadas três medidas para cada situação.

Nas Tabelas 2 e 3, estão definidos os valores de remanência e coercividade para as situações de envelhecimento e não-envelhecimento:

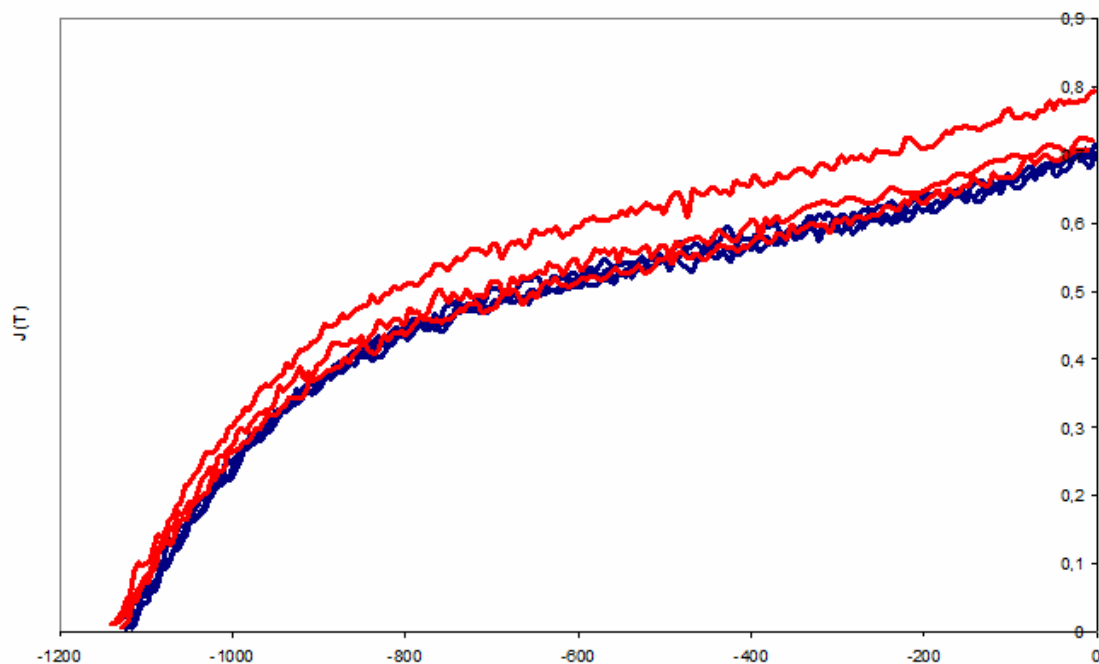
**Tabela 2:** Valores de remanência e coercividade para as amostras não-envelhecidas

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

**Tabela 3:** Valores de remanência e coercividade para as amostras envelhecidas a 150°C por 20 h

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

As curvas de histerese foram construídas e plotadas todas juntas para o segundo quadrante a fim de apreciar possível envelhecimento através da observação na queda da polarização de magnetização  $J$  (Figura 6).

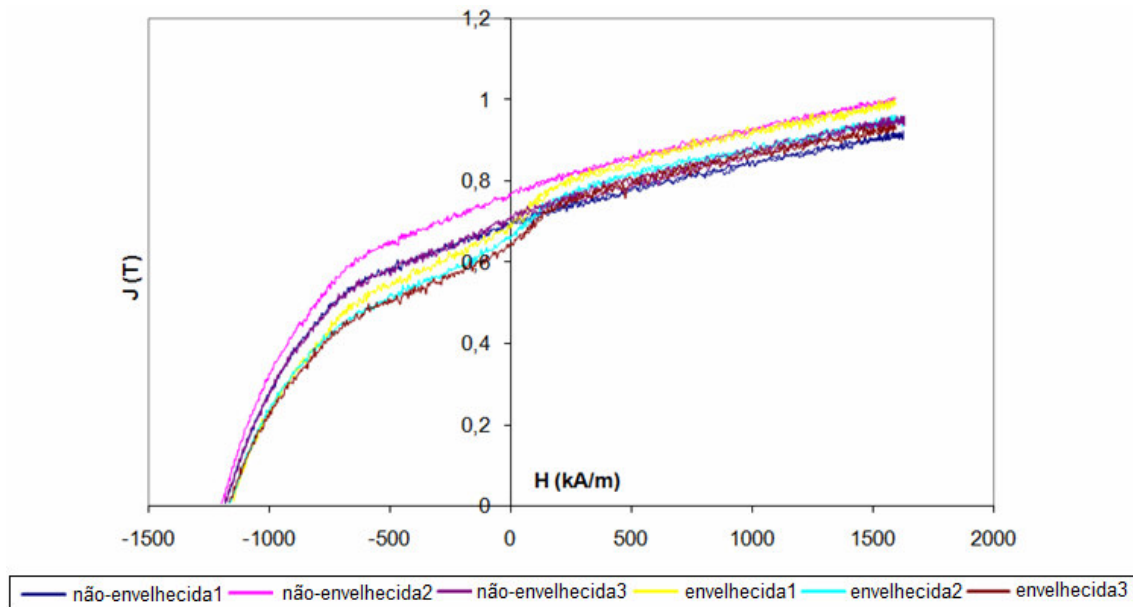


**Figura 6:** Curva desmagnetizante (segundo quadrante) para todas as amostras de MQP-A não-envelhecidas (azuis) e envelhecidas (vermelhas) a 150°C por 20 h.

Constatou-se então que, para essa situação de envelhecimento, o efeito na perda de fluxo total havia sido desprezivelmente constatável, com uma pertinente incerteza de medida.

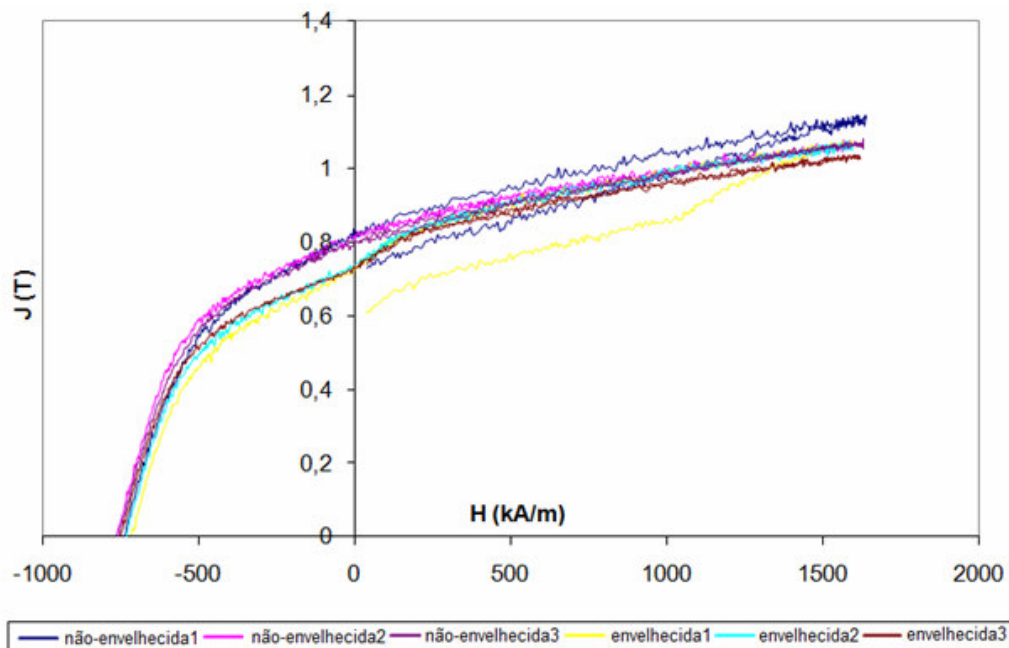
Para o passo seguinte, a nova condição proposta foi a de envelhecer a amostra por 20 h a 200°C. Dessa vez, além da amostra de MQP-A, também foi empregada amostra de MQP-B2, diferenciando daquela pela quantidade de neodímio (menor no caso do B2).

Para o MQP-A, as curvas desmagnetizantes (primeiro e segundo quadrantes) estão abaixo representadas na Figura 7.



**Figura 7:** Curvas desmagnetizantes para as amostras de MQP-A a 200°C por 20 h.

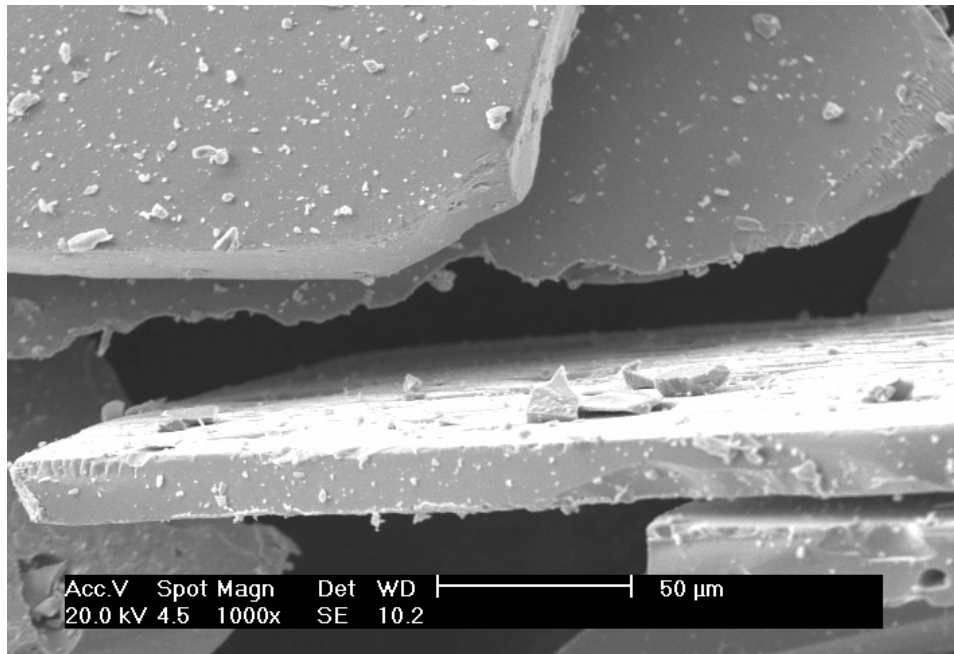
Fica evidente que neste caso ocorreu perda de fluxo e é possível aqui averiguar o envelhecimento magnético. As amostras não envelhecidas concentram preferencialmente numa região mais alta de J, enquanto as amostras envelhecidas estão abaixo daquelas. O mesmo ocorreu para o MQP-B2 nessas condições, conforme se verifica na Figura 8.



**Figura 8:** Curvas desmagnetizantes para as amostras de MQP-B2 a 200°C por 20 h.

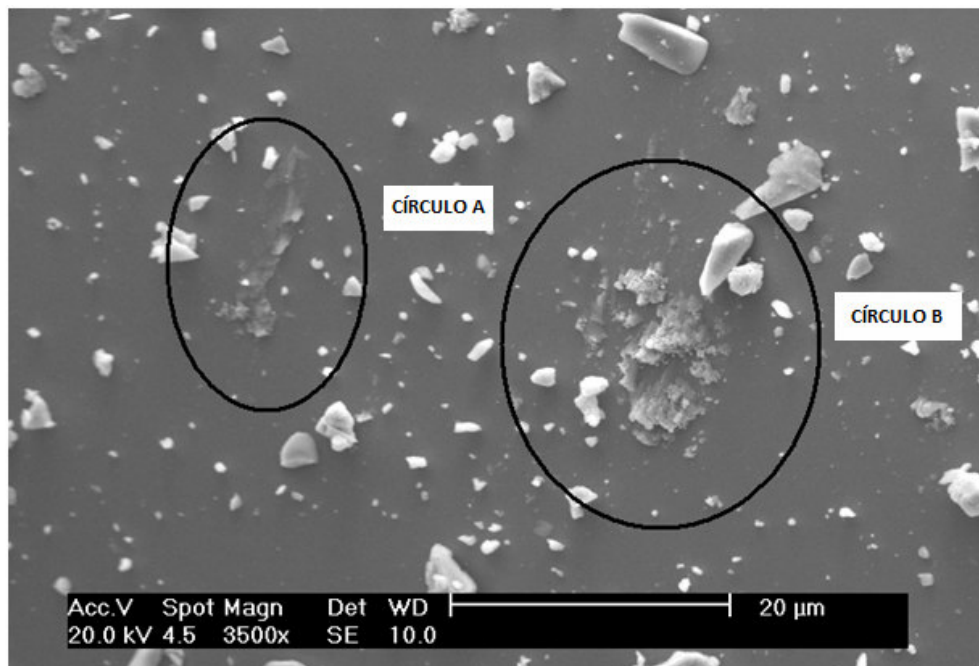
Uma vez constatado o envelhecimento magnético, análises no MEV foram então realizadas nas condições envelhecidas e não-envelhecidas. A Figura 9 mostra a superfície da amostra de MQP-A antes do envelhecimento.





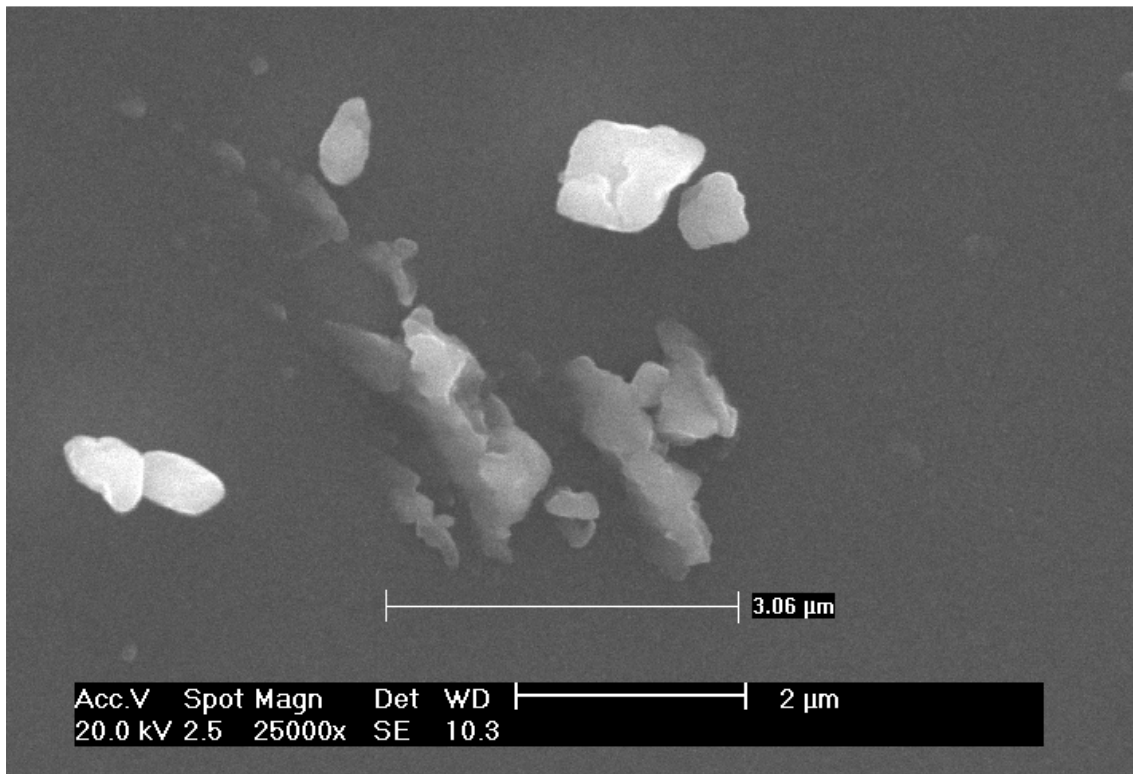
**Figura 9:** Imagem feita no MEV com elétrons secundários mostrando a superfície dos flocos de MQP-A antes do envelhecimento com 1.000x de magnificação.

As amostras envelhecidas foram também submetidas ao MEV, onde evidências de oxidação pudessem ser constatadas. O critério utilizado para tal foi a presença de formações que brotassem de dentro do material, ou como algo que tivesse sido raspado na superfície, diferente dos detritos que se posicionavam independentemente da matriz. Na Figura 10, algumas evidências coletadas.



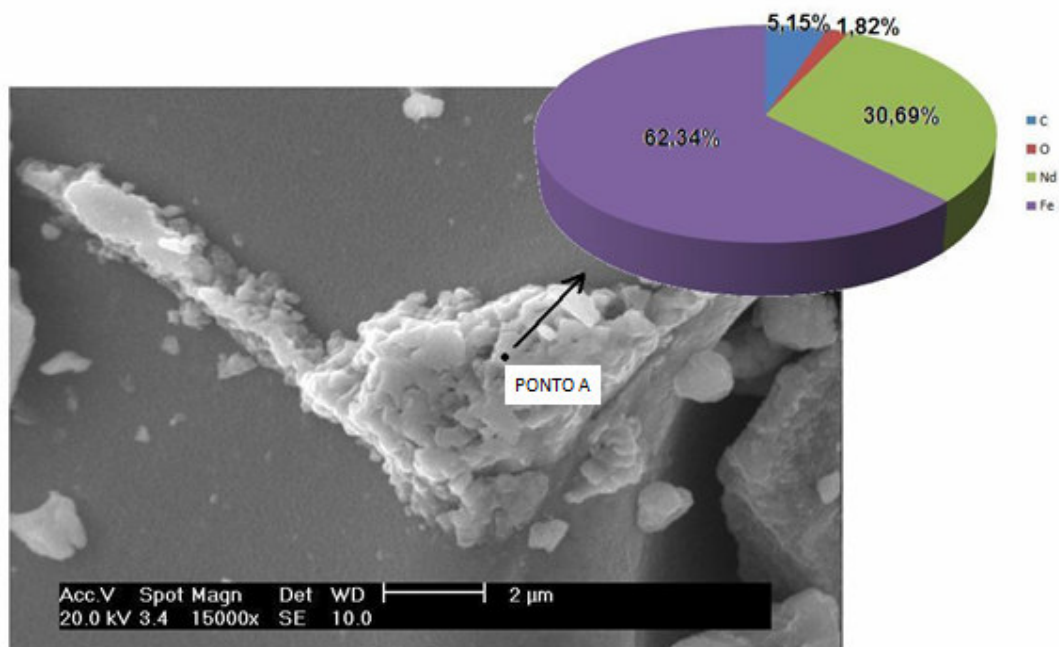
**Figura 10:** Imagem feita no MEV com elétrons secundários mostrando possíveis evidências de material oxidado na superfície dos flocos de MQP-A envelhecido. Magnificação de 3.500x.

O mesmo foi encontrado na amostra de MQP-B2 envelhecida (Figura 11).



**Figura 11:** Imagem feita no MEV com elétrons secundários mostrando possíveis evidências de material oxidado na superfície dos flocos de MQP-B2 envelhecido. Magnificação de 25.000x.

Análises químicas foram feitas na superfície da amostra de MQP-A e certos teores de carbono e oxigênio foram encontrados (Figura 12).



**Figura 12:** Imagem indicativa do ponto onde foi realizado EDS para verificar composição da amostra de MQP-A envelhecida.

## 4 DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Apesar dos experimentos terem indicado a perda de fluxo ou o envelhecimento magnético nas amostras de MQP-A e MQP-B2, ainda se encontra em aberto a real causa dessa perda, já que a hipótese da oxidação não foi confirmada por análises microscópicas. Os teores de carbono e oxigênio encontrados podem indicar a formação de fases de óxidos ou hidróxidos de Nd. Levanta-se a hipótese, no caso dos ímãs de aglomerados, de uma possível reação entre o aglomerante e o metal, causando um maior envelhecimento. Para isso, seria necessário medir, no mesmo ponto de operação ( $B/\mu_0$ ) a curva desmagnetizante entre esse caso e do material livre; todavia, seria necessário ter em mãos o valor do fator desmagnetizante. Como esperado, MQP-A, por possuir maior quantidade de Nd, contem menor teor de fase magnética ( $Nd_2Fe_2B$ ) e assim menor remanência e maior quantidade de Nd em torno dessas fases, aumentando a sua coercividade.

Propõe-se análises futuras no Microscópio de Força Eletrônica para visualizações mais potentes, ataque químico para averiguação do comportamento de diferentes fases e envelhecimento em condições de atmosfera com umidade ou a vácuo, a fim de poder controlar variáveis externas e estudar suas influências sob as amostras.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a Magnequench pelo apoio técnico e pelo fornecimento de material e a BOSCH e a FUNDESPA pelo incentivo científico.

### REFERÊNCIAS

- 1 CROAT, J.J. - Current status and future outlook for bonded neodymium permanent magnets (invited) - Symposium on the Technology and Applications of Bonded Magnets, vol. 81, n.º 18, 15 de abril de 1997.
- 2 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 , 303 (2006), e371-e374.
- 3 KANAI, Y.; HAYASHIDA, S.; FUKUNAGA, H.; YAMASHITA, F. – Flux Loss in Nanocomposite Magnets – IEE Transactions On Magnetics, vol. 35, n.º 5, Setembro de 1995.
- 4 FUKUNAGA, H.; TOYOTA, A.; MINE N.; YAMAMOTO, R. - Prediction method of inhomogeneous thermal flux loss in a magnet – Journal of Applied Physics 99, vol. 08, página 525, 2006.