



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Leandro Lima Evangelista

Desenvolvimento de Partículas de Ferro Recobertas por Nanopartículas de Óxido de Zinco e Ácido Bórico para Produção de Compósitos Magnéticos Moles

Florianópolis
2020

Leandro Lima Evangelista

Desenvolvimento de Partículas de Ferro Recobertas por Nanopartículas de Óxido de Zinco e Ácido Bórico para Produção de Compósitos Magnéticos Moles

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade
Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais
Orientador: Prof. Valderes Drago Dr.
Coorientador: Prof. Aloisio Nelmo Klein, Dr.

Florianópolis

2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Evangelista, Leandro
Desenvolvimento de Partículas de Ferro Recobertas por
Nanopartículas de Óxido de Zinco e Ácido Bórico para Produção
de Compósitos Magnéticos Moles / Leandro Evangelista ;
orientador, Valderes Drago, coorientador, Aloisio Nelmo
Klein, 2020.
135 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Compósitos
Magnéticos Moles. 3. Nanopartículas. 4. Revestimento de
Dupla Camada. 5. Planejamento de Experimentos. I. Drago,
Valderes . II. Nelmo Klein, Aloisio. III. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Leandro Lima Evangelista

Desenvolvimento de Partículas de Ferro Recobertas por Nanopartículas de Óxido de Zinco e Ácido Bórico para Produção de Compósitos Magnéticos Moles

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Fernando J. G. Landgraf, Dr.
Universidade de São Paulo

Prof. Nelson Jhoe Batistela, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Cristiano Binder, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. Guilherme Oliveira Barra, Dr.
Coordenador do Programa

Prof. Valderes Drago, Dr.
Orientador

Prof. Aloisio Nelmo Klein, Dr.
Coorientador

Florianópolis, 2020.

Dedico este trabalho aos meus pais, que com amor, exemplo e suporte permitiram que eu chegasse até aqui.

AGRADECIMENTOS

Aos incomparáveis professores Valderes Drago e Aloisio Nelmo Klein, pelo suporte técnico e emocional, bem como pela confiança e autonomia que me foi dada desde o momento que me acolheram para o desenvolvimento desse trabalho. Esse trabalho consolida a minha grande satisfação e orgulho de ter sido orientado por esses grandes mestres, pelos quais tenho plena admiração. Sobre os seus exemplos de empatia, honestidade e conhecimento construirei minha trajetória profissional. Muito obrigado por serem, de fato e de muitas formas, professores!

Aos professores Cristiano Binder e João Batista Rodrigues Neto e à Doutora Gisele Hammes, por tantas contribuições técnicas e estratégicas ao longo do projeto do qual esse trabalho faz parte. Agradeço ainda pelos momentos de descontração, pelo suporte nas relações institucionais e pela confiança depositada no meu trabalho.

Aos grandes amigos e colegas de projeto Antonio, Leticia, Gustavo e Maisa, por um sem número de situações de descontração, desespero coletivo e superação graças a essas pessoas excepcionais com quem tive o prazer de conviver durante esses anos.

Agradeço especialmente aos alunos de iniciação científica Bernardo, Rafael, Eduardo, Amábile e Millene, os quais me ajudaram a superar dezenas de vezes as adversidades com um sorriso no rosto. Serão, com certeza, profissionais admiráveis e bem-sucedidos em qualquer projeto que se envolvam.

À todas as pessoas do Laboratório de Materiais e do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer, por criarem um ambiente incrível para se trabalhar com confiança e tranquilidade. Em especial aos amigos dos grupos Arranca Dedo e Mössbauer Racing Team por toda as boas risadas e histórias compartilhadas.

Ao Grupo de Concepção e Análise de Dispositivos Eletrônicos da UFSC, especialmente ao professor Nelson Jhoe Batistela e aos amigos Ricardo e Indiara, que não mediram esforços para auxiliar durante as medições elétricas e magnéticas em etapas cruciais do desenvolvimento desse trabalho.

Aos amigos de longa data do grupo Bombermanos que nunca se cansam de me surpreender e inspirar com o sucesso de suas vidas.

À minha família, Marly, Paulo e Maykon, que apesar de não entenderem o que eu falo quando me perguntam sobre meu trabalho, fazem seu suporte tão presente que faz eu me sentir tendo o assentimento de grandes mestres.

À minha incrível esposa Renne, cujo suporte tem sido mais que fundamental para que eu pudesse superar tantas barreiras nos últimos anos. Sua força, coragem e tino são inspirações para o tipo de pessoa que desejo ser. Obrigado por fazer do nosso casamento a melhor experiência da minha vida!

À CAPES, BNDES e Embraco pelo financiamento desse trabalho; e ao Laboratório de Difração de Raios-X e LINDEN-metro pela disponibilidade dos equipamentos.

Os responsáveis discutem constantemente, mas isso é de se esperar.
E não é uma coisa ruim; todos querem as mesmas coisas boas de maneiras diferentes. Eu escuto principalmente e faço o que posso para garantir que eles escutem um ao outro. Sem ouvir, nada de bom pode acontecer.

-Kerrek

(Rothfuss, 2016)

RESUMO

Alinhado com as tendências de aumento de eficiência energética, os compósitos magnéticos moles (*Soft Magnetic Composites* – SMCs) se mostram promissores para a produção de máquinas elétricas miniaturizadas voltadas à média-alta frequência. Este trabalho descreve o desenvolvimento de um SMC com dupla camada de revestimentos isolantes, utilizando partículas de ferro recobertas por nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) e por ácido bórico (H_3BO_3), precursor da fase vítrea óxido de boro (B_2O_3). A estratégia de revestimento duplo visa mitigar o problema de quebra do isolamento, que ocorre durante a compactação, através do ancoramento da fase vítrea sobre as partículas de ferro durante o tratamento térmico pela ação da camada de ZnO. Este mecanismo foi avaliado via caracterização elétrica, magnética, mecânica, termogravimétrica e microestrutural, de onde se observou um aumento de cerca de 10 vezes na resistividade elétrica e uma redução expressiva de 78% das perdas dinâmicas do compósito de dupla camada em relação ao compósito contendo apenas revestimento de fase vítrea B_2O_3 . Utilizou-se ainda de um planejamento de experimentos do tipo composto central para avaliar os efeitos de parâmetros de processamento (tempo de mistura entre pó de ferro e suspensão de ZnO, concentração mássica de H_3BO_3 e temperatura de tratamento térmico) sobre as propriedades elétricas e magnéticas do SMC, visando em especial a minimização das perdas magnéticas. Os resultados deste planejamento de experimentos mostraram que enquanto a minimização das perdas em baixa frequência se beneficia de temperaturas mais elevadas (entre 500 e 550 °C) e concentrações de H_3BO_3 próximas de 0,1% em peso, as perdas em frequências mais elevadas são otimizadas com temperaturas menores (entre 450 e 500 °C) e concentrações de H_3BO_3 próximas de 0,2%. Além disso, a análise sobre o tempo de mistura apontou para um aumento da permeabilidade e minimização das perdas por histerese com a redução da espessura da camada de ZnO, sendo que o tempo mínimo avaliado (1 hora) foi a condição ótima obtida independente das condições de frequência e indução magnética. Ademais, o modelo de previsão de perdas, baseado nas equações empíricas que relacionam os parâmetros de processamento e os coeficientes do modelo de separação de perdas para SMCs, permitem estimar com boa precisão (erro máximo de 10%) as perdas nas condições otimizadas para diferentes induções e frequências.

Palavras-chave: Compósitos Magnéticos Moles. Nanopartículas. Óxido de Zinco. Ácido Bórico. Revestimento de Dupla Camada.

ABSTRACT

According to energy efficiency improvement trends, Soft Magnetic Composites (SMCs) are promising materials for production of miniaturized electric machines operating at medium-high frequency. This work describes the development of an SMC with double insulating coating by using iron particles coated with zinc oxide nanoparticles (ZnO) and boric acid (H_3BO_3), which is a precursor for the vitreous boron oxide (B_2O_3). The double coating strategy aims to mitigate the problem of insulation breakdown that occurs during compaction by anchoring the glassy phase over the iron particles during heat treatment by the action of the ZnO layer. This mechanism was evaluated by electrical, magnetic, mechanical, thermogravimetric and microstructural characterization, which showed a nearly 10-fold increase in electrical resistivity and a significant reduction of 78% in the dynamic losses of the double layer composite in relation to the composite containing vitreous coating B_2O_3 only. A central composite design of experiments was used to evaluate the effects of processing parameters (mixing time between iron powder and ZnO suspension, H_3BO_3 mass concentration and heat treatment temperature) on the SMC's electrical and magnetic properties, particularly aiming for minimizing magnetic losses. Results from the performed design of experiments displayed that minimizing low frequency losses benefits from higher temperatures (between 500 and 550 °C) and H_3BO_3 concentrations around 0.1% by weight, meanwhile higher frequency losses are optimized at lower temperatures (between 450 and 500 °C) and H_3BO_3 concentrations around 0.2%. In addition, the analysis of mixing time pointed to an increase in permeability and minimization of hysteresis losses with the reduction of ZnO layer thickness. Also, the minimum time evaluated (1 hour) was the optimal condition obtained regardless of the frequency and magnetic induction conditions. Moreover, the loss prediction model, based on empirical equations that relate the processing parameters and losses separation coefficients, allows to estimate with good precision (maximum error of 10%) the losses in the optimized conditions for different inductions and frequencies.

Keywords: Soft Magnetic Composite. Nanoparticles. Zinc Oxide. Boric Acid. Double Layer Coating.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Curva de histerese BxH típica para materiais ferromagnéticos.....	24
Figura 2 – Domínios magnéticos dentro de um material policristalino.	26
Figura 3 - Movimentação das paredes e rotação dos domínios magnéticos no processo de magnetização.	26
Figura 4 - Correntes parasitas geradas em um material condutor maciço (direita) e em chapas isoladas (esquerda) por uma variação de fluxo magnético.....	30
Figura 5 - Caminhos de corrente parasita em compósitos magnéticos moles: interparticulares e intraparticulares	31
Figura 6 - Perdas de energia por ciclo <i>versus</i> frequência de magnetização em chapas de Fe-Si com grão orientado sob polarização senoidal ($J_p = 1,32$ T).....	32
Figura 7 - Áreas de aplicação para ferrites, chapas de aço elétrico e compósitos magnéticos moles.....	35
Figura 8 - Motor ABS comercial: (a) com aço elétrico laminado e (b) novo modelo com SMC.	36
Figura 9 - Representação esquemática dos constituintes de um compósito magnético mole. .	37
Figura 10 - Estratégias para redução das perdas totais em compósitos magnéticos moles.	38
Figura 11 – Curva de potencial zeta para nanopartículas de óxido de zinco em água nas concentrações de 25 mg/L e 100 mg/L.....	42
Figura 12 - Imagens da superfície sinterizada de ZnO com diferentes quantidades iniciais de ácido bórico nas porcentagens mássicas: 0,5%(a), 2%(b) e 15%(c).	43
Figura 13 - Micrografia do pó de ferro ABC 100.30 como recebido.....	44
Figura 14 - Ciclo térmico para crescimento de grão de pó de ferro em forno tubular.	45
Figura 15 - Etapas de recobrimento das partículas de ferro para formação do pó precursor do compósito magnético mole.....	45
Figura 16 – Esquemático da evolução esperada da interface entre partículas na sequência de produção do compósito magnético mole.	46
Figura 17 - Dimensões em mm das amostras em formato de barra e de toróide compactadas para medição da resistência mecânica, da resistividade elétrica e das propriedades magnéticas.	49
Figura 18 - Ciclo térmico para alívio de tensões das amostras compactadas.....	50
Figura 19 - Ilustração do circuito magnético confeccionado pelo GRUCAD - UFSC.	53
Figura 20 - Representação esquemática do ensaio de flexão de 3 pontos.....	55

Figura 21 – Microestrutura do pó de ferro ABC 100.30 (a) antes e (b) após tratamento de crescimento de grão. Microestrutura revelada com ataque de nital 2%.	57
Figura 22 - Distribuição de tamanho de partícula do pó ABC 100.30 (a) antes e (b) após tratamento de crescimento de grão.	57
Figura 23 - Microscopia eletrônica do pó de ferro ABC 100.30 antes (a) e depois (b) do tratamento térmico de crescimento de grão.	58
Figura 24 - Procedimento de divisão de perdas nas componentes por histerese e dinâmica. ..	59
Figura 25 - Perdas totais em 10 Hz de amostras de ABC 100.30 como recebido e tratado termicamente para crescimento de grão.	60
Figura 26 - Permeabilidade magnética relativa em 10 Hz de amostras de ABC 100.30 como recebido e tratado termicamente para crescimento de grão.	60
Figura 27 - Perdas dinâmicas em 10 Hz de amostras de ABC 100.30 como recebido e tratado termicamente para crescimento de grão.	61
Figura 28- Perdas por histerese em 10 Hz de amostras de ABC 100.30 como recebido e tratado termicamente para crescimento de grão.	61
Figura 29 - Propriedades tecnológicas do pó ABC 100.30 antes e após tratamento térmico. ...	62
Figura 30 - Espectro de difração de amostra após operação de lavagem evidenciando pureza das nanopartículas de ZnO produzidas.	64
Figura 31 – (a) Potencial zeta e (b) diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas em função do pH.	65
Figura 32 - Percentual de zinco medido via EDS na superfície de partículas de ferro recobertas por ZnO nanoparticulado.	66
Figura 33 - Microscopia do pó de ferro recoberto com ZnO nanoparticulado (à esquerda) e detalhes das regiões côncavas preenchidas (à direita), para diferentes tempos de mistura.	67
Figura 34 - Resistividade elétrica das amostras produzidas na etapa de exploração.	69
Figura 35 - Perdas totais em 1 T medidas em função da frequência para os SMCs produzidos na etapa de exploração.	70
Figura 36 – Comparativo dos coeficientes do modelo de separação de perdas normalizados para os compósitos com diferentes tipos de isolamento.	72
Figura 37 - Permeabilidade relativa máxima em função da frequência para os compósitos com diferentes tipos de isolamento.	73
Figura 38 - Resistência à ruptura em ensaio de flexão de 3 pontos das amostras produzidas na etapa de exploração.	74

Figura 39 - Fotografia de superfície de fratura das amostras ensaiadas para resistência à ruptura.	75
Figura 40 - Análise termogravimétrica dos pós utilizados para produzir as amostras SMC da etapa de exploração.	76
Figura 41 – Micrografias via elétrons secundários das amostras de pó com e sem revestimentos.	77
Figura 42 - Mapa de EDX de uma típica partícula recoberta por ZnO+H ₃ BO ₃	78
Figura 43 - Superfícies de fratura das amostras após tratamento térmico observadas via elétrons secundários.	79
Figura 44 – Micrografias demonstrando a evolução dos isolantes no SMC de dupla camada ao longo do processamento.	80
Figura 45 - Densidade aparente e escoabilidade dos pós de ferro revestidos e ABC 100.30 não revestido e tratado termicamente para crescimento de grão.	82
Figura 46- (a) Resistividade elétrica dos compósitos produzidos. (b) Detalhamento dos resultados de resistividade fora do caso excepcional de 0,2% - 500 °C – 3 horas.	83
Figura 47 - Evolução microestrutural esperada do SMC após (a) compactação e (b) tratamento térmico em função da temperatura e da concentração de H ₃ BO ₃	84
Figura 48 - Permeabilidade magnética relativa máxima dos compósitos produzidos. Medidas realizadas em (a) 10 Hz e (b) 1000 Hz.	86
Figura 49 - Queda na permeabilidade magnética em função da frequência para amostras de diferentes resistividades elétricas.	88
Figura 50 – (a) Aderência das perdas modeladas às perdas medidas e (b) diferença percentual entre as perdas modeladas e medidas. Pontos em vermelho destacam às observações relacionadas à amostra 6.	90
Figura 51 – Valores de α para as diferentes condições de produção dos compósitos.	90
Figura 52 – Valores de K_H para as diferentes condições de produção dos compósitos.	91
Figura 53 – Valores de K_D para as diferentes condições de produção dos compósitos.	92
Figura 54 - Direções das correntes elétricas induzidas no material SMC durante ensaio de resistividade e ensaio magnético.	94
Figura 55 - Correlação entre os resultados de resistividade elétrica e os coeficientes K_D	94
Figura 56 - Perdas magnéticas medidas em indução magnética máxima de 1T e frequências de (a) 60 Hz e (b) 400 Hz.	96
Figura 57 - Representações gráficas das superfícies de resposta dos coeficientes (a) α , (b) K_H , (c) K_D ; e (d) das perdas em 1 T - 60 Hz obtidos pelo Modelo 1.	101

Figura 58 – (a) Aderência dos modelos 1 e Separação às perdas medidas e (b) diferença percentual entre as perdas modeladas e medidas. Pontos destacados com interior do símbolo em branco apontam as observações relacionadas à amostra 6.	102
Figura 59 - Representações gráficas das superfícies de resposta dos coeficientes (a) α , (b) K_H , (c) K_D ; e (d) das perdas em 1 T - 60 Hz obtidos pelo Modelo 2.	104
Figura 60 – (a) Aderência dos modelos 1, 2 e Separação às perdas medidas e (b) diferença percentual entre as perdas modeladas e medidas.....	105
Figura 61 - (a) Perdas otimizadas e condições ótimas de processamento: (b) Tempo de mistura, (c) Concentração mássica de H_3BO_3 e (d) Temperatura de Tratamento Térmico.....	107
Figura 62 – (a) Aderência do Modelo 2 para todos os pontos e para a região próxima dos pontos ótimos às perdas medidas e (b) diferença percentual entre as perdas modeladas e medidas.	109
Figura 63 - Perdas medidas e modeladas para amostra produzida com os parâmetros: 1 hora, 0,2% de H_3BO_3 e 500 °C.	110
Figura 64 - Comparativo de perdas totais e permeabilidade de diferentes soluções em SMC comparadas ao melhor resultado medido no SMC de dupla camada.....	111
Figura 65 - Perdas em 1 T em diferentes frequências para o SMC de dupla camada e aço GNO semiprocessado.....	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Efeitos da composição e processamento sobre propriedades dos SMCs.....	38
Tabela 2 - Coeficientes do modelo de separação de perdas obtidos para os compósitos com diferentes tipos de isolamento.	71
Tabela 3 - Variáveis e níveis do estudo conforme planejamento de experimentos.....	80
Tabela 4 - Coeficientes α , K_H e K_D obtido para as amostras produzidas.....	89
Tabela 5 - Equação e coeficientes do modelo de K_H utilizando todos os possíveis termos.	98
Tabela 6 - Efeitos e P-valores dos termos usados na regressão para modelamento de K_H	99
Tabela 7 - Coeficientes dos modelos de regressão de K_H após a retirada consecutiva dos termos com altos P-Valores.....	100
Tabela 8 - Equação e coeficientes do Modelo 1 para K_H	100
Tabela 9 - Equação e coeficientes do Modelo 1 para α	100
Tabela 10 - Equação e coeficientes do Modelo 1 para K_D	101
Tabela 11 – Equação e coeficientes do Modelo 2 para K_H	103
Tabela 12 – Equação e coeficientes do Modelo 2 para α	103
Tabela 13 – Equação e coeficientes do Modelo 2 para K_D	103
Tabela 14 - Propriedades elétricas e magnéticas de amostras contendo 0,2% de H_3BO_3 e tratadas em 500 °C, com tempos de mistura de 1 e 3 horas.	110
Tabela 15 - Composição química do aço GNO semi-processado usado de referência para comparação com o SMC de dupla camada.....	112
Tabela 16 – Tabela de resistividade elétrica dos SMC de dupla camada produzidos na etapa de otimização.....	127
Tabela 17 - Tabela de permeabilidade máxima em diferentes frequências dos SMC de dupla camada produzidos na etapa de otimização.....	128
Tabela 18 - Processamento ótimo e estimativa de perdas dos SMCs de dupla camada.	129

LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

SMC – *Soft Magnetic Composite* – Compósito Magnético Mole

DRX – Difração de Raios X

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDX – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

TG – Análise Termogravimétrica

B – Campo magnético resultante (unidade = T)

H – Campo magnético aplicado a um material (unidade = A/m)

J – Polarização Magnética (unidade=T)

P – Perdas Magnéticas (unidade= W/kg)

μ_0 – Permeabilidade magnética absoluta no vácuo ($4\pi /10^{-7}$ T.m.A⁻¹)

μ - Permeabilidade magnética relativa (unidade= adimensional (T.m.A⁻¹/ T.m.A⁻¹))

f – Frequência de excitação (Hz)

ρ – Densidade da amostra (unidade= g/cm³)

ρ_r – Resistividade Elétrica (unidade= $\mu\Omega$.m)

σ_{3P} – Resistência à ruptura em flexão de 3 pontos (unidade=MPa)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
2	OBJETIVOS	22
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1	HISTERESE E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS.....	23
3.2	DOMÍNIOS MAGNÉTICOS	25
3.3	PERDAS MAGNÉTICAS EM CAMPOS ALTERNADOS.....	27
3.3.1	Perda por Histerese (W_h).....	28
3.3.2	Perda por Correntes Parasitas (W_{cp})	29
3.3.3	Perda Excedente (W_{exc}).....	32
3.4	MATERIAIS MAGNÉTICOS MOLES.....	34
3.5	COMPÓSITOS MAGNÉTICOS MOLES	36
3.6	COMPÓSITOS MAGNÉTICOS MOLES ISOLADOS POR FASE VÍTREA	39
3.7	NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO	41
4	DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL	44
4.1	PÓ DE FERRO BASE.....	44
4.2	RECOBRIMENTO DAS PARTÍCULAS DE FERRO.....	45
4.2.1	Primeiro recobrimento: óxido de zinco nanoparticulado	47
4.2.2	Segundo recobrimento: ácido bórico	48
4.3	CONFORMAÇÃO E TRATAMENTO TÉRMICO	49
4.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	50
4.4.1	Microscopia óptica.....	50
4.4.2	Distribuição granulométrica.....	50
4.4.3	Propriedades tecnológicas do pó	51
4.4.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	51
4.4.5	Difração de raios X (DRX).....	52

4.4.6	Potencial zeta e diâmetro hidrodinâmico	52
4.4.7	Resistividade elétrica	52
4.4.8	Permeabilidade e perdas magnéticas	54
4.4.9	Resistência à ruptura em flexão 3 pontos	55
4.4.10	Termogravimetria.....	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
5.1	PÓ DE FERRO	56
5.1.1	Propriedades magnéticas do pó de ferro	58
5.1.2	Propriedades tecnológicas do pó de ferro.....	61
5.2	NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO	63
5.2.1	Potencial zeta e diâmetro hidrodinâmico	64
5.2.2	Caracterizações do recobrimento com ZnO nanoparticulado	65
5.3	COMPÓSITO MAGNÉTICO MOLE	67
5.3.1	Etapa I: Exploração do compósito de dupla camada	68
5.3.1.1	<i>Resistividade elétrica.....</i>	<i>68</i>
5.3.1.2	<i>Propriedades magnéticas</i>	<i>69</i>
5.3.1.3	<i>Resistência mecânica.....</i>	<i>74</i>
5.3.1.4	<i>Caracterização microestrutural</i>	<i>76</i>
5.3.2	Etapa II: Otimização do compósito de dupla camada	80
5.3.2.1	<i>Propriedades tecnológicas do pó recoberto.....</i>	<i>81</i>
5.3.2.2	<i>Resistividade elétrica.....</i>	<i>82</i>
5.3.2.3	<i>Permeabilidade magnética relativa.....</i>	<i>86</i>
5.3.2.4	<i>Perdas magnéticas e coeficientes do modelo de separação de perdas</i>	<i>88</i>
5.3.2.5	<i>Modelamentos e otimizações de processamento</i>	<i>96</i>
5.3.2.5.1	Modelamento 1	97
5.3.2.5.2	Modelamento 2	103
5.3.2.5.3	Processamento otimizado	105

5.3.3	Etapa III: Validação e referências comerciais	109
6	CONCLUSÃO.....	114
7	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	120
8	REFERÊNCIAS.....	121
	APÊNDICE A	127
	APÊNDICE B.....	128
	APÊNDICE C	129

1 INTRODUÇÃO

Dada a crescente demanda mundial por energia (ENERDATA, 2018), é de grande importância que eficiência energética seja atualmente tema de diversos desenvolvimentos científicos e industriais devido ao seu considerável impacto econômico e ambiental. Graças a desenvolvimentos voltados ao setor consumidor de energia elétrica realizados desde 2000 em nível mundial, foi possível, por exemplo, evitar a necessidade de um aumento de 12% na demanda de energia elétrica global em 2017 (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2018). Dentre os esforços realizados, pode-se destacar as especificações da norma *MEPS – minimum energy performance standard* – que estabelece a máxima quantidade de energia que pode ser consumida por um produto executando uma tarefa específica. A *MEPS*, especialmente tratando de motores elétricos, contribuiu fortemente para os ganhos de eficiência energética no setor elétrico visto que esses equipamentos são responsáveis por aproximadamente 43-46% do consumo total de energia elétrica global e quase 70% do consumo elétrico industrial global (WAIDE; BRUNNER, 2011). De fato, a Agência Internacional de Energia (*IEA – International Energy Agency*) estima que se todos os países que participam da iniciativa *Efficient World Scenario* tivessem implementado e fortalecido essas especificações para motores elétricos na mesma velocidade que os países que estão o fazendo mais rapidamente, o consumo de energia elétrica global na indústria poderia ser atualmente até 16% menor (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2018).

Vale ainda um exercício para entender a dimensão da oportunidade em mãos: considerando um preço médio mundial de energia elétrica de 98,16 US\$/MWh (preço industrial no ano de 2017) (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2019) e o consumo de energia por motores elétricos no mesmo ano como 10.127 TWh – calculado com base nos dados apresentados pela IEA –, o custo da energia desperdiçada por motores elétricos no ano de 2017 – tomando eficiência média de 79% (WAIDE; BRUNNER, 2011) – foi de aproximadamente 208 bi US\$. Em outras palavras, um aumento de apenas 1% na eficiência média dos motores elétricos já representaria uma economia de quase 10 bi US\$ em escala global.

Com a motivação trazida por esse cenário de oportunidade, se faz necessário o desenvolvimento e aprimoramento de materiais que permitam produzir dispositivos elétricos mais eficientes com um custo competitivo. Dentre esses materiais, incluem-se os chamados materiais magnéticos moles, que apresentam a capacidade de “amplificar”

a intensidade de um campo magnético ao qual são submetidos. Além de motores e geradores elétricos, esses materiais são também utilizados em uma grande gama de dispositivos como solenóides, dispositivos de controle de fluxo, sistemas de freio ABS, controle de tração positiva, relés e atuadores (LALL, 1992).

Dentre os materiais que possuem as características necessárias para utilização nessas aplicações, os compósitos magnéticos moles (*soft magnetic composite* – SMC) atendem especialmente bem as aplicações voltadas para média e alta frequência devido à sua alta resistência elétrica, mas sendo utilizada até mesmo em baixas frequências em projetos especiais de máquinas elétricas. Esses compósitos, formados por partículas ferromagnéticas revestidas por uma camada isolante elétrica, apresentam características isotrópicas, permitindo assim o carregamento de fluxo magnético em três dimensões, diferentemente das tradicionais chapas de aço elétrico que são limitadas a duas dimensões (ANDERSSON, 2009; BOEHM; HAHN, 2012). Essas características permitem a miniaturização de dispositivos contendo componentes baseados nos compósitos magnéticos moles. Além disso, o processamento de componentes baseados nessa tecnologia seguem técnicas da metalurgia do pó, gerando componentes com a geometria final ou com necessidades de apenas pequenas alterações, possibilitando alta produtividade e um menor desperdício de material (ANDERSSON, 2009; CREMONEZI; LOPES, 2009; SHOKROLLAHI; JANGHORBAN, 2007a).

Os isolantes elétricos que revestem as partículas ferromagnéticas nesses materiais compósitos são comumente diferenciados entre isolantes orgânicos e inorgânicos. Enquanto os isolantes orgânicos foram os primeiros a serem produzidos, principalmente pela facilidade de produção e pelo baixo custo, os inorgânicos têm sido o foco dos estudos mais recentes para produção de compósitos magnéticos moles mais eficientes, especialmente por permitirem tratamentos térmicos em temperaturas mais altas, possuírem alta resistividade elétrica e um tempo de vida consideravelmente maior que os isolantes orgânicos (SHOKROLLAHI; JANGHORBAN, 2007a). No entanto, os isolantes inorgânicos possuem um problema recorrente causado pela quebra da continuidade do revestimento da partícula quando na etapa de compactação da peça (KOLLÁR et al., 2013). Como forma de diminuir esse problema de quebra do isolamento, alguns desenvolvimentos de SMCs utilizam-se de compostos vítreos, de forma que o revestimento possa ser autorregenerado durante o tratamento térmico (DING et al., 2015; LIYA et al., 2016). Porém, a baixa molhabilidade entre a fase vítrea e as partículas ferromagnéticas em altas temperaturas pode levar a um outro problema: o escoamento do

isolante para poros e consequente formação de contatos metal-metal durante o tratamento térmico (LUZ et al., 2018; RAMOS FILHO, 2016; TONTINI, 2017; TONTINI et al., 2019).

Propõe-se nesse trabalho que a adição de uma camada de nanopartículas óxidas entre a partícula ferromagnética e o isolante vítreo possa promover o ancoramento da fase vítrea desde que a tal camada intermediária esteja bem aderida à superfície metálica e possua boa molhabilidade por parte da fase vítrea. Para avaliar a eficácia dessa estratégia, desenvolveu-se um compósito magnético mole com dupla camada de isolantes, combinando uma primeira camada de nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) e uma segunda camada de ácido bórico (H_3BO_3), precursor de óxido de boro vítreo (B_2O_3). A proposta foi então investigada via caracterização elétrica, magnética, mecânica, termogravimétrica e microestrutural do SMC com dupla camada de isolantes.

Adicionalmente, através da sinergia entre os compostos isolantes selecionados e ajustes de parâmetros de processamento (tempo de mistura entre pó de ferro e suspensão de ZnO, concentração mássica de H_3BO_3 e temperatura de tratamento térmico) pôde-se ainda investigar os efeitos do processamento sobre as propriedades elétricas e magnéticas do compósito desenvolvido, visando principalmente a minimização das perdas magnéticas. Os resultados alcançados aliado ao baixo custo da matéria-prima para produção do SMC de dupla camada demonstram o desenvolvimento de um material competitivo, com o qual se espera fomentar ainda mais o uso da tecnologia SMC para a maximização da eficiência energética em máquinas elétricas.

Este estudo foi realizado no contexto do projeto "Desenvolvimento de novos materiais metálicos para viabilizar a sustentabilidade e o aumento da eficiência energética de compressores", uma pesquisa em parceria entre a Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), a Empresa Brasileira de Compressores (Embraco) e o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES). Em paralelo ao estudo aqui descrito, este projeto também promoveu os trabalhos em SMC realizados no mestrado de Ramos Filho (2016) (RAMOS FILHO, 2016) e Daros (2016) (DAROS, 2016), além do doutorado de Tontini (2017) (TONTINI, 2017). O desenvolvimento relatado neste documento foi também objeto do depósito de patente de privilégio de inovação no Instituto Nacional da Propriedade Intelectual (INPI) com número de registro BR1020190127554.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo central desenvolver um novo compósito magnético mole através do recobrimento de partículas de ferro com uma camada de nanopartículas de óxido de zinco e uma camada do precursor de fase vítrea ácido bórico. O estudo busca confirmar as premissas de sinergia entre as fases isolantes e avaliar os efeitos das variáveis de processamento sobre as propriedades do compósito desenvolvido.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Desenvolver rotas de produção de SMCs com duas camadas isolantes sobre partículas de ferro e investigar a premissa de que o mecanismo de sinergia entre as camadas modifica a microestrutura e propriedades do compósito.
2. Investigar efeitos do processamento das rotas de preparação do pó revestido sobre a quantidade de nanopartículas aderidas às partículas de ferro e sobre as propriedades tecnológicas do pó.
3. Investigar efeitos do processo de preparação do pó e tratamento térmico do compósito sobre as propriedades elétricas e magnéticas dos SMCs com dupla camada de isolantes.
4. Gerar modelos de previsão de perdas magnéticas do SMC de dupla camada baseado em seu processamento e definir processamentos ótimos para diferentes condições de operação em termos de indução máxima e frequência.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é tratada uma breve revisão sobre os fundamentos do magnetismo acerca de materiais ferromagnéticos. São discutidas as perdas em aplicações eletromagnéticas, além de uma introdução aos materiais magnéticos moles, com maior foco em compósitos magnéticos moles. Por fim, é feita uma exposição acerca de SMCs recobertos com fase vítrea e sobre a síntese de nanopartículas de óxido de zinco, demonstrando as informações base para a premissa de sinergia entre as camadas proposta neste trabalho.

3.1 HISTERESE E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Materiais ferromagnéticos, quando submetidos a um campo magnético H , são capazes de concentrar as linhas de campo de forma que, através da polarização J do material magnético, se obtenha um aumento da densidade de fluxo magnético B , também chamada de indução magnética, tal qual a Equação 1:

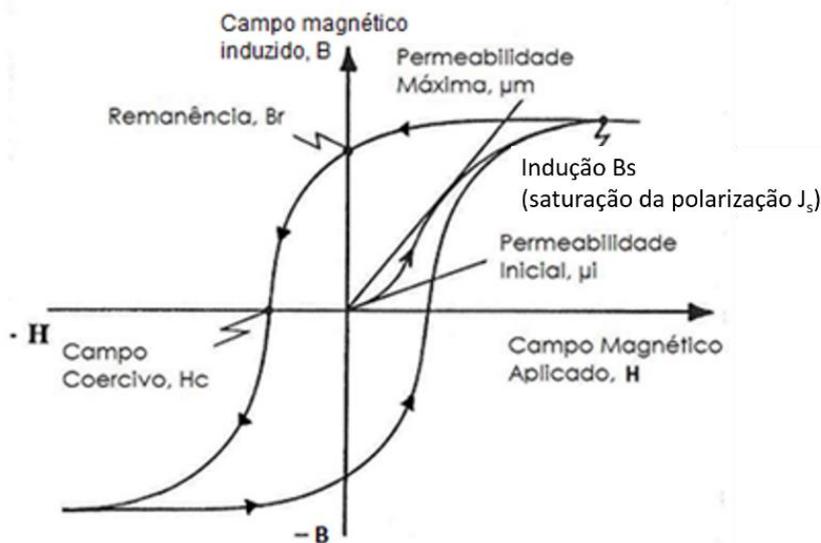
$$B = \mu_0 H + J \quad [\text{T}] \quad (1)$$

No sistema internacional de unidades, a densidade de fluxo B é dado em T (tesla), o campo aplicado H é expresso em A/m (amperes por metro), a permeabilidade do vácuo μ_0 é uma constante de valor $4\pi 10^{-7}$ T.m/A, e a polarização J é expressa em T (tesla).

As propriedades magnéticas dos materiais ferromagnéticos, as quais determinam as aplicações desses materiais, são comumente avaliadas através de uma curva de histerese gerada através da aplicação de um campo H sobre o material e mede-se a resposta em termos da densidade de fluxo B , como a apresentado na Figura 1.

A razão entre a densidade de fluxo e o campo aplicado (B/H) é denominada permeabilidade magnética (μ). Sendo bastante comum a comparação de materiais de acordo com a sua permeabilidade máxima, μ_m , tomada como a maior razão B/H em uma curva de magnetização inicial (LALL, 1992). Ambas permeabilidade e permeabilidade máxima são comumente expressas na forma da chamada permeabilidade magnética relativa (μ_r), dada pela razão entre a permeabilidade magnética do material e a permeabilidade magnética do vácuo.

Figura 1 - Curva de histerese BxH típica para materiais ferromagnéticos.



Fonte: Traduzido e adaptado de Lall, 1992 (LALL, 1992).

A medida que H é aumentado além do valor de campo aplicado onde se atinge a permeabilidade máxima, a taxa em que ocorre o aumento da densidade de fluxo vai se tornando cada vez menor até que se atinja um ponto de saturação J_s associado a uma indução magnética apresentada como B_s na Figura 1. A partir desse ponto, um campo externo aplicado não mais terá efeito de polarização no material, o qual encontra-se no estado saturado. É importante mencionar que B_s é por vezes chamado de indução de saturação, no entanto, este termo é equivocado ao passo que a indução magnética B continua a crescer pelo aumento do campo externo H como apresentado na Equação 1, não havendo dessa forma a estagnação ou a saturação do campo induzido, mas apenas da parcela da indução associada a polarização do material J .

Depois de ocorrer a saturação magnética no material e o valor de H ser reduzido, a curva segue um caminho diferente do inicial, por isso o termo histerese. Com um campo aplicado reduzido a zero, tem-se uma indução residual B_r , chamada de remanência. Para novamente levar o material a condição de indução magnética igual a 0, um campo aplicado de valor H_c , chamado de campo coercivo, e de sentido oposto ao campo inicialmente induzido deve ser aplicado. Com o aumento do campo aplicado para valores maiores que H_c , tem-se a saturação da polarização no sentido oposto, mas de mesma magnitude, em relação à saturação atingida na magnetização inicial. E finalmente, a retirada do campo aplicado e posterior aumento de H no sentido inicial fecha o ciclo de histerese, obtendo-se uma curva simétrica.

3.2 DOMÍNIOS MAGNÉTICOS

Um material ferromagnético apresenta o comportamento explicado na seção anterior pela soma de dois fatores: a presença de um momento magnético líquido atômico (elétrons desemparelhados) e a interação de troca. O momento magnético líquido está presente apenas em alguns elementos químicos e sua presença depende da configuração eletrônica e da disposição dos spins na camada eletrônica incompleta do átomo. Elementos como ferro, níquel e manganês, por exemplo, apresentam momento magnético líquido. Enquanto que a interação de troca é um fenômeno relacionado com o raio atômico e o raio da camada eletrônica incompleta do átomo, que força o momento magnético de um átomo a se alinhar com o momento do átomo vizinho, provocando uma ordenação de longo alcance (CULLITY; GRAHAM, 2008; LALL, 1992). Portanto, dentre os elementos que possuem momento magnético líquido, apenas alguns possuem o fenômeno da interação de troca que provocará o alinhamento ferromagnético dos momentos. De fato, apenas o ferro, o níquel, o cobalto e o gadolínio apresentam a combinação destes fenômenos dentre os elementos puros em temperaturas próximas da temperatura ambiente.

Em 1906, o cientista francês Pierre Weiss introduziu dois notáveis conceitos que permitiam um melhor entendimento dos materiais ferromagnéticos (LALL, 1992). O primeiro deles é que os materiais ferromagnéticos são “magnetizados espontaneamente”, mesmo na ausência de um campo externo. O segundo conceito diz que esses materiais são divididos em pequenas regiões, chamados domínios magnéticos, que são separadas por paredes de domínios (LALL, 1992).

A teoria proposta por Pierre Weiss é a de que, para minimizar a energia magnetostática, cada domínio apresenta-se orientado na direção fácil, mas em sentido oposto ao domínio vizinho. Deste modo, os domínios montam um circuito magnético fechado, não sendo percebida polarização macroscópica no material. A Figura 2 mostra um esquema da estrutura de domínios magnéticos em um material policristalino. Como a orientação cristalográfica varia de grão para grão, a direção de fácil magnetização também acompanha essa variação (LALL, 1992).

A teoria dos domínios explica o processo de magnetização e desmagnetização que se observa na curva de histerese do material. Quando um campo magnético é aplicado em um material ferromagnético na condição desmagnetizada, este campo inicialmente fará com que os domínios alinhados na sua direção cresçam em detrimento daqueles que

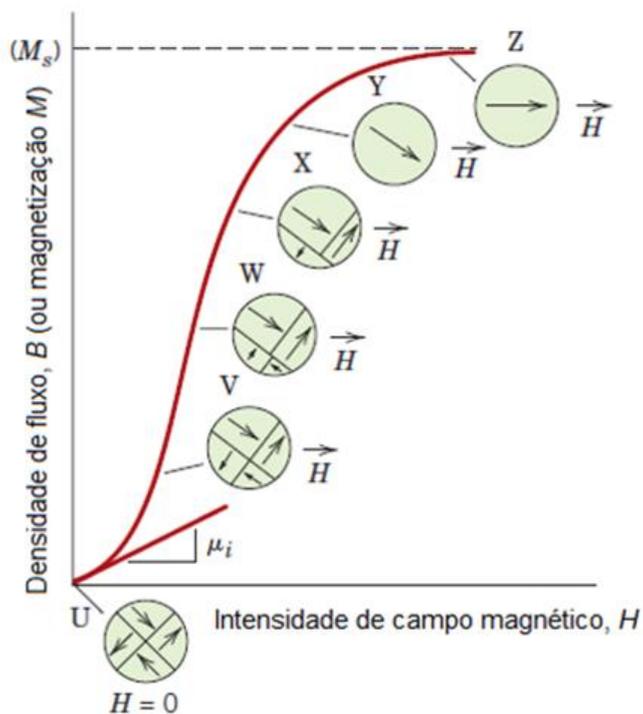
estão em outras direções. Este crescimento se dá através do movimento das paredes de domínio (LALL, 1992). A medida que a intensidade do campo externo aplicado aumenta, os domínios remanescentes são forçados a rotacionar de forma que se tornem alinhados com o campo aplicado, conforme ilustrado na Figura 3 (LALL, 1992). No processo de desmagnetização a resposta do material dependerá, dentre outros fatores, da mobilidade da parede de domínio e da presença de domínios na direção reversa.

Figura 2 – Domínios magnéticos dentro de um material policristalino.



Fonte: Gorkunov e Dragoshansky, 2000 (GORKUNOV; DRAGOSHANSKY, 2000).

Figura 3 - Movimentação das paredes e rotação dos domínios magnéticos no processo de magnetização.



Fonte: Traduzido de Cullity, 2008 (CULLITY; GRAHAM, 2008)

3.3 PERDAS MAGNÉTICAS EM CAMPOS ALTERNADOS

A rápida resposta a campos externos de baixa magnitude e a facilidade de desmagnetização compreendem importantes qualidades de materiais magnéticos moles. Pela definição, bons materiais magnéticos moles possuem baixa coercividade, baixa remanência, alta permeabilidade e elevada magnetização de saturação. Quando campos magnéticos alternados são aplicados ao material, introduz-se o fator tempo, usualmente expresso na forma de frequência do ciclo de magnetização, produzindo uma resposta dinâmica do material. Essa resposta é influenciada por uma série de fatores como estrutura cristalina, defeitos internos, resistividade elétrica, dimensões e frequência de testes (LALL, 1992).

O que de fato ocorre é a perda de parte da energia aplicada para atingir determinado nível de indução magnética em um campo alternado em uma frequência definida. Essa energia despendida é denominada de perdas, que de forma geral é convertida em calor e diminui a eficiência da máquina elétrica (KOLLÁR et al., 2013; SHOKROLLAHI; JANGHORBAN, 2007a). Essas perdas para materiais magnéticos moles podem ser avaliadas por meio de uma separação de perdas (BERTOTTI, 1988), onde a perda total, W_t , em J/m^3 para uma dada frequência de magnetização, f expressa em Hz, é composta pela soma de três componentes:

$$W_t(f) = W_h + W_{cp}(f) + W_{exc}(f) \quad [J/m^3] \quad (2)$$

A componente de perdas por histerese, W_h , é independente da frequência de magnetização, enquanto as componentes de perdas por correntes parasitas, $W_{cp}(f)$, e de perdas excedentes, $W_{exc}(f)$, aumentam com a frequência de magnetização. Estas três componentes são associadas a diferentes mecanismos que serão discutidos em mais detalhes a seguir.

Operacionalmente, também é comum classificar as perdas pela sua dependência com a frequência de magnetização, sendo denominadas então de perdas estáticas, $W_{est} = W_h$, e perdas dinâmicas, $W_{din}(f) = W_{cp}(f) + W_{exc}(f)$.

Essas perdas também são comumente estudadas na forma das potências dissipadas, expressas em W/kg, que partem da multiplicação da Equação (2) pela frequência de magnetização e divisão pela densidade do material, ρ :

$$P_t(f) = P_h(f) + P_{cp}(f) + P_{exc}(f) = W_h \frac{f}{\rho} + W_{cp}(f) \frac{f}{\rho} + W_{exc}(f) \frac{f}{\rho} \quad [\text{J/m}^3] \quad (3)$$

As perdas totais são ainda frequentemente modeladas para aplicação em softwares de simulação e desenvolvimento de dispositivos eletromagnéticos através da equação de Steinmetz e modelos criados a partir de variações da equação de Steinmetz, de onde uma dessas variações comumente utilizadas para chapas de aço elétrico é dado na Equação 4. Em que K_H , α , K_{cp} e K_{exc} são coeficientes de ajuste para o material modelado, sendo os dois primeiros associados as perdas por histerese, enquanto os dois últimos são respectivamente associados às perdas por corrente parasita e às perdas excedentes.

$$P_t = K_H B^\alpha f + K_{cp} B^2 f^2 + K_{exc} B^2 f^{1,5} \quad [\text{W/kg}] \quad (4)$$

Originalmente o formalismo de separação de perdas foi desenvolvido e testado para aços elétricos laminados, porém, pode ser expandido para outros materiais magnéticos, como os compósitos magnéticos moles, se devidamente consideradas as diferenças estruturais e magnéticas destes, como realizado por Kollár *et al.* (KOLLÁR *et al.*, 2013).

3.3.1 Perda por Histerese (W_h)

A energia dissipada (W_h) associada às perdas por histerese representa a quantidade de energia dissipada por volume no material magnético durante um ciclo magnetização, ou ainda a energia dissipada por volume no limite em que a frequência tende a 0 Hz.

Esse tipo de perda está relacionado com a dificuldade na movimentação das paredes de domínio durante a magnetização/desmagnetização do material. Durante esse processo, a inversão de fluxo se concentra nas paredes de domínio e, mesmo com uma excitação quase estática, surgem pequenas correntes parasitas devido ao deslocamento destas paredes. Este deslocamento também pode ser dificultado por defeitos estruturais, ocorrendo de forma intermitente e brusca (efeito Barkhausen). Pulsos de correntes, com duração de aproximadamente 10^{-9} s, são gerados em volta destes segmentos de parede de domínio a cada deslocamento brusco e dissipados por efeito Joule. Como o tempo destes pulsos é ordens de magnitude menor do que o período de magnetização ($1/f$), pode-se

dizer que W_h é independente de f , sendo por isso também chamada de perda estática (FIORILLO, 2004).

O valor de W_h é determinado experimentalmente através da área da curva de histerese medida por um método de corrente contínua (DC):

$$W_h = \oint HdB \quad [\text{J/m}^3] \quad (5)$$

Para aplicações de baixas frequências, a perda por histerese é a principal contribuição para as perdas totais e pode ser reduzida a partir de processos que diminuam a coercividade do material, como aumento do tamanho de grão, diminuição de impurezas e da densidade de discordâncias, aumento da densidade e alívio de tensões residuais, tendo em vista que contornos de grão, impurezas e regiões tensionadas atuam como ancoradores de parede de domínio e que porosidades atuam como fontes de campos desmagnetizantes (KOLLÁR et al., 2013; SHOKROLLAHI; JANGHORBAN, 2007a).

3.3.2 Perda por Correntes Parasitas (W_{cp})

A segunda componente na Equação 2, W_{cp} , é uma componente linearmente dependente da frequência de magnetização calculada aplicando as leis de Maxwell ao material (FIORILLO, 2004). Essa componente de perdas está relacionada com a energia dissipada por efeito Joule pelas correntes parasitas, também chamadas de correntes de Foucault, as quais são induzidas em qualquer material condutor por um fluxo magnético alternado (KOLLÁR et al., 2013). A componente de perdas associada a estas correntes em um material maciço (*bulk*) é dada pela Equação 6:

$$W_{cp} = \frac{(\pi d_{ef} B_m)^2}{\beta \rho_R} f \quad [\text{J/m}^3] \quad (6)$$

onde d_{ef} é a dimensão efetiva das correntes parasitas (a própria espessura no caso de um material *bulk* condutor), B_m a indução magnética máxima do ciclo de magnetização, ρ_R a resistividade elétrica do material e β um coeficiente geométrico. Esse fator geométrico, para um material com seção retangular (altura $h \geq$ largura w)

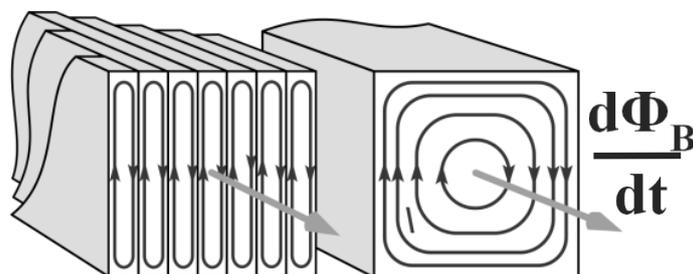
perpendicular à direção do fluxo magnético é definido pela equação 7 (KOLLÁR et al., 2013):

$$\beta = \frac{6}{1 - 0,633 \left(\frac{w}{h}\right) \tanh\left(\frac{1,58h}{w}\right)} \quad (7)$$

Para valores de h muito maior do que w , o valor de β na Equação 7 tende a 6, conhecido para as chapas de aço laminado. Segundo Kollár *et al.*, β vale aproximadamente 20 em uma seção reta circular (KOLLÁR et al., 2013).

Uma forma de reduzir W_{cp} em estatores de motores elétricos se dá pelo empilhamento de chapas de ferro-silício laminado isoladas entre si, de forma a reduzir d_{ef} . Ao empilhar e isolar as chapas paralelamente ao campo alternado como mostrado na Figura 4, as correntes parasitas ficam confinadas na espessura de cada chapa, diminuindo drasticamente a componente W_{cp} (SHOKROLLAHI; JANGHORBAN, 2007a). A laminação das chapas também permite um aumento da permeabilidade do material através do processo de texturização e possível orientação dos grãos. Porém, sua alta eficiência é restrita a geometrias que conduzem o fluxo bidimensionalmente com as chapas alinhadas paralelamente ao eixo da indução magnética (BOEHM; HAHN, 2012).

Figura 4 - Correntes parasitas geradas em um material condutor maciço (direita) e em chapas isoladas (esquerda) por uma variação de fluxo magnético.

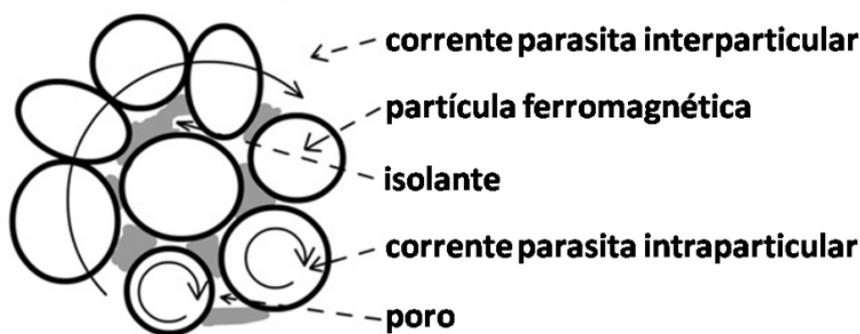


Fonte: Adaptado por Tontini, 2017 (TONTINI, 2017).

Uma forma de reduzir ainda mais a componente W_{cp} se dá pela produção de um material compósito, em que cada partícula de material magnético se encontra inteiramente revestida por um material isolante. Desta forma as correntes parasitas ficam confinadas dentro de cada partícula. Estes materiais são chamados de compósitos magnéticos moles ou SMCs, que serão discutidos em maiores detalhes na Seção 3.5. Para esses materiais, a

perda clássica por correntes parasitas pode ser vista como a combinação de correntes que ocorrem no interior de cada partícula perfeitamente isolada (intraparticulares) e entre partículas em contato por alguma falha no revestimento (interparticulares) como mostrado na Figura 5 (KOLLÁR *et al.*, 2013).

Figura 5 - Caminhos de corrente parasita em compósitos magnéticos moles: interparticulares e intraparticulares



Fonte: Traduzido de Kollár *et al.*, 2013 (KOLLÁR *et al.*, 2013).

No tocante às perdas clássicas por corrente parasita interparticulares (W_{cp}^{inter}) o comportamento dessas perdas pode ser equacionado tal qual a apresentada para os materiais *bulk* da Equação 6, onde ρ_R é a resistividade elétrica do compósito magnético mole.

Em relação às perdas por corrente parasita intraparticulares (W_{cp}^{intra}), através da aproximação do material para partículas esféricas e perfeitamente isoladas, pode-se estimar o valor de W_{cp}^{intra} utilizando o seu diâmetro médio como d_{ef} e $\beta=20$, conforme mostrado na Equação 8, em que ρ_N é a resistividade elétrica do material ferromagnético no interior da partícula.

$$W_{cp}^{intra} = \frac{(\pi d_{ef} B_m)^2}{20 \rho_N} f \quad [\text{J/m}^3] \quad (8)$$

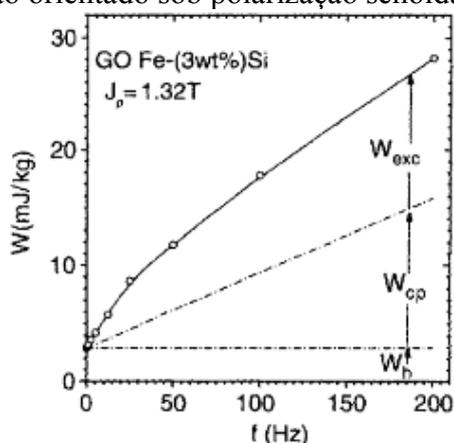
Porém, caso não haja integridade completa da fase isolante, este valor estimado é muito inferior ao observado experimentalmente. Nesse caso, deve-se considerar d_{ef} como uma média da distribuição do tamanho de conjuntos de partículas em contato, ou diâmetro circular efetivo de partículas interconectadas como proposto por Rodrigues *et al.* (RODRIGUES *et al.*, 2001).

3.3.3 Perda Excedente (W_{exc})

A medida das perdas totais de um material para fins elétricos submetido a um campo alternado geralmente resulta em um valor maior do que a simples soma das componentes W_h e W_{cp} , como exemplificado na Figura 6 para chapas de Fe-Si de grão orientado. A diferença entre as perdas totais e a soma das componentes W_h e W_{cp} é definida como a componente de perdas excedentes ou anômalas, W_{exc} (FIORILLO, 2004). A componente W_{exc} inclui perdas por movimentação, relaxação e ressonância das paredes de domínio e outros efeitos dependentes da frequência devido a heterogeneidade da estrutura magnética do material (SHOKROLLAHI; JANGHORBAN, 2007a).

De acordo com a teoria estatística de Bertotti (BERTOTTI, 1988), o comportamento dos domínios magnéticos durante o processo de magnetização pode ser descrito em termos de n objetos magnéticos simultaneamente ativos. A definição física destes objetos é diferente para diferentes microestruturas, mas em geral podem ser associados ao número de paredes de domínio, em uma seção transversal do material, simultaneamente deslocáveis participando no processo de magnetização e, em vários materiais magnéticos, segue uma relação linear com a diferença entre os campos coercivos dinâmico e estático do material na frequência aplicada (KOLLÁR et al., 2013).

Figura 6 - Perdas de energia por ciclo *versus* frequência de magnetização em chapas de Fe-Si com grão orientado sob polarização senoidal ($J_p = 1,32$ T).



Fonte: Adaptado de Fiorillo, 2004 (FIORILLO, 2004)

De acordo com esta teoria, W_{exc} surge da compensação de contra-campos não homogêneos internos (causados pelas correntes parasitas) por um campo magnético

externo (KOLLÁR et al., 2013). Para vários materiais magnéticos, a componente é expressa pela Equação 9.

$$W_{exc} = 2B_m n_0 V_0 \left(\sqrt{1 + \frac{16GSB_m f}{n_0^2 V_0 \rho_R}} - 1 \right) \quad [\text{J/m}^3] \quad (9)$$

onde n_0 é o número de objetos magnéticos ativos no processo de magnetização DC, V_0 é o parâmetro do material referente ao ancoramento local do campo magnético, S a seção reta do material perpendicular ao fluxo magnético, B_m a indução máxima, f a frequência de magnetização, ρ_R a resistividade elétrica do material e G um coeficiente adimensional igual a 0,1356 (KOLLÁR et al., 2013).

Se a condição $(16GSB_m f / n_0^2 V_0 \rho_R) \gg 1$ é satisfeita, encontra-se a dependência $W_{exc} \sim f^{1/2}$, que foi experimentalmente confirmada por Bertotti *et al.* (1988) para chapas de aço elétrico (BERTOTTI, 1988). No entanto, segundo Kollár *et al.*, para materiais heterogêneos com altos valores de ρ_R e/ou n_0 , como os SMCs, vale a condição $(16GSB_m f / n_0^2 V_0 \rho_R) \ll 1$, permitindo uma expansão de Taylor da Equação 9, levando à expressão:

$$W_{exc} = \frac{16GSB_m^2 f}{n_0 \rho_R} \quad [\text{J/m}^3] \quad (10)$$

Desta forma, no caso de SMCs, a componente de perda excedente W_{exc} apresentaria a mesma dependência linear com a frequência que as componentes W_{cp} , de tal forma que para SMCs a equação de separação de perdas, diferentemente da apresentada previamente na Equação 4 para chapas de aço, assume a forma (PÉRIGO et al., 2018):

$$P_t = K_H B^\alpha f + K_{cp} B^2 f^2 + K_{exc} B^2 f^2 \quad [\text{W/kg}] \quad (11)$$

$$P_t = K_H B^\alpha f + K_D B^2 f^2 \quad [\text{W/kg}] \quad (12)$$

em que o coeficiente K_D representa as perdas dinâmicas, soma das perdas por correntes parasitas – intra e interparticulares – com as perdas excedentes.

Sabendo que as perdas totais durante o processo de magnetização são advindas de causas diferentes, estratégias e materiais distintos são utilizados para diminuir as perdas com base na indução máxima e na frequência de magnetização de uma determinada aplicação. Dessa forma, a seleção de materiais magnéticos moles deve ponderar fortemente o comportamento de perdas para dadas condições de uma determinada aplicação a fim de maximizar a eficiência da máquina elétrica.

3.4 MATERIAIS MAGNÉTICOS MOLES

Dentre os materiais magnéticos moles disponíveis comercialmente, as chapas de aço elétrico possuem um papel dominante na produção de máquinas e componentes elétricos. No entanto, a alta condutividade elétrica desses materiais causa uma redução considerável de sua eficiência devido à aparição de correntes parasitas em aplicações em média e alta frequência (tipicamente acima de 400 Hz). Desta forma, a aplicação do aço elétrico limita-se a aplicações em baixa frequência (BOEHM; HAHN, 2012). Além disso, o aço elétrico laminado é capaz apenas de guiar o fluxo magnético eficientemente em apenas duas dimensões, limitando as possibilidades para o projeto de componentes. Por fim, vale ainda mencionar que o uso dessas chapas quando no processo de estampagem para produção de estatores e rotores geram um grande desperdício de material (BOEHM; HAHN, 2012).

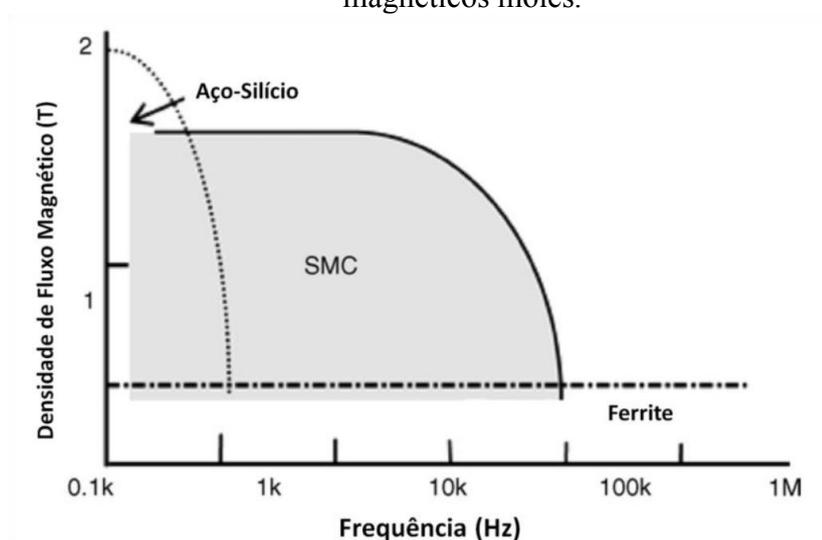
Os componentes sinterizados a base de Fe, Ni e Co ou combinação desses elementos possuem aplicações principalmente na indústria eletroeletrônica (CREMONEZI, 2009). Esses normalmente apresentam alta densidade de fluxo magnético, a qual é associada com a pureza do material e densidade da peça sinterizada (SHOKROLLAHI; JANGHORBAN, 2007a). No entanto, devido à alta condutividade elétrica desses materiais, o uso dos mesmos em aplicações em alta frequência é limitado assim como acontece com os aços elétricos.

Uma alternativa de materiais magnéticos moles utilizada para alta frequência são as ferrites moles como as ferrites de Mn-Zn e Ni-Zn. Esses materiais apresentam alta resistividade e, portanto, não possuem grandes problemas em aplicações de alta frequência como os aços elétricos. Por outro lado, as ferrites apresentam baixa densidade de fluxo magnético, o que exigiria, para muitas aplicações, um núcleo ferromagnético demasiadamente grande para compensar o baixo nível de indução (SHOKROLLAHI; JANGHORBAN, 2007a).

Por outro lado, os compósitos magnéticos moles possuem uma resistividade consideravelmente maior que a dos aços elétricos e componentes sinterizados, criando a possibilidade de utilização em uma grande faixa de frequências e com uma densidade de fluxo maior que a das ferrites moles (DE WULF et al., 2002; GIMÉNEZ et al., 2006; SHOKROLLAHI; JANGHORBAN, 2007a; SLUSAREK et al., 2013). Além disso, esses compósitos apresentam um carregamento de fluxo magnético isotrópico, possibilitando uma gama de formatos para o projetista muito maior do que a oferecida por chapas de aço elétrico, o que pode conduzir à miniaturização e a economia de outros materiais que interagem com os componentes ferromagnéticos como os fios de cobre e ímãs permanentes em motores elétricos (DE WULF et al., 2002; SHOKROLLAHI; JANGHORBAN, 2007a). Por fim, é ainda válido dizer que por se aproveitar das técnicas de produção da metalurgia do pó, as peças fabricadas com esses materiais compósitos na forma de pó apresentam um baixíssimo desperdício, uma vez que as peças sejam produzidas diretamente na sua geometria final ou com necessidade de pequenas alterações de geometria (BOEHM; HAHN, 2012; CREMONEZI; LOPES, 2009; DE WULF et al., 2002).

A Figura 7 apresenta as zonas de aplicação em termos de frequência de magnetização e densidade de fluxo magnético para os materiais magnéticos moles apresentados anteriormente.

Figura 7 - Áreas de aplicação para ferrites, chapas de aço elétrico e compósitos magnéticos moles.



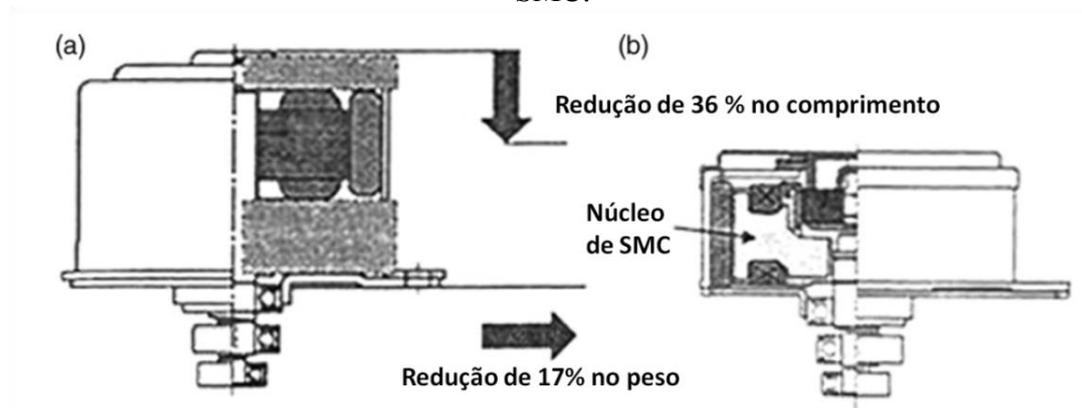
Fonte: Traduzido de Shokrollahi e Janghorban, 2007 (SHOKROLLAHI; JANGHORBAN, 2007a).

3.5 COMPÓSITOS MAGNÉTICOS MOLES

Embora a ideia de utilizar pó de ferro combinado com resina seja datada de mais 100 anos atrás, apenas recentemente os compósitos magnéticos moles vieram a substituir os aços elétricos em algumas aplicações (ANDERSSON, 2009; BARBOZA, 2009; BOEHM; HAHN, 2012; CASTRO; RODRIGUES; LANDGRAF, 2004; LIEW et al., 2007; MAGNUSSEN et al., 2004; PENNANDER; JACK, 2003; SHOKROLLAHI; JANGHORBAN, 2007a). Muito em parte devido ao fato de que o custo por quilograma desse material é superior ao das chapas de aço elétrico. Mas também porque a simples substituição das chapas pelos compósitos magnéticos moles utilizando um mesmo projeto de máquina leva à redução da eficiência da mesma. Isso reforça a necessidade e a possibilidade do projetista utilizar o fluxo magnético em três dimensões para tornar esses materiais comercialmente competitivos (PERSSON; NORD; JACK, 2003).

Um exemplo da aplicação comercial de SMCs, mostrado na Figura 8, é o motor-BDC para sistemas de freio ABS produzido pela Asian Seiki Co. Ltd. no Japão onde foi alcançada uma redução de 36% do comprimento e de 17% do peso do componente através do remodelamento do motor que usava aço elétrico tradicional para um motor otimizado utilizando material SMC (SHOKROLLAHI; JANGHORBAN, 2007a).

Figura 8 - Motor ABS comercial: (a) com aço elétrico laminado e (b) novo modelo com SMC.

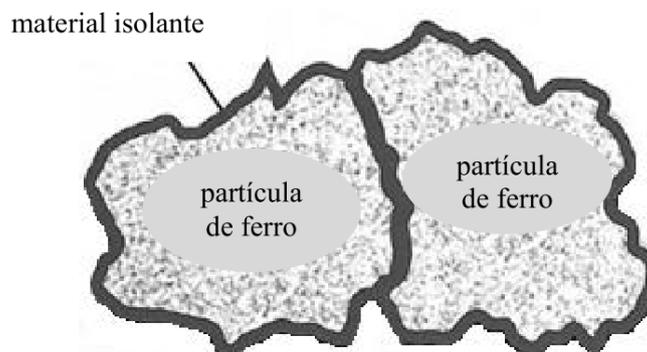


Fonte: Shokrollahi e Janghorban, 2007 (SHOKROLLAHI; JANGHORBAN, 2007a).

De uma maneira geral, os compósitos magnéticos moles são compostos por partículas de ferro puro ou ligas ferrosas microencapsuladas por um isolante e unidas por uma matriz, tal como representado na Figura 9. Os isolantes podem ser orgânicos (epóxi, acrílico, poliéster, híbridos de epóxi-poliéster, poliuretano) ou inorgânicos (fosfatos,

óxidos, sulfatos), e sua função principal é isolar eletricamente as partículas ferromagnéticas, aumentando assim a resistividade do material e consequentemente diminuindo as perdas por correntes parasitas (SHOKROLLAHI; JANGHORBAN, 2007a).

Figura 9 - Representação esquemática dos constituintes de um compósito magnético mole.



Fonte: Adaptado por Barboza, 2009 (BARBOZA, 2009).

A produção de peças utilizando esses materiais tradicionalmente segue a rota da metalurgia do pó. Sendo assim, o processo inicia com a obtenção do pó de ferro ou liga ferrosa, que pode ser recoberto com um isolante orgânico ou inorgânico. A partir daí, dá-se início à compactação uniaxial do pó em uma matriz que dará a forma ao componente e aumentará sua densidade, passando então por um posterior tratamento térmico para alívio de tensões induzidas pela compactação e promover o aumento da resistência mecânica. O aumento da resistência mecânica desses componentes pode se dar por maneiras distintas: cura de uma matriz polimérica (BARBOZA, 2009; RODRIGUES, 2009), sinterização da fase inorgânica (DAROS, 2016; RAMOS FILHO, 2016; TONTINI, 2017) ou ainda através da oxidação parcial das partículas de ferro (EVANGELISTA et al., 2016; GILBERT et al., 2004; GIMÉNEZ et al., 2006; OIKONOMOU et al., 2014).

Naturalmente, as propriedades do componente produzido dependerão fortemente dos parâmetros de processamento utilizados em sua produção. De forma resumida, as dependências de cada propriedade em relação a composição e ao processo de fabricação são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Efeitos da composição e processamento sobre propriedades dos SMCs.

	I	II	III	IV	V
Permeabilidade	↑	↓	↓	↑	↑
Máxima densidade de fluxo	↑	↓	↓	↑	↑
Coercividade	↑	—	—	↑	↓
Resistividade	↓	↑	↑	—	↓
Condutividade térmica	↑	↓	↓	↑	↑
Resistência mecânica	↓	↓	↑	↑↓*	↑**

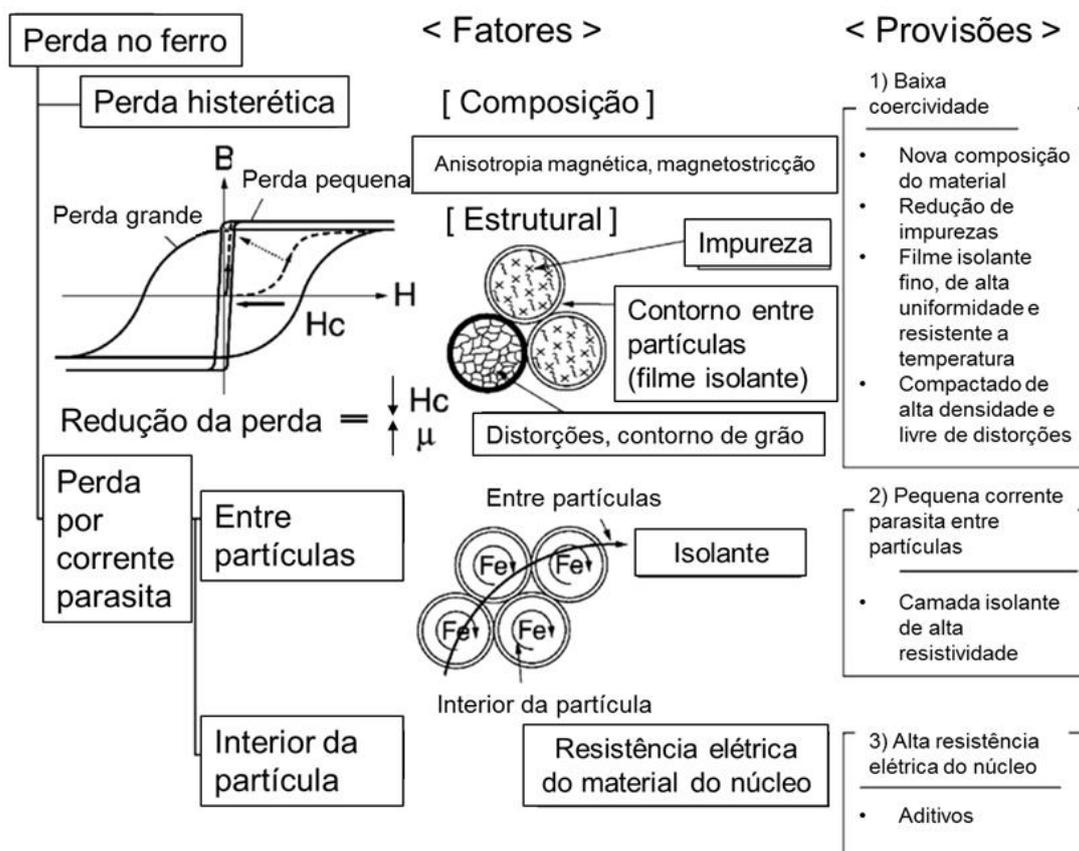
(I) Aumento do tamanho de partícula; (II) Adição de lubrificante; (III) Adição de ligante; (IV) Aumento da pressão de compactação; (V) Tratamento térmico

* Em um material contendo ligante a resistência mecânica aumenta com o aumento da compactação, enquanto o comportamento contrário ocorre em um material sem ligante.

** Em um material com resina, a resistência mecânica aumenta até temperaturas próximas de 200 °C devido a uma melhor distribuição da resina. Acima dessa temperatura a resina deteriora e a resistência decai. Em material sem resina tem-se um aumento monótono da resistência com o aumento da temperatura.

Fonte: Traduzido de Skarrie, 2001 (SKARRIE, 2001).

Figura 10 - Estratégias para redução das perdas totais em compósitos magnéticos moles.



Fonte: Traduzido de Shokrollahi e Janghorban, 2007 (SHOKROLLAHI; JANGHORBAN, 2007a).

Através do entendimento da influência das variáveis apresentadas nas colunas da Tabela 1 sobre as propriedades finais do material compósito magnético mole, algumas

estratégias foram traçadas por diversos pesquisadores para diminuir as perdas no ferro. O esquema da Figura 10 reúne algumas das provisões realizadas por alguns pesquisadores com o intuito de melhorar a eficiência dos componentes produzidos a base de SMCs, sumarizadas por Shokrollahi e Janghorban (SHOKROLLAHI; JANGHORBAN, 2007a), uma vez que são identificados os fatores causadores das perdas. Dessa forma, para diminuição das perdas histeréticas é recomendado o uso de materiais com baixa anisotropia magnética e magnetostricção, com alto grau de pureza, um filme isolante fino e a produção de componentes com alta densidade, porém com o mínimo de tensões residuais possível. Enquanto que para diminuição das perdas por corrente parasita, além das perdas excedentes que também estão ligadas à resistividade elétrica do material segundo Kollár (KOLLÁR et al., 2013), indica-se o uso de uma camada isolante na superfície das partículas com alta resistividade elétrica e em alguns casos, em alta frequência, até uma resistividade elétrica maior do material do núcleo das partículas.

3.6 COMPÓSITOS MAGNÉTICOS MOLES ISOLADOS POR FASE VÍTREA

Durante o processamento de materiais compósitos magnéticos moles é comum se deparar com a problemática da quebra do revestimento isolante durante a etapa de compactação, conforme citado na literatura tanto para revestimentos inorgânicos (KOLLÁR et al., 2013) quanto para revestimentos orgânicos (TAGHVAEI et al., 2010). Como forma de contornar esse problema, alguns pesquisadores desenvolveram compósitos magnéticos moles com revestimento contendo uma fase com temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura de tratamento térmico, o que potencialmente levaria à capacidade de auto regeneração do filme isolante, que fora parcialmente quebrado pela compactação. Essa auto regeneração do filme ocorre durante o tratamento térmico, potencialmente recuperando a resistividade elétrica e aumentando a resistência mecânica do compósito magnético mole (DING et al., 2015; LIYA et al., 2016).

No trabalho desenvolvido por Liya *et al.* (LIYA et al., 2016) o recobrimento de partículas de FeSi e FeSiAl foi realizado em duas etapas: 1) mistura das partículas ferromagnéticas com etanol, silanos e água deionizada, que após a síntese em meio aquoso com temperaturas da ordem de 40-100 °C e separação magnética do meio líquido, dá origem às partículas de FeSi e FeSiAl recobertas por SiO₂. 2) Formada a primeira camada de SiO₂, os autores acrescentaram uma segunda camada a partir de ácido bórico (H₃BO₃), que quando calcinado dá origem ao óxido de boro (B₂O₃). Segundo os autores

da patente (CN 103177838 B), a sinergia entre essas duas camadas, SiO₂ e B₂O₃, permite atingir o aclamado efeito de auto regeneração do filme isolante, parcialmente rompido na compactação, durante o tratamento térmico. Com isso, os autores dizem ser capazes de manter alta resistividade elétrica e excelentes propriedades magnéticas do SMC produzido.

De forma semelhante, o trabalho desenvolvido por Ding *et al.* (DING et al., 2015) resultou em um revestimento bicamada em seus SMCs, em que a primeira camada fora adicionado via sol-gel formando um filme fino de SiO₂ sobre as partículas, de diferentes granulometrias, de ferro puro. A segunda camada adicionada compreende o silicato SiO₂-Na₂O-CaO, que durante o tratamento térmico em 700 °C se encontra viscoso podendo eliminar poros e trincas e melhorando a resistência mecânica do SMC produzido. Além disso, o trabalho de Ding *et al.* aponta que a fração volumétrica de ferro e o tamanho médio das partículas no compósito impactam fortemente na resistividade elétrica, na indução de saturação, na remanência, na coercividade, na permeabilidade e nas perdas do compósito magnético mole.

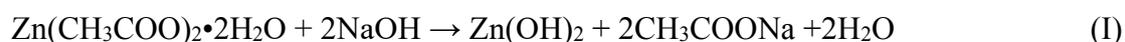
O trabalho desenvolvido por Ramos Filho (RAMOS FILHO, 2016) utiliza SMCs com base em ferro puro revestido por ácido bórico (H₃BO₃), precursor da fase vítrea B₂O₃, tratados em temperaturas entre 700 °C e 900 °C. A análise realizada leva a entender que a fase vítrea apresenta baixa molhabilidade em relação às partículas de ferro, tendendo a segregação e conseqüente diminuição da resistividade elétrica do SMC. Isso faz com que o compósito baseado puramente em H₃BO₃ tenha que se limitar a uma temperatura de tratamento térmico mais baixa para garantir a integridade do revestimento isolante e boas propriedades magnéticas.

Já no trabalho desenvolvido por Tontini (TONTINI, 2017), tem-se um SMC formado por partículas de ferro puro revestidos por silicato de sódio contendo nanopartículas de óxido de titânio e de óxido de alumínio dispersas na matriz vítrea de silicato. Os resultados alcançados por Tontini demonstraram grande efeito benéfico da presença das nanopartículas cerâmicas na manutenção da integridade do filme isolante durante o tratamento térmico. Segundo o autor, isso se deve ao fato de que essas nanopartículas servem como massas térmicas, aumentando a energia necessária para o revestimento atingir a temperatura de transição vítrea, e também pelo fato dessas nanopartículas distribuídas no interior da fase vítrea aumentarem a viscosidade do revestimento após essa transição ser atingida.

3.7 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO

Existe um grande número de técnicas para produção de nanopartículas cerâmicas conhecidas na literatura, dentre elas pode-se citar as vias: evaporação física, hidrotérmica, deposição química por vapor com alimentação cíclica, evaporação térmica, deposição química metálica orgânica por vapor, pirólise de pulverização, deposição assistida por feixe de íons, ablação a laser, deposição por evaporação catódica, crescimento assistido por máscara, método de solução, etc. (WAHAB; KIM; SHIN, 2009). Além dessas técnicas, o método conhecido por sol-gel se mostra como um método extremamente simples e pouco oneroso, além de contar com a possibilidade de se controlar facilmente tamanho e morfologia das nanopartículas através de monitoramento sistemático dos parâmetros de reação (HASNIDAWANI et al., 2016; OSMAN; MUSTAFA, 2015).

Dentre os trabalhos de síntese de nanopartículas óxidas, as nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) recebem grande atenção por ser um óxido considerado ambientalmente amigável e de interesse em diversas aplicações. Seu uso inclui desde aplicações industriais, como semicondutor, a usos na área médica graças aos ajustes de suas propriedades, as quais são fortemente dependentes de sua morfologia (OSMAN; MUSTAFA, 2015). De acordo com Osman e Mustafa (OSMAN; MUSTAFA, 2015), o processo de crescimento de nanopartículas de ZnO pode ser descrito pela sequência de reações:

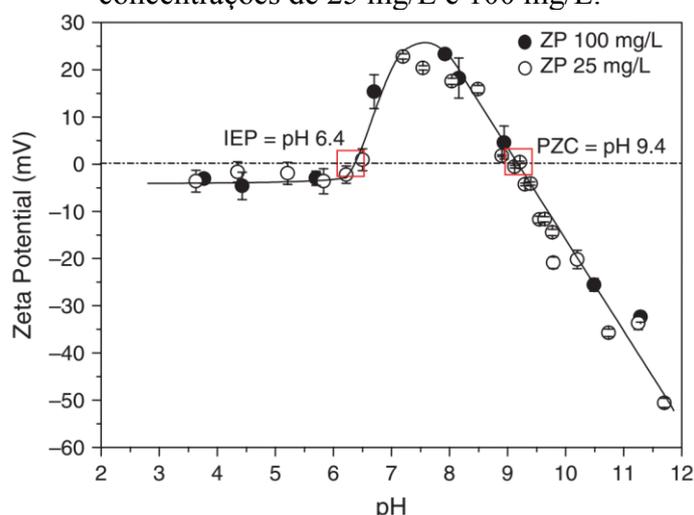


O mecanismo de formação de nanoestruturas de ZnO é um processo complexo, mas pode ser dividido em duas fases principais: a geração de um núcleo de ZnO e o subsequente crescimento do cristal de ZnO, onde os complexos $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{-2}$ servem como unidade básica de crescimento para a formação das nanoestruturas de ZnO. O acetato de zinco di-hidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) pode se converter em um coloide de hidróxido de zinco ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) em meio básico, como mostrado na reação I. Durante o processo, parte do coloide se dissolve em Zn^{2+} e OH^- de acordo com a reação II. Quando a

concentração de Zn^{2+} e OH^- atinge o grau de supersaturação do ZnO, núcleos de óxido de zinco são formado de acordo com as reações III e IV (OSMAN; MUSTAFA, 2015).

Esses processos de produção de nanopartículas de óxido de zinco em meio aquoso também sofrem grande influência do pH do meio, modificando tamanho e morfologia das nanoestruturas formadas, indo de placas à formação de nanoflores (WAHAB et al., 2009; WAHAB; KIM; SHIN, 2009). Essas modificações estão ligadas com as cargas elétricas na superfície dos núcleos formados, cargas essas que variam conforme o pH do meio e que podem ser mensuradas através da medida de potencial Zeta. Como indicativo geral, tem-se que suspensões em um determinado pH com potencial Zeta com módulo maior que 30 mV, tendem a ter repulsão eletrostática entre as partículas, permitindo atingir estabilidade da suspensão. A Figura 11 apresenta medidas experimentais de potencial Zeta para nanopartículas de óxido de zinco em duas concentrações diferentes em uma suspensão aquosa.

Figura 11 – Curva de potencial zeta para nanopartículas de óxido de zinco em água nas concentrações de 25 mg/L e 100 mg/L.



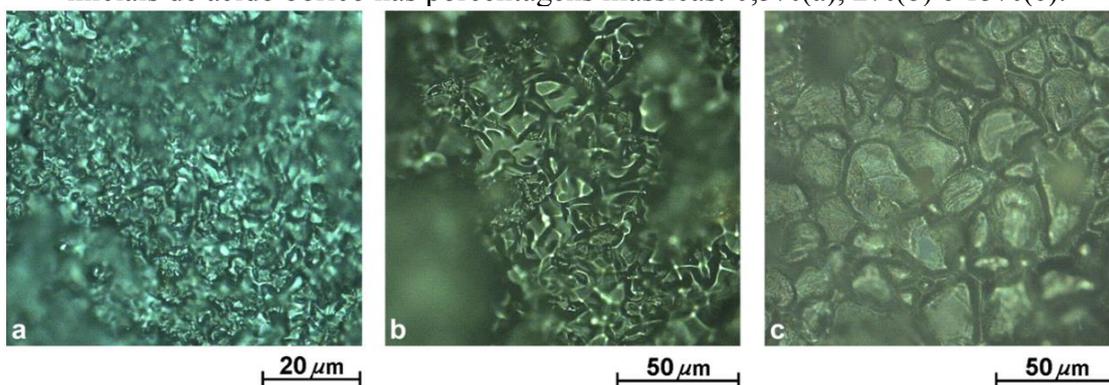
Fonte: Omar, Abdul e Serge, 2014 (OMAR; ABDUL; SERGE, 2014)

Em suspensões envolvendo uma mistura binária de partículas com cargas opostas na superfície, pode ocorrer uma atração entre essas partículas, fenômeno de interesse em algumas aplicações industriais como a produção de papel (LIN et al., 2006). Dadas as cargas positivas apresentada pelas nanopartículas de óxido de zinco, em pH entre 7 e 9 conforme Figura 11, e as cargas negativas que se acumulam na superfície de partículas metálicas nesses valores de pH (STEUER; KRASSTEV; LEMBERT, 2014), pode-se promover heteroagregação entre essas partículas, sendo uma forma eficiente para recobrir

a partícula metálica com óxido de zinco. Esse método foi utilizado pela universidade chinesa Lanzhou descrito na patente CN106493354 em que é promovido o recobrimento de nanopartículas de níquel com nanopartículas de óxido de zinco (ZIQI, 2017).

É ainda válido mencionar que o óxido de zinco tem uma excelente afinidade química com o óxido de boro (B_2O_3), sendo este último utilizado como agente fluxante para permitir uma maior densificação na sinterização de óxido de zinco (KUSHNIRENKO; MARKEVICH; RUSAVSKY, 2010). A Figura 12 apresenta a superfície sinterizada de partículas de ZnO misturadas com diferentes quantidades de ácido bórico, este último usado como fonte de óxido de boro.

Figura 12 - Imagens da superfície sinterizada de ZnO com diferentes quantidades iniciais de ácido bórico nas porcentagens mássicas: 0,5%(a), 2%(b) e 15%(c).



Fonte: Kushnirenko, Markevich e Rusavsky, 2010 (KUSHNIRENKO; MARKEVICH; RUSAVSKY, 2010)

Além da boa molhabilidade, esses óxidos podem se combinar na forma de boratos de zinco, os quais são formados com uma cinética bastante lenta e resultam em materiais com altíssimos valores de resistividade elétrica, tais como ZnB_4O_7 , predominantemente encontrado até 800 °C e com resistividade elétrica igual a $2,5 \cdot 10^7 \Omega \cdot m$, e $Zn_4O(B_6O_{12})$, encontrado como fase majoritária acima de 900 °C e que possui resistividade elétrica igual a $1,2 \cdot 10^8 \Omega \cdot m$ (CHANG; YAN; YANG, 2006; KIPCAK et al., 2013, 2016; WHITAKER, 1972).

A excelente molhabilidade entre esses compostos (ZnO e H_3BO_3) e a alta resistividade elétrica dos mesmos, combinados em uma única fase ou não, fazem com que sejam excelentes candidatos para cumprir o papel de isolante entre as partículas ferromagnéticas em um compósito magnético mole.

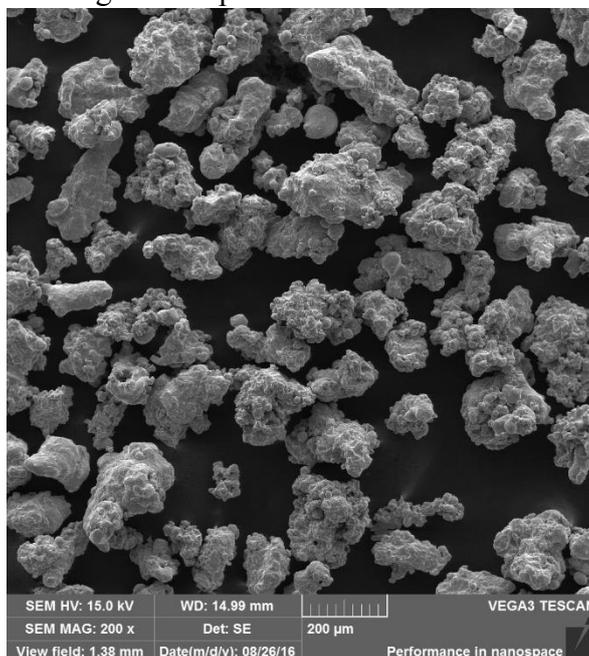
4 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta seção são descritos os métodos de produção e caracterização dos materiais desenvolvidos neste trabalho.

4.1 PÓ DE FERRO BASE

Como partícula ferromagnética base para produção do compósito magnético mole a ser produzido foi utilizado o pó de ferro ABC 100.30 (HÖGANÄS AB), que possui um tamanho de partícula médio de 180 μm e uma morfologia irregular devido ao processo de atomização à água utilizado em sua produção tal qual apresentado na Figura 13.

Figura 13 - Micrografia do pó de ferro ABC 100.30 como recebido.



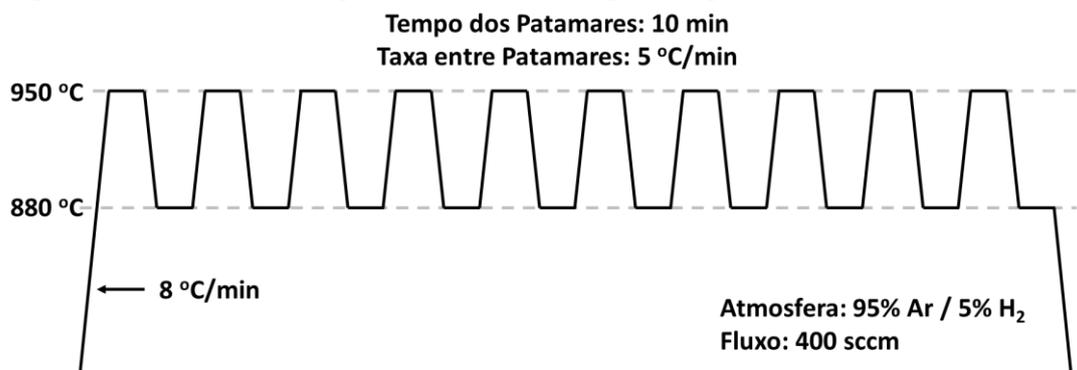
Fonte: Autoria própria.

Como forma de aumentar a plasticidade do pó e diminuir o número de contornos de grão no interior da partícula, um processo de crescimento de grão desenvolvido no Laboratório de Materiais da UFSC (LabMat) aplicado primeiramente no trabalho de Tontini (TONTINI, 2017) para o pó de ferro AT 500 (HÖGANÄS AB) fora também aplicado ao pó ABC 100.30 utilizado neste trabalho.

O processo de crescimento de grão utilizado ocorre de forma semelhante ao descrito por Tontini (TONTINI, 2017), à exceção dos parâmetros de plasma, uma vez que

o processo utilizado neste trabalho fora realizado em forno resistivo tubular. O tratamento é composto do ciclo térmico apresentado na Figura 14, o qual varia entre patamares de temperatura em 880 °C e 950 °C. Esta variação de temperatura transita o ferro entre as fases alfa (< 912 °C) e gama (> 912 °C) acelerando o processo de crescimento de grão das partículas (TONTINI, 2017).

Figura 14 - Ciclo térmico para crescimento de grão de pó de ferro em forno tubular.



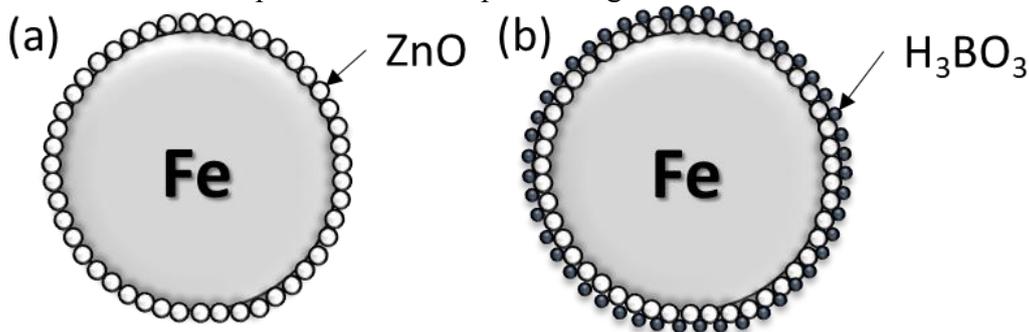
Fonte: Autoria própria.

4.2 RECOBRIMENTO DAS PARTÍCULAS DE FERRO

Realizado o tratamento no pó de ferro base conforme definido na Seção 4.1, passa-se a realizar os revestimentos das partículas de ferro a fim de se obter o pó que dará origem ao compósito magnético mole após compactação e tratamento térmico das amostras. O processo de recobrimento realizado nesse trabalho se dá em duas etapas, ilustradas fora de escala na Figura 15, que tratam do:

- Recobrimento das partículas de ferro com nanopartículas de óxido de zinco (ZnO);
- Recobrimento das partículas de ferro contendo ZnO com ácido bórico (H₃BO₃).

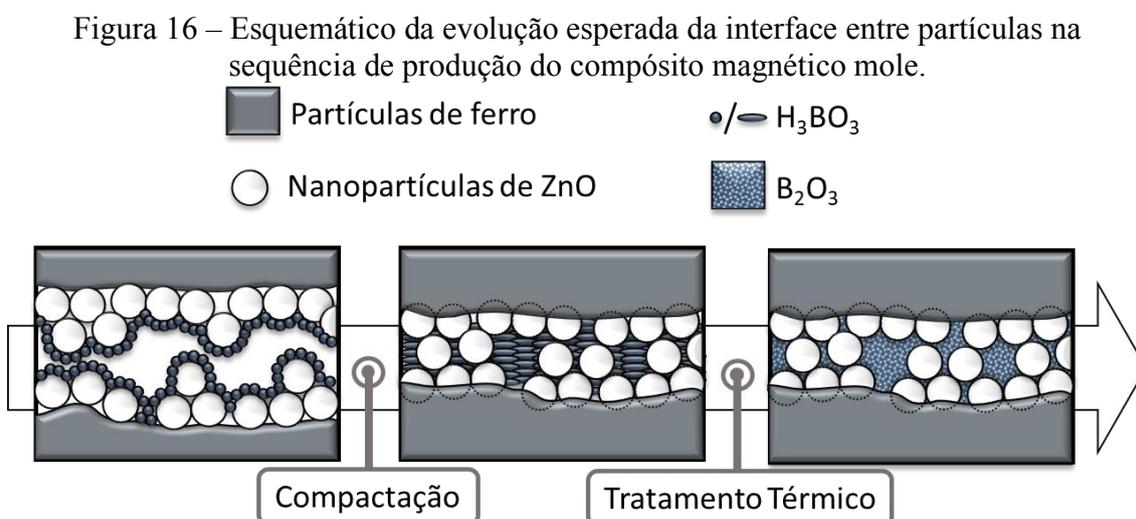
Figura 15 - Etapas de recobrimento das partículas de ferro para formação do pó precursor do compósito magnético mole.



Fonte: Autoria própria.

Tendo em mente a disposição dos recobrimentos, se supõe que as nanopartículas de óxido de zinco irão incrustar na superfície das partículas de ferro durante a etapa de compactação dada a diferença de dureza entre os dois materiais. Dessa forma, após a compactação as nanopartículas de óxido de zinco estarão ainda mais aderidas às partículas de ferro por estarem incrustadas em sua superfície. Além disso, durante a compactação, o ácido bórico adicionado irá cisalhar e atuar como lubrificante (DAMERA; PASAM, 2008).

Seguindo a rota usual de processamento, a amostra é levada ao forno, após a compactação, para realização de um tratamento térmico para alívio de tensões das partículas de ferro. Durante esse tratamento, o ácido bórico irá se decompor liberando vapor d'água e se tornará óxido de boro (B_2O_3), que possui temperatura de transição vítrea igual a 580 K (307 °C) (BOTTA et al., 2008). Dado o excelente molhamento do óxido de boro em relação ao óxido de zinco como explorado por diversos autores (KUSHNIRENKO; MARKEVICH; RUSAVSKY, 2010; UTSUMI; MURAKAMI; ISHII, 1981), é esperado que à medida em que é dado tempo para que o óxido de boro molhe as nanopartículas de ZnO incrustadas no ferro, tenha-se também o isolamento entre as próprias partículas de ferro. De fato, a expectativa é que as nanopartículas atuem como modificadoras da superfície da partícula de ferro para melhorar o molhamento da fase vítrea (B_2O_3) em relação ao ferro. O esquemático da Figura 16 ilustra essas suposições na interface entre duas partículas do pó produzido, passando entre o simples contato entre as partículas, compactação e por fim tratamento térmico que formará o SMC final.



Fonte: Autoria própria.

Nas subseções apresentadas na sequência, encontra-se o procedimento adotado para adição de cada uma das duas camadas de revestimento do pó precursor do compósito magnético mole final.

4.2.1 Primeiro recobrimento: óxido de zinco nanoparticulado

A primeira etapa de recobrimento das partículas de ferro foi realizada de acordo com o protocolo a seguir.

1. Preparação da solução A contendo 0,160 g de hidróxido de sódio (NaOH) em 50 ml de água deionizada.
2. Preparação da solução B contendo 0,439 g de acetato de zinco di-hidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em 50 ml de água deionizada.
3. Adição à solução A de 40 g de pó de ferro ABC 100.30 previamente tratado termicamente para crescimento de grão.
4. Agitação da solução A contendo o pó de ferro em agitador mecânico de pás por 1 minuto com velocidade de rotação aproximada de 600 rpm.
5. Aumento da rotação para cerca de 1000 rpm e adição da solução B na solução A contendo o pó de ferro.
6. Manutenção da agitação em 1000 rpm por 1 minuto e então redução da agitação para 600 rpm.
7. Lavagem do pó com etanol 92,8% para remoção do acetato de sódio (CH_3COONa) em solução. Durante o descarte do excesso de solução, o pó de ferro, agora revestido, é mantido no béquer com o auxílio de um ímã.
8. Após a lavagem, as partículas revestidas passam por uma etapa de filtração assistida por vácuo, visando facilitar a etapa de secagem posterior.
9. O pó passa por uma etapa de secagem em uma estufa à vácuo, mantida em 80 °C por 30 minutos.

Durante o passo 6, é dado tempo para que as nanopartículas de hidróxido de zinco formadas sejam atraídas e mantenham-se aderidas à superfície das partículas de ferro pela diferença de carga na superfície desses materiais particulados, tal como exposto na Seção 3.7 da revisão bibliográfica desse trabalho. De fato, esse tempo de mistura foi tomado como principal fator de controle sobre a quantidade de óxido de zinco depositada na superfície do pó de ferro.

Para efeito de caracterização, esse procedimento foi também realizado sem a adição de pó de ferro para identificação da fase formada após as operações de lavagem e secagem, evidenciando também a pureza do produto formado. Para tanto, foi utilizado uma centrífuga para decantar os precipitados após lavagem. Após a secagem, o material seco foi moído manualmente usando pistilo e almofariz e levado para análise de difração de raios X (DRX) para identificação do composto formado. Adicionalmente, esse procedimento sem adição de pó de ferro também foi realizado para medição do potencial zeta das nanopartículas produzidas em conjunto com a medição de seu diâmetro hidrodinâmico logo após a síntese.

Por fim, foram também observados, através de microscopia eletrônica de varredura, o tamanho e forma dessas nanopartículas com diferentes tempos de mistura a fim de identificar evoluções dessas características ao longo dos tempos utilizados para a produção dos compósitos.

4.2.2 Segundo recobrimento: ácido bórico

Após o primeiro recobrimento com ZnO nanoparticulado, uma determinada quantidade de ácido bórico em relação a massa do pó a ser revestido é tomada para realizar a segunda etapa de recobrimento. Para tanto, o processo é dado pelo protocolo:

1. Dissolução, sob agitação magnética, do ácido bórico reservado (0,1% ou 0,2% em relação à massa do pó de ferro contendo ZnO) em 10 ml de álcool isopropílico aquecido a 65 °C com um tempo de homogeneização de 10 minutos.
2. Disposição da solução de ácido bórico em uma placa de Petri grande o suficiente para formar uma fina película da solução. Na sequência espalha-se o pó de ferro sobre a solução evitando a formação de aglomerados.
3. Agitação leve de forma manual da placa de Petri até secagem completa do pó.

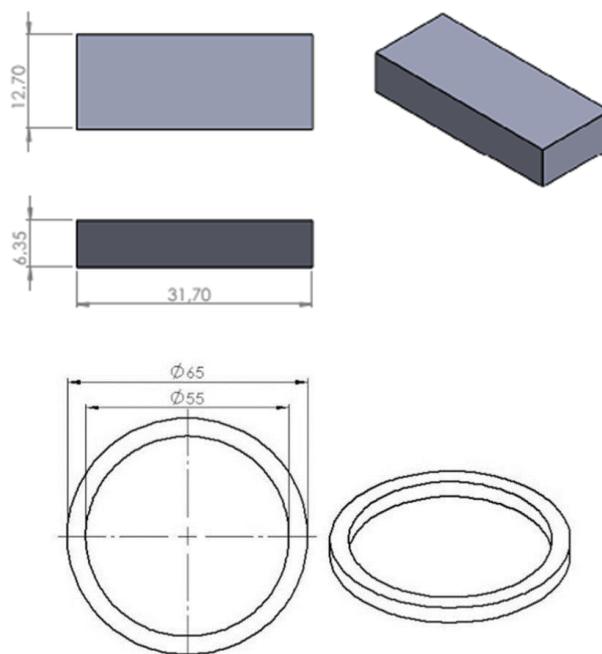
Tal procedimento foi adaptado a partir da patente US20100224822 B2 da empresa Quebec Metal Powders Ltd. que trata da produção de SMCs com borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ou ácido bórico (VACHON; GELINAS, 2014), e do protocolo adotado por Ramos Filho (RAMOS FILHO, 2016).

4.3 CONFORMAÇÃO E TRATAMENTO TÉRMICO

Com o pó de ferro devidamente preparado e recoberto pelas camadas de ZnO e H_3BO_3 , é possível então partir para a produção de amostras para posterior caracterização das propriedades elétricas, magnéticas e mecânicas. Para tanto, é necessário realizar a conformação do pó e subsequente tratamento térmico para alívio de tensões e aumento de resistência mecânica. Para tanto, o procedimento adotado é dado por:

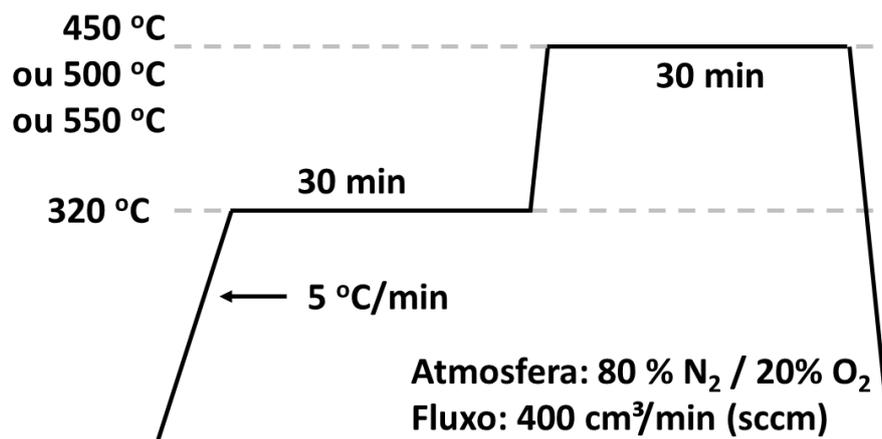
1. Mistura do pó SMC com 0,3% em massa de lubrificante Kenolube.
2. Compactação uniaxial com duplo efeito a frio utilizando 800 MPa de pressão de compactação para produzir amostras toroidais de seção quadrada para medidas das propriedades elétricas e magnéticas, e em formato de barra para medição da resistência mecânica. As dimensões das amostras estão apresentadas na Figura 17.
3. Tratamento térmico em forno tubular resistivo com atmosfera de ar sintético (80% N_2 / 20% O_2) contando com dois patamares: um em 320 °C para extração do lubrificante e outro em 450, 500 ou 550 °C para alívio de tensões. O ciclo térmico utilizado está representado na Figura 18.

Figura 17 - Dimensões em mm das amostras em formato de barra e de toróide compactadas para medição da resistência mecânica, da resistividade elétrica e das propriedades magnéticas.



Fonte: Autoria própria.

Figura 18 - Ciclo térmico para alívio de tensões das amostras compactadas.



Fonte: Autoria própria.

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Nessa seção são detalhados os equipamentos e técnicas utilizadas para caracterização do material produzido nesse trabalho.

4.4.1 Microscopia óptica

As imagens de microscopia óptica, utilizada para avaliação do tamanho de grão das partículas de ferro antes e depois do tratamento térmico, descrito na seção 4.1, foram obtidas utilizando um microscópio Leica DM4000 M LED após preparação metalográfica e ataque das amostras com uma solução de nital 2%.

4.4.2 Distribuição granulométrica

Ainda como parte da caracterização do pó de ferro nas condições pré e pós-tratamento de crescimento de grão, foram analisadas as distribuições granulométricas usando um analisador de tamanho de partículas por difração a laser Cilas PSA1190 em análise via úmida.

4.4.3 Propriedades tecnológicas do pó

As propriedades tecnológicas do pó caracterizadas tanto para o pó de ferro, antes e após crescimento de grão, quanto para os pós já revestidos foram escoabilidade e densidade aparente dada a importância desses parâmetros para aplicação industrial de materiais particulados. Todos os pós analisados foram previamente misturados com lubrificante de compactação Kenolube em uma proporção de 0,3% em peso.

Para realizar a medida de escoabilidade, pesou-se 35 g do respectivo pó a ser analisado e este foi depositado dentro do funil de Hall com o orifício de saída, diâmetro de 2,5 mm, bloqueado com o dedo. Após liberação da saída, acionou-se o cronômetro para verificar o tempo necessário para que todo o pó caísse no cacinho coletor, com o resultado sendo medido em segundos. Foram tomadas cinco medidas por amostra e estas foram baseadas na norma MPIF (Metal Powder Industries Federation) Standard 03, exceto em relação à massa de pó recomendada pela norma (50 g).

Para realizar a medida da densidade aparente, posiciona-se um cacinho de volume conhecido embaixo do funil de Hall, completa-se o funil com o respectivo pó e deixa-se o pó cair até que o cacinho transborde. Remove-se o excesso do pó acima do cacinho sem causar vibração e pesa-se a massa total do cacinho preenchido com o pó. Dada a razão entre a massa medida e o volume conhecido do cacinho, define-se a densidade aparente do pó, a qual é tomada cinco vezes por amostra com medidas baseadas na norma MPIF Standard 04.

4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram feitas com o equipamento da marca TESCAN, modelo VEGA3 LMU de 30 kV, equipado com sonda de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX).

A técnica de EDX foi empregada principalmente para observação do pó de ferro após a primeira etapa de recobrimento (ZnO) para investigação da homogeneidade e espessura da camada formada na superfície das partículas de ferro. Embora deva-se ter em mente que a quantificação via EDX não se traduz diretamente em uma massa de zinco aderida ao ferro devido às particularidades da técnica, a medição realizada foi utilizada a fim de se obter uma medida indireta da quantidade de óxido de zinco na superfície do pó de ferro através da medição com os parâmetros fixados:

- Distância de trabalho: 15 mm
- Tensão no filamento: 15 kV
- Intensidade do feixe: 15

Nas sínteses realizadas nesse trabalho, essas medições foram adotadas de forma comparativa a fim de entender o efeito do tempo de mistura sobre a quantidade de óxido de zinco depositada sobre as partículas de ferro.

4.4.5 Difração de raios X (DRX)

Análises de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro marca PANalytical modelo X'PERT MPD-PRO na geometria θ - θ , utilizando radiação de cobre com $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ e filtro de níquel no detector. O equipamento possui uma precisão de $0,001^\circ$ em 2θ . A caracterização dos picos do perfil de DRX foi realizada utilizando o software X'PERT HIGHSCORE PLUS.

4.4.6 Potencial zeta e diâmetro hidrodinâmico

Caracterizações a respeito do potencial zeta e diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas produzidas segundo a rota descrita na seção 4.2.1, porém sem adição das partículas de ferro, foram executadas em um Zetasizer Nano ZS da Malvern Instruments no Laboratório LINDEN-Metro. As amostras analisadas foram obtidas pela remoção de uma alíquota da suspensão-mãe, a qual tinha o pH controlado e sequencialmente aumentado pela adição de NaOH.

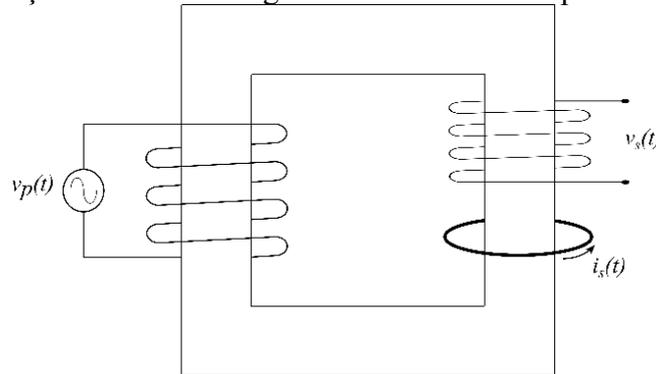
4.4.7 Resistividade elétrica

A resistividade elétrica dos materiais foi medida a partir das amostras toroidais através de um aparato experimental desenvolvido pelo Grupo de Concepção e Análise de Dispositivos Eletrônicos (GRUCAD-UFSC), como apresentado esquematicamente na Figura 19. A construção e avaliação desse aparato foram parte do trabalho de Silva (SILVA, 2017).

O equipamento consiste em um núcleo de material ferromagnético de alta permeabilidade envolvido por um enrolamento primário e um enrolamento secundário. Pode-se abrir o circuito magnético formado pelo núcleo para inserção da amostra toroidal

a ser analisada, que para o equacionamento físico desse sistema é tratada como uma espira curto-circuitada.

Figura 19 - Ilustração do circuito magnético confeccionado pelo GRUCAD - UFSC.



Fonte: Silva, 2017 (SILVA, 2017).

Uma tensão $v_p(t)$ é aplicada no enrolamento primário para a excitação do circuito magnético, gerando um fluxo magnético no núcleo. A variação temporal do fluxo que atravessa o toróide provoca uma corrente induzida $i_s(t)$ no mesmo. A tensão induzida na amostra é calculada a partir do valor da tensão medida $v_s(t)$ no enrolamento secundário, sendo que a tensão na amostra é dada pela tensão no enrolamento secundário dividido pelo número de espiras, desprezando a dispersão de fluxo fora do núcleo magnético de alta permeabilidade.

A resistência elétrica da amostra pode ser calculada, de forma confiável segundo análises de Silva, através do cálculo da potência média dissipada na amostra (Equação 13) devido à circulação de corrente elétrica, dada pela Equação 14.

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T v_{amostra}(t) \cdot i_{amostra}(t) dt \quad [\text{W}] \quad (13)$$

$$R = \frac{P}{I^2} \quad [\Omega] \quad (14)$$

Na Equação 13, P é a potência dissipada, T é um período da senóide, $v_{amostra}(t)$ é a tensão na amostra e $i_{amostra}(t)$ é a corrente lida na amostra através de um transdutor de corrente Tektronix A622. Na equação 14, tem-se que R é a resistência elétrica da amostra, P é a potência dissipada pela amostra e I é o valor da corrente eficaz na amostra.

A resistência elétrica R de um componente é uma característica que está relacionada com as suas dimensões e com a resistividade ρ_R do material que o compõe.

A relação entre resistência elétrica R e resistividade ρ_R do material é dada pela Equação 15, onde S_{anel} corresponde à seção transversal da amostra e l ao seu caminho magnético médio, r_e e r_i são respectivamente os raios externo e interno do toróide e h a sua altura.

$$\rho_R = \frac{RS_{anel}}{l} = \frac{R(r_e - r_i)h}{2\pi(r_e - r_i)/\ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right)} \quad [\Omega.m] \quad (15)$$

O procedimento de obtenção dos valores da resistência elétrica e subsequente cálculo da resistividade no material é feito através de um instrumento virtual programado em LabVIEW.

4.4.8 Permeabilidade e perdas magnéticas

As propriedades magnéticas de interesse (permeabilidade e perdas) para aplicação de materiais ferromagnéticos moles são extraídas do laço B-H, sendo que as perdas no material estão relacionadas com a área do laço e a permeabilidade é obtida da relação entre os valores máximo de indução e campo aplicado (B/H).

As propriedades magnéticas das amostras em formato toroidal foram obtidas através do método *ring core test*, utilizando uma bancada para medições de propriedades MPG200 da fabricante Brockhaus. Este método consiste em bobinar a amostra com dois enrolamentos sobrepostos de espiras de cobre, onde durante o ensaio é aplicada uma corrente elétrica no enrolamento primário (130 voltas) e medida uma tensão senoidal induzida no enrolamento secundário (500 voltas). Os enrolamentos de cobre na amostra foram confeccionados com o auxílio de uma bobinadeira toroidal.

Os ensaios foram realizados varrendo uma série de frequências (10, 50, 60, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 Hz), onde para cada frequência foram avaliadas as perdas e permeabilidade magnéticas nas induções máximas de 0,1 até 1,5T em passos de 0,1 T. É importante mencionar que durante os ensaios, a bancada realiza controle no bobinamento secundário para manter o sinal da tensão senoidal, com fator de forma de $1,110 \pm 1\%$, respeitando a recomendação da norma NBR 5161.

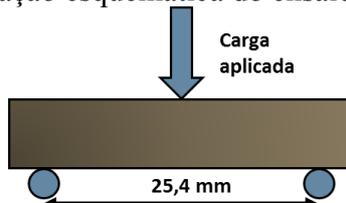
4.4.9 Resistência à ruptura em flexão 3 pontos

As amostras com formato de barra foram utilizadas para determinação da resistência mecânica na forma de um ensaio de flexão de 3 pontos. Para tanto foi utilizado uma máquina universal de ensaios mecânicos, MTS 810 – TestStar 2s, com uma célula de carga de 300 kgf. O ensaio foi realizado de acordo com a norma MPIF 41, com distância entre os roletes de apoio das amostras de 25,4 mm como apresentado na representação esquemática da Figura 20. A tensão de ruptura é calculada de acordo com a Equação 16:

$$\sigma_{3P} = \frac{3FL}{2bd^2} \quad [\text{MPa}] \quad (16)$$

Em que F é a carga aplicada em N, L é a distância entre os roletes, e b e d são respectivamente a largura e a espessura do corpo de prova de seção retangular em mm. Foram caracterizadas 3 réplicas de cada condição das amostras na fase de exploração.

Figura 20 - Representação esquemática do ensaio de flexão de 3 pontos.



Fonte: Autor.

4.4.10 Termogravimetria

Foram realizadas análises termogravimétricas de amostras de pó de ferro recobertas com ambos H_3BO_3 e ZnO , somente com H_3BO_3 , somente com ZnO , além do pó ABC 100.30 sem revestimento em uma atmosfera oxidante usando um STA449 F3 da Netzsch. O ciclo térmico utilizado inclui um aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ partindo de $50\text{ }^\circ\text{C}$ até $500\text{ }^\circ\text{C}$ seguido de uma isoterma de 30 minutos na temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$. Essa análise objetiva o entendimento do comportamento do revestimento durante o tratamento térmico, especialmente em relação ao mecanismo responsável pela resistência mecânica das amostras produzidas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados apresentados nesse trabalho são focados principalmente no compósito magnético mole desenvolvido e suas propriedades magnéticas. Porém, dada a importância das características do pó de ferro e do processo de recobrimento sobre o comportamento do material compósito, esses foram também caracterizados a fim de suportar as discussões realizadas a respeito das propriedades observadas nos compósitos.

Dessa maneira, as subseções seguintes apresentam os resultados de caracterização realizados sobre o pó de ferro, sobre as nanopartículas de óxido de zinco, sobre os compósitos magnéticos moles e por fim os resultados referentes ao modelamento matemático visando à otimização dos compósitos desenvolvidos.

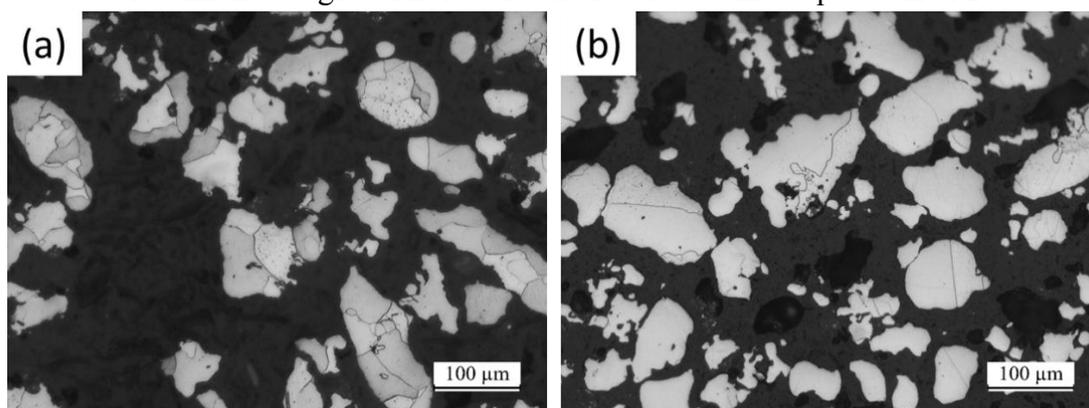
5.1 PÓ DE FERRO

O pó de ferro utilizado nesse trabalho, ABC 100.30, foi submetido a um tratamento térmico de crescimento de grão conforme descrito na seção 4.1. Tal tratamento tem dois principais objetivos: (i) aumentar a plasticidade do pó, permitindo aumento da densidade do compactado; e (ii) reduzir número de contornos de grão no interior da partícula, reduzindo assim o número de barreiras para movimentação das paredes de domínio. Alcançar esses dois objetivos possibilitariam atingir um aumento da permeabilidade magnética e uma redução da parcela de perdas por histerese. No entanto, esse mesmo tratamento deve minimizar a sinterização entre as partículas de ferro, visto que esse efeito indesejável dificulta a produção de um recobrimento uniforme das partículas.

A Figura 21 apresenta o resultado desse crescimento de grão como um objetivo alcançado ao passo que se percebe um menor número de contornos de grão no interior das partículas após o tratamento térmico.

Ao mesmo passo que o crescimento de grão ocorre por processos difusivos, o mesmo mecanismo poderia levar a um crescimento do tamanho de partícula causada principalmente pela sinterização de partículas pequenas sobre partículas maiores durante o tratamento de crescimento de grão. De fato, a formação de pescoços entre as partículas de ferro ocorre em certo grau, pois após o tratamento térmico o material encontra-se na forma de aglomerados de baixa resistência mecânica ao invés de partículas soltas. Esses aglomerados, no entanto, são facilmente quebrados com auxílio de pistilo e almofariz.

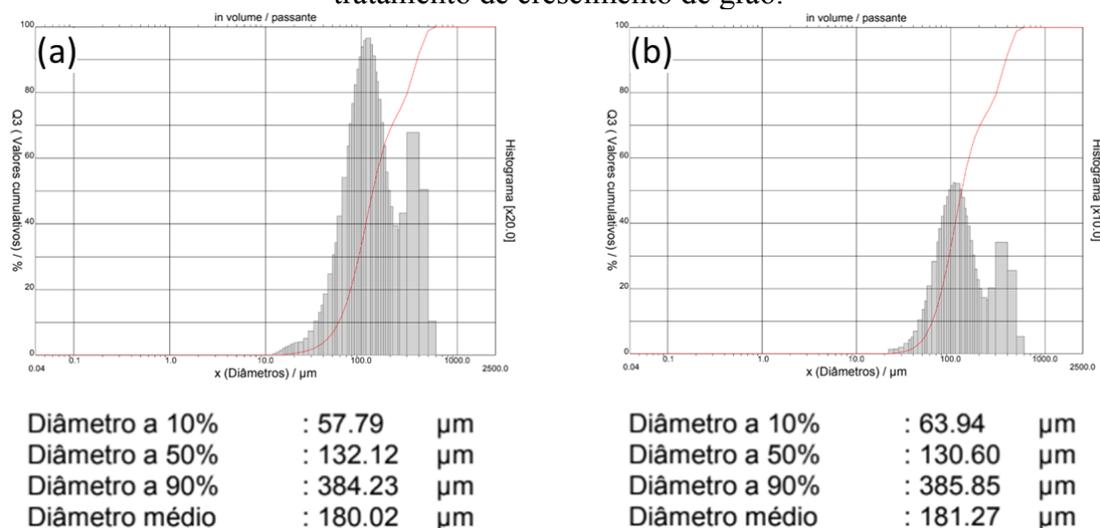
Figura 21 – Microestrutura do pó de ferro ABC 100.30 (a) antes e (b) após tratamento de crescimento de grão. Microestrutura revelada com ataque de nital 2%.



Fonte: Autoria própria.

O pó obtido após a quebra dos aglomerados, assim como o pó ABC 100.30 não tratado termicamente, foi caracterizado em um analisador de tamanho de partícula. Os resultados dessas análises são apresentados nos histogramas de distribuição de tamanho de partícula na Figura 22. Com base nessas distribuições, percebe-se que apesar de o tratamento térmico aumentar consideravelmente o tamanho de grão das partículas, esse processo não levou ao crescimento significativo por sinterização das partículas de ferro.

Figura 22 - Distribuição de tamanho de partícula do pó ABC 100.30 (a) antes e (b) após tratamento de crescimento de grão.

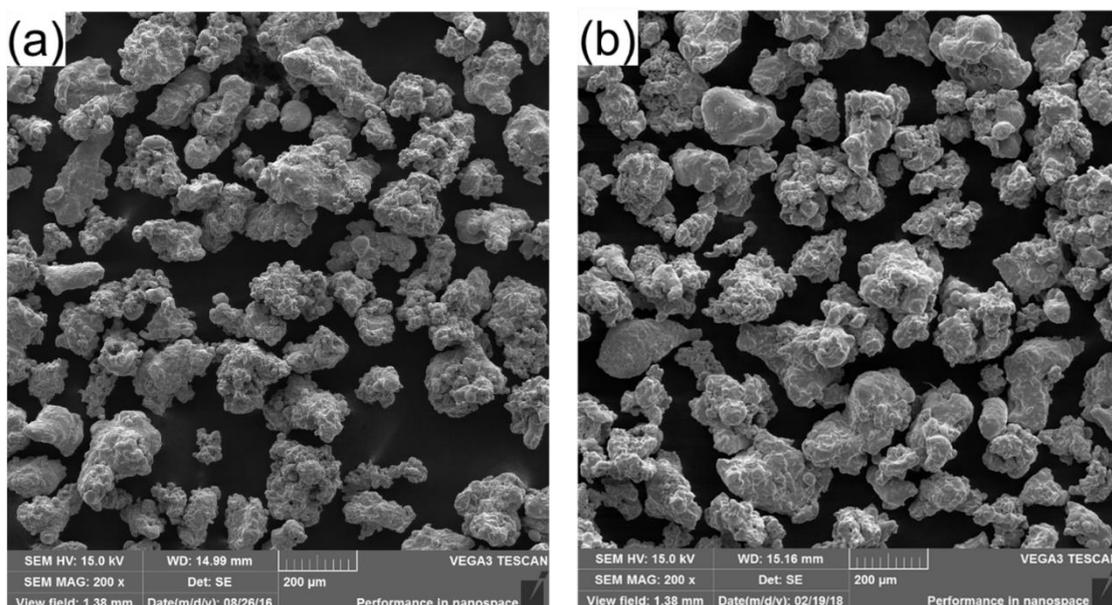


Fonte: Autoria própria.

Ainda, se houvesse sinterização significativa de partículas pequenas sobre as partículas maiores, seria perceptível um aumento na área superficial das partículas. No entanto, assim como mostrado nas microscopias eletrônicas da Figura 23, as

características de forma são aparentemente mantidas após o tratamento térmico. Embora as análises realizadas sobre as micrografias possuam apenas caráter qualitativo, não foram observados indícios de que a superfície do pó tratado se torne mais irregular que o pó no estado como recebido por conta da sinterização de partículas pequenas sobre as grandes.

Figura 23 - Microscopia eletrônica do pó de ferro ABC 100.30 antes (a) e depois (b) do tratamento térmico de crescimento de grão.



Fonte: Autoria própria.

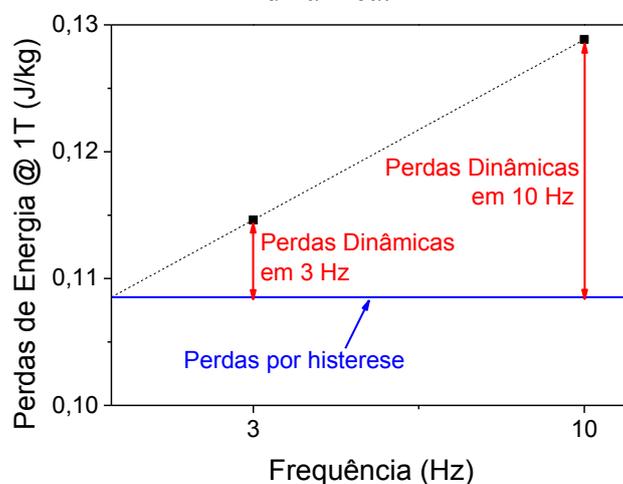
Tendo em vista que a única diferença observada nas análises no pó ABC 100.30 antes e depois do tratamento térmico é dada somente pelo aumento do tamanho de grão, pode-se afirmar que tal tratamento foi efetivo para alterar a microestrutura da forma que se imagina ser a mais benéfica para a produção de compósitos magnéticos moles.

5.1.1 Propriedades magnéticas do pó de ferro

Tendo em vista o efeito do tratamento térmico de crescimento de grão do pó ABC 100.30, produziu-se amostras toroidais para análise das diferenças das propriedades magnéticas do pó de ferro antes e depois do tratamento. Durante a preparação dos toróides, percebeu-se uma densidade geométrica da amostra feita com o pó tratado ($7,30 \text{ g/cm}^3$) levemente maior que a densidade observada no pó como recebido ($7,24 \text{ g/cm}^3$). Apesar de pequena, essa diferença pode ser um indicativo da melhoria da plasticidade do pó após o crescimento de grão, característica buscada pelo tratamento térmico aplicado.

Dada a baixa resistividade elétrica dessas amostras por conta da ausência de um material isolante elétrico entre as partículas, os ensaios foram realizados apenas nas frequências de 3 e 10 Hz. As medidas realizadas nas duas frequências permitem realizar uma separação simplificada das perdas nas componentes estáticas (histerese) e dinâmicas. O procedimento para tal é realizar a extrapolação das perdas de energia, em J/kg, para uma frequência de 0 Hz, que referencia as perdas por histerese, enquanto as perdas dinâmicas são obtidas das diferenças entre as perdas medidas e as perdas por histerese. Tal procedimento é exemplificado na Figura 24 para uma indução magnética de 1 T. É importante ressaltar que a conversão de perdas em termos de energia (J/kg) para perdas em termos de potência (W/kg) é obtida pela simples operação de multiplicação pela frequência (Hz), como previamente demonstrado na seção 3.3.

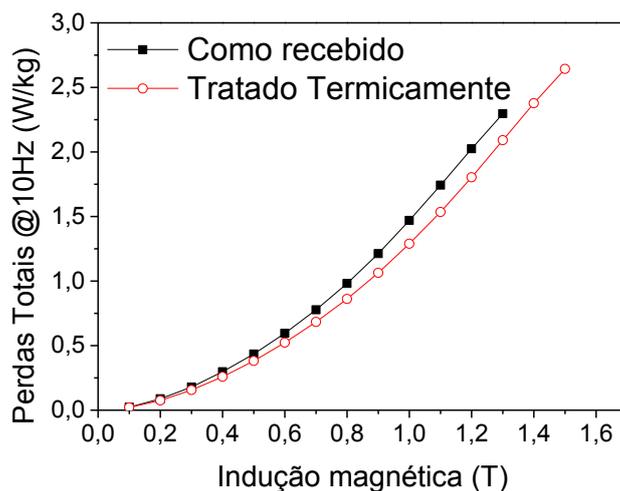
Figura 24 - Procedimento de divisão de perdas nas componentes por histerese e dinâmica.



Fonte: Autoria própria

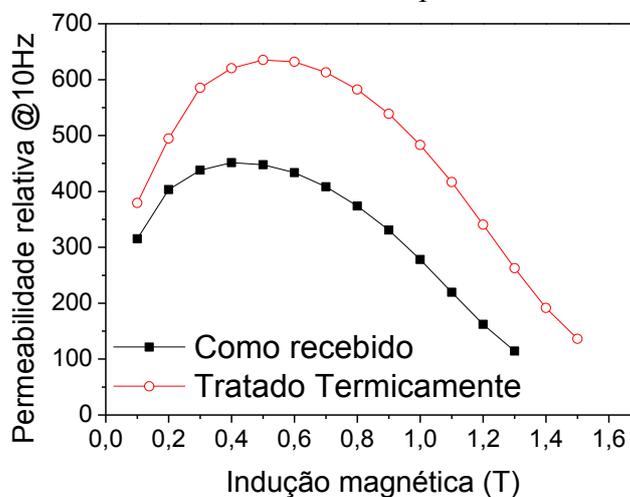
As medidas magnéticas realizadas permitem confirmar o efeito benéfico esperado do tratamento térmico sobre a redução das perdas e o aumento da permeabilidade magnética, como mostrado respectivamente na Figura 25 e Figura 26.

Figura 25 - Perdas totais em 10 Hz de amostras de ABC 100.30 como recebido e tratado termicamente para crescimento de grão.



Fonte: Autoria própria

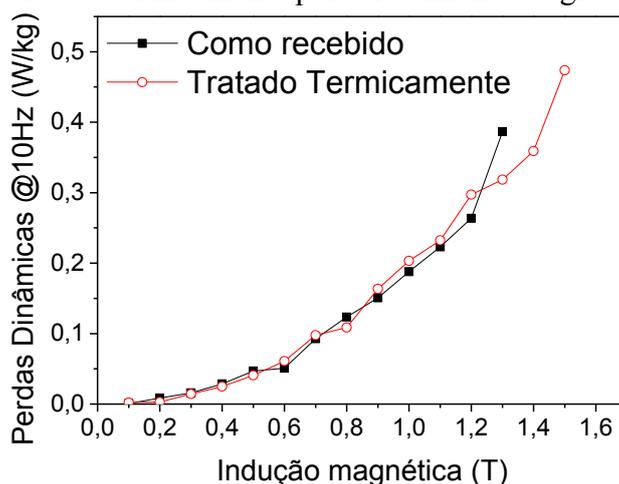
Figura 26 - Permeabilidade magnética relativa em 10 Hz de amostras de ABC 100.30 como recebido e tratado termicamente para crescimento de grão.



Fonte: Autoria própria

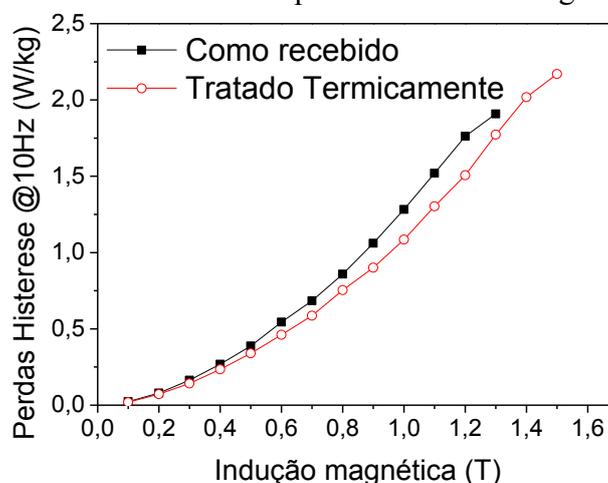
Realizando o procedimento de divisão de perdas, observa-se na Figura 27 que não há mudança no comportamento das perdas dinâmicas entre as amostras, o que indica que não há modificação significativa da resistividade elétrica do pó ABC 100.30 após o tratamento térmico. Uma vez que as perdas dinâmicas são mantidas, consequentemente toda a redução observada nas perdas totais são referentes à queda da parcela das perdas por histerese, como demonstrado na Figura 28. Embora as figuras retratem as medidas realizadas em 10 Hz, a mesma tendência é observada para as medidas em 3 Hz.

Figura 27 - Perdas dinâmicas em 10 Hz de amostras de ABC 100.30 como recebido e tratado termicamente para crescimento de grão.



Fonte: Autoria própria

Figura 28- Perdas por histerese em 10 Hz de amostras de ABC 100.30 como recebido e tratado termicamente para crescimento de grão.



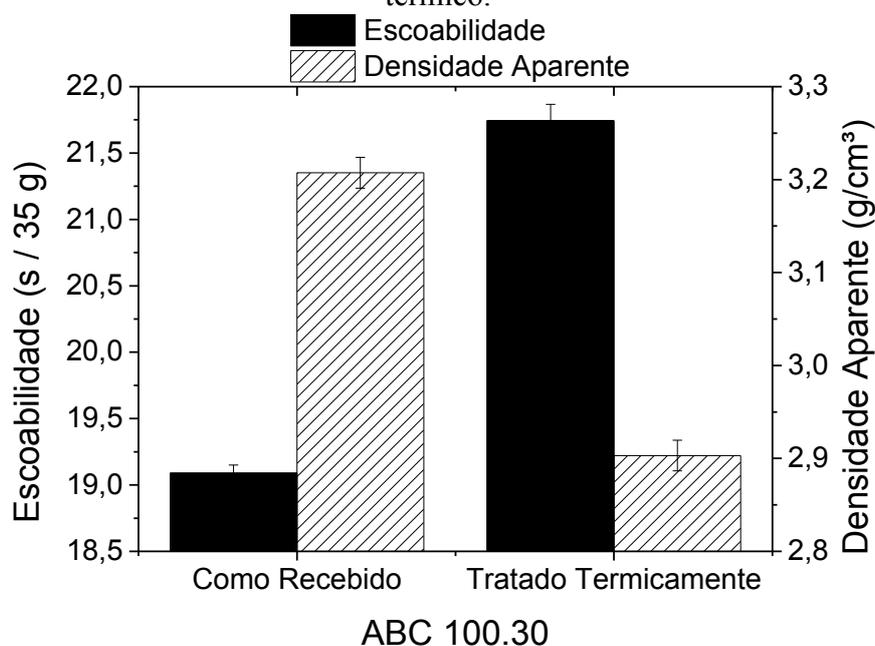
Fonte: Autoria própria

5.1.2 Propriedades tecnológicas do pó de ferro

Com vista a utilização futura do compósito magnético mole desenvolvido nesse trabalho em ambiente industrial, é importante entender se as propriedades tecnológicas do pó produzido estão em níveis compatíveis com aqueles atualmente utilizados pela indústria de metalurgia do pó. Para tanto, a comparação de tais propriedades, em termos de escoabilidade e densidade aparente, se dará em relação ao próprio pó de ferro comercial ABC 100.30 que fora utilizado como pó base para os compósitos.

Na indústria, a escoabilidade referencia o tempo necessário para preenchimento da matriz de compactação, tendo impacto direto na qualidade do compactado e na produtividade. Maiores tempos, isto é, baixa escoabilidade do pó, podem gerar gradientes de massa na cavidade da matriz de compactação. Já a densidade aparente diz respeito à densidade que o pó possui dentro da cavidade da matriz de compactação antes da aplicação da carga. Valores maiores de densidade aparente resultam em aumento da produtividade, uma vez que a menor distância percorrida pelos punções de compactação permitem a redução do tempo dessa operação. Além disto, maiores valores de densidade aparente também promovem menor gradiente de densidade na peça após compactação.

Figura 29 - Propriedades tecnológicas do pó ABC 100.30 antes e após tratamento térmico.



Fonte: Autoria própria.

Apesar da não observação de diferenças significativas na forma e tamanho antes e depois do tratamento térmico, o tempo de escoamento aumentou e a densidade aparente foi reduzida após o tratamento térmico. No entanto, conforme os valores apresentados no gráfico da Figura 29, a mudança ocorrida nos parâmetros tecnológicos do pó não torna limitante o seu uso industrial após o tratamento térmico.

Dessa forma, embora deva ser esperado alguma queda na produtividade ao utilizar o pó tratado termicamente, as melhorias promovidas nas propriedades magnéticas ainda parecem superar a queda na performance de escoabilidade e da densidade aparente do pó.

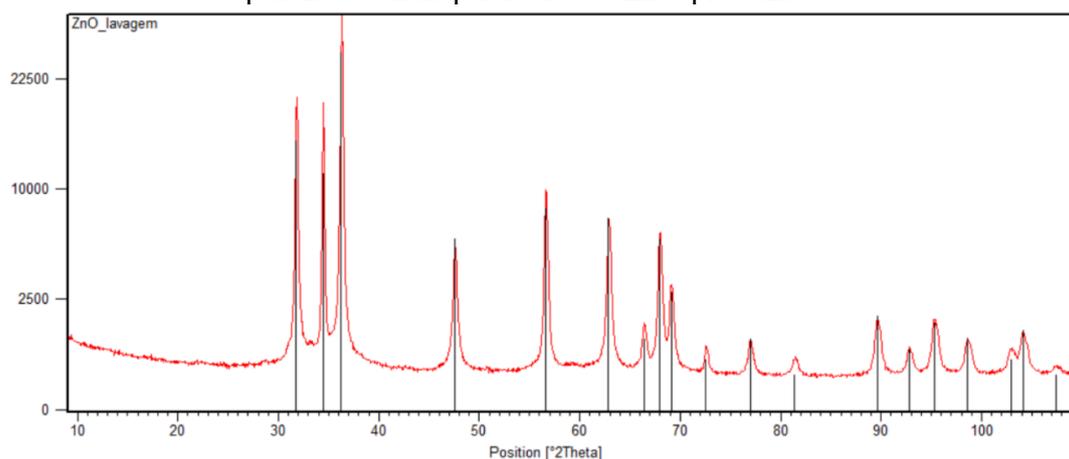
5.2 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO

A partir da reação estequiométrica em solução aquosa (100 ml) entre 0,160 g de hidróxido de sódio (NaOH) e 0,439 g de acetato de zinco di-hidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), segundo os passos descritos na Seção 4.2.1 exceto pela ausência do pó de ferro e da etapa de lavagem, obteve-se uma suspensão branca que decantava rapidamente (cerca de 10 segundos) após o término da agitação. Essa suspensão de nanopartículas foi então seca em estufa a 80 °C por 24 horas para realização da caracterização após a secagem. No entanto, após a remoção do material da estufa, observou-se que o pó branco resultante desses processos rapidamente absorvia umidade do ar, comportamento atribuído à presença de acetato de sódio, o qual é subproduto da reação utilizada para precipitação do hidróxido de zinco $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

A característica higroscópica inicialmente identificada é indesejável no pó do compósito magnético mole, pois poderia levar à oxidação da superfície das partículas de ferro, dificultando a compactação desse pó. Além disso, o acetato de sódio poderia funcionar como uma fonte de carbono durante o tratamento térmico, impureza que pode levar a uma queda na performance magnética do compósito magnético mole quando em solução sólida intersticial no ferro ou na forma de carbetos.

Como forma de contornar o problema observado, foi adicionado uma etapa de lavagem ao protocolo seguida por uma etapa de decantação por centrifugação da suspensão por 15 minutos em 4000 rpm. O pó branco resultante, após lavagem e secagem em estufa (80 °C por 24 horas), não mais apresentou características higroscópicas, mantendo massa praticamente constante ao longo do tempo. Através da caracterização via difração de raios X dessa amostra, difratograma apresentado na Figura 30, percebe-se que o material analisado possui picos correspondente às posições do óxido de zinco, ZnO , conforme carta referência “PDF 00-036-1451”. Esse resultado implica no fato de que em um dado momento dos processos realizados, seja ainda em suspensão ou durante a secagem, o hidróxido de zinco se transforma em óxido de zinco bastante cristalino.

Figura 30 - Espectro de difração de amostra após operação de lavagem evidenciando pureza das nanopartículas de ZnO produzidas.



Fonte: Autoria própria.

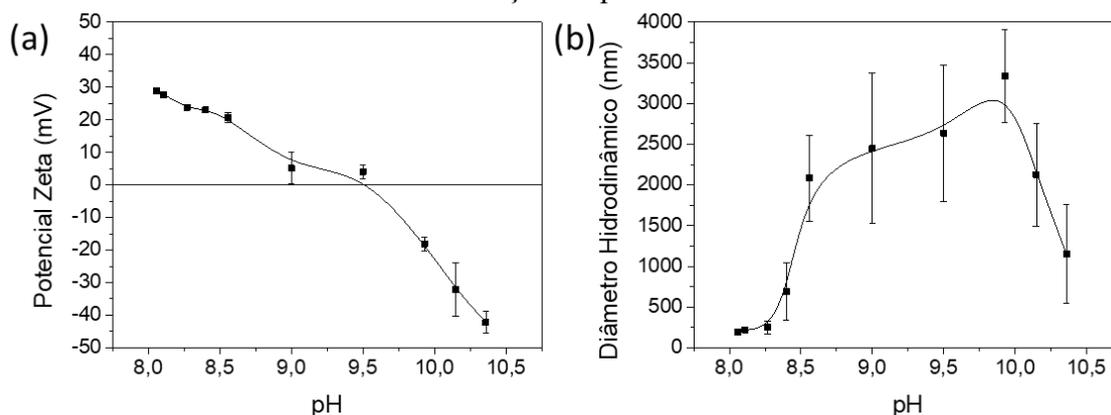
5.2.1 Potencial zeta e diâmetro hidrodinâmico

Definida a reação para síntese das nanopartículas de ZnO e contornado o problema da higroscopicidade, buscou-se por meio de ensaio em Zetasizer encontrar o pH no qual as nanopartículas de ZnO apresentam menor diâmetro hidrodinâmico e maior carga elétrica positiva. O objetivo dessa análise é determinar o pH que permite (i) obtenção de partículas menores, as quais terão menor impacto na redução da permeabilidade do compósito por um menor afastamento entre as partículas de ferro; e (ii) promover melhor aderência das nanopartículas na superfície das partículas de ferro durante a mistura através do mecanismo de heteroagregação, considerando que as partículas metálicas possuem excesso de carga negativa em sua superfície.

Para tanto, partiu-se de uma solução-mãe de concentração 0,2 mM produzida pela mistura estequiométrica entre $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e NaOH, de onde foram retiradas as alíquotas para as análises. Entre as medidas, o pH da solução-mãe foi paulatinamente aumentado pela adição de NaOH.

Os resultados da análise de potencial zeta realizadas (Figura 31a) revelam que a maior carga positiva, alcançada dentro do intervalo analisado, se dá justamente para a reação estequiométrica com pH próximo de 8. Essa mesma condição também provê os menores diâmetros hidrodinâmicos das nanopartículas como apresentado Figura 31b.

Figura 31 – (a) Potencial zeta e (b) diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas em função do pH.



Fonte: Autoria própria.

Adicionalmente, com o aumento do pH a carga na superfície das nanopartículas é reduzida, levando à agregação das mesmas e consequente aumento do diâmetro hidrodinâmico. Para pH maior que 10, a carga negativa na superfície se torna elevada o suficiente para causar repulsão entre as nanopartículas, levando a uma redução do diâmetro hidrodinâmico, embora não seja o suficiente para quebrar boa parte dos agregados formados anteriormente sem auxílio de um ultrassom de ponteira, por exemplo. De qualquer forma, ainda que essas nanopartículas fossem sintetizadas diretamente em um pH bastante alto, potencialmente evitando a agregação observada no intervalo de pH entre 8,5 a 10, a carga na superfície das mesmas seria negativa, o que dificultaria a adesão dessas nanopartículas à superfície das partículas de ferro.

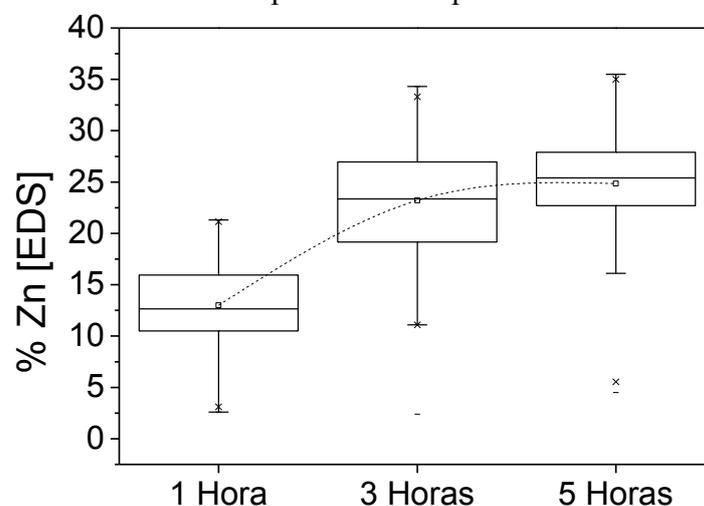
5.2.2 Caracterizações do recobrimento com ZnO nanoparticulado

Definido o protocolo de produção das nanopartículas em termos de pH e caracterizado o produto após secagem como ZnO nanocristalino, passou-se a caracterização da partícula recoberta em função do tempo de mistura entre a suspensão de nanopartículas e o pó de ferro.

Para tanto, o pó de ferro recoberto com nanopartículas de ZnO foi analisado de forma semi-quantitativa em relação à espessura do primeiro revestimento isolante com base nas medidas do percentual mássico de zinco encontrado na superfície das partículas pela técnica de EDX. Vale lembrar que, devido às limitações da técnica em adentrar poucos micrometros na superfície do material, não se deve extrapolar a medida observada como o percentual de zinco presente em toda a partícula. É, no entanto, possível traçar

um comparativo entre as amostras produzidas, de forma que uma maior concentração de zinco é entendida como uma maior espessura da camada. Os resultados dessas análises são mostrados na Figura 32 com a medida de 20 partículas por amostra, com um total de 5, 7 e 5 amostras respectivamente produzidas com tempos de mistura de 1, 3 e 5 horas.

Figura 32 - Percentual de zinco medido via EDS na superfície de partículas de ferro recobertas por ZnO nanoparticulado.

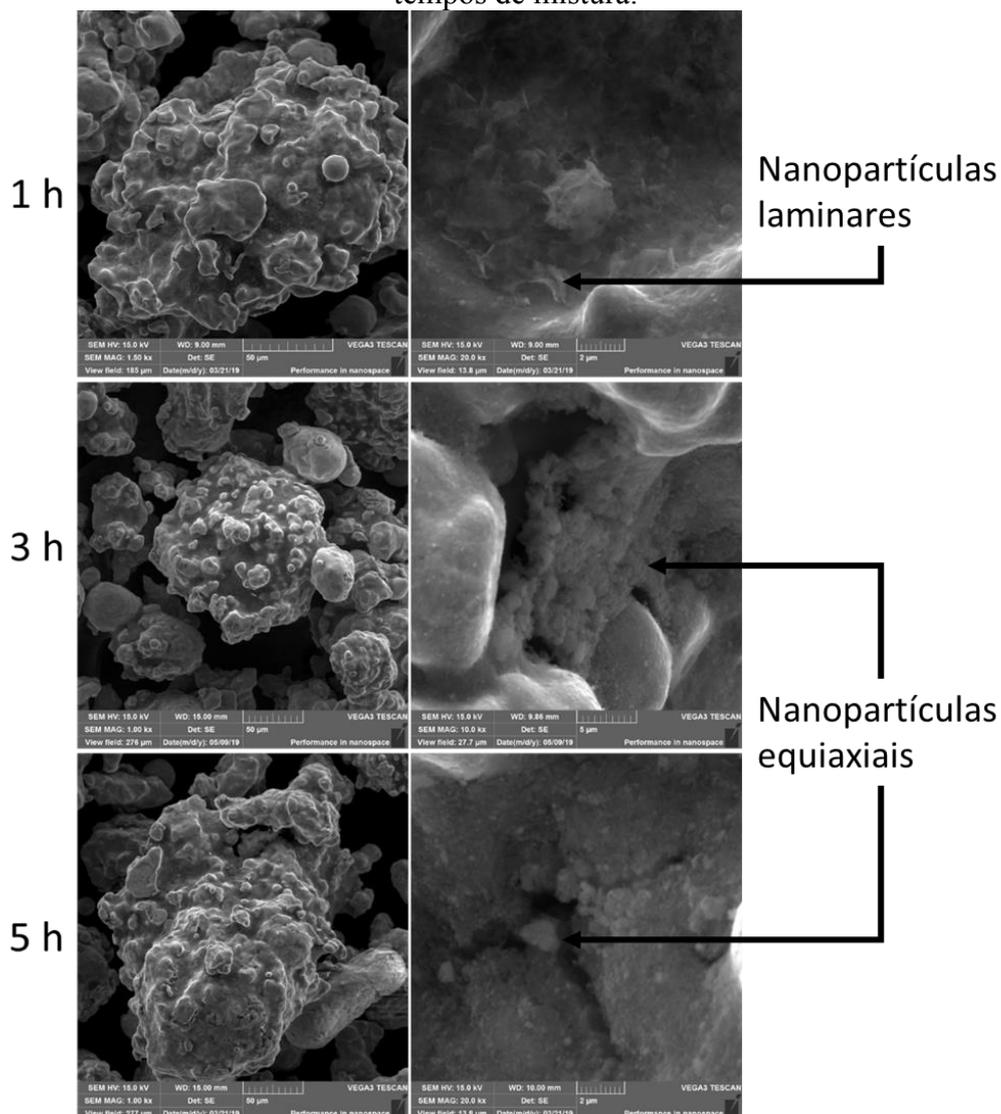


Fonte: Autoria própria.

Dessa análise semi-quantitativa, fica expressa a tendência de aumento da espessura da camada de ZnO nanoparticulado sobre as partículas de ferro com o aumento do tempo de mistura de 1 para 3 horas, mas com aparente estabilização no tamanho da camada com o passar do tempo de 3 para 5 horas. Essas informações acerca da espessura da camada servem como endosso à discussão a respeito das propriedades magnéticas observadas no compósito apresentadas na seção seguinte.

A observação das amostras recobertas pelas nanopartículas de ZnO em análise de microscopia eletrônica, conforme apresentado na Figura 33, revela que essas nanopartículas recobrem razoavelmente bem a superfície das partículas de ferro. Percebe-se ainda que existe uma grande concentração dessas nanopartículas, com até mesmo formação de aglomerados, no preenchimento das irregularidades côncavas da superfície do pó. É também interessante notar que existe uma modificação no formato das nanopartículas aderidas à superfície das partículas de ferro com o tempo de mistura, passando da forma laminar encontrada em 1 hora de mistura para nanopartículas equiaxiais para os tempos de 3 e 5 horas.

Figura 33 - Microscopia do pó de ferro recoberto com ZnO nanoparticulado (à esquerda) e detalhes das regiões côncavas preenchidas (à direita), para diferentes tempos de mistura.



Fonte: Autoria própria.

5.3 COMPÓSITO MAGNÉTICO MOLE

Os resultados dessa seção se dividem em três etapas, uma primeira de caráter exploratório em que se descreve as diferenças entre as propriedades dos compósitos magnéticos moles contendo apenas uma camada isolante e o compósito de dupla camada; uma segunda etapa em que se busca conhecer os efeitos dos parâmetros de processamento do compósito de dupla camada sobre suas propriedades magnéticas culminando na otimização do processamento para minimização das perdas totais; e uma última etapa em que se situa os melhores resultados alcançados neste trabalho em relação aos SMC comerciais.

5.3.1 Etapa I: Exploração do compósito de dupla camada

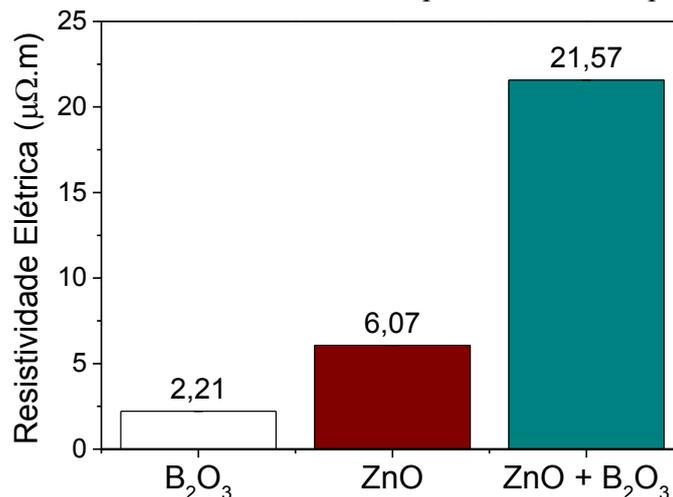
A etapa de exploração, cujos resultados são apresentados na sequência, vem no sentido de esclarecer e validar a hipótese de sinergia entre as camadas isolantes lançada na concepção desse trabalho. Essa hipótese assume que as nanopartículas de óxido de zinco atuam como elemento modificador do molhamento e ancorador do óxido de boro sobre a superfície da partícula ferromagnética, contribuindo assim para o aumento da resistividade elétrica do compósito. Com base nisso, é esperado a obtenção de propriedades magnéticas superiores no compósito contendo as duas camadas isolantes em relação aos compósitos revestidos por apenas ZnO nanoparticulado ou por óxido de boro.

Para essa etapa de investigação foram produzidas amostras com 3 diferentes revestimentos isolantes: (a) somente ZnO nanoparticulado (ZnO); (b) somente B₂O₃ (B₂O₃); e (c) combinação de ZnO nanoparticulado e B₂O₃ (ZnO+B₂O₃). A produção dessas amostras foi realizada conforme protocolo descrito na seção 4.2, sendo utilizado tempo de mistura de 1 hora entre o pó de ferro e a suspensão de nanopartículas geradas *in situ*, 0,1% em peso de ácido bórico, pressão de compactação de 800 MPa e, finalmente, temperatura de 500 °C para o tratamento térmico do SMC compactado. Essas amostras foram avaliadas em função de suas propriedades elétricas, magnéticas e mecânicas, além de caracterizações como análise termogravimétrica em atmosfera oxidante e observações microestruturais via MEV/EDX a fim de correlacionar os resultados alcançados com as hipóteses elaboradas sobre a sinergia entre as camadas isolantes.

5.3.1.1 Resistividade elétrica

As resistividades elétricas obtidas para as amostras produzidas na etapa de exploração, apresentadas na Figura 34, demonstram valores bastante superiores para a amostra produzida com dupla camada em relação aos SMCs recobertos por apenas uma camada isolante.

Figura 34 - Resistividade elétrica das amostras produzidas na etapa de exploração.



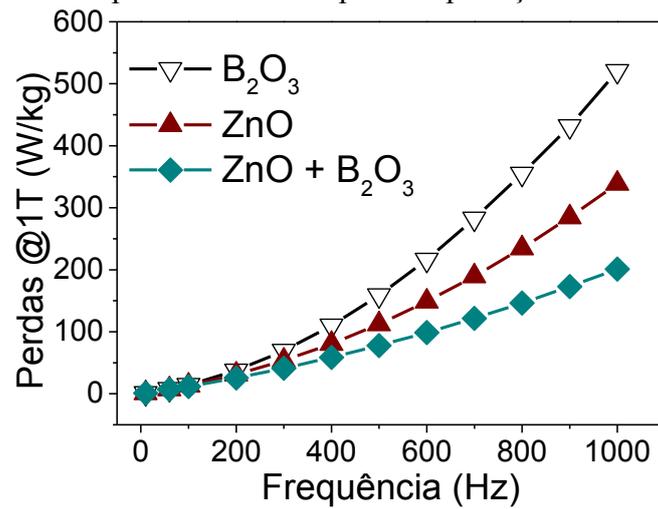
Fonte: Autoria própria.

A baixa resistividade da amostra B_2O_3 é uma indicação de um isolamento não contínuo, provavelmente causado pelo fluxo do revestimento vítreo para fora da interface entre as partículas metálicas conforme observado nas referências (RAMOS FILHO, 2016; TONTINI, 2017; TONTINI et al., 2019). Já as amostras ZnO e ZnO+ B_2O_3 apresentam um aumento da estabilidade do isolamento e espessura do revestimento, uma vez que as resistividades mais elevadas apontam para um menor número de contatos entre as partículas de ferro. Uma vez que a resistividade elétrica medida para o compósito de dupla camada é consideravelmente maior que uma simples soma dos resultados observados para os SMCs recobertos com apenas uma das camadas isolantes, pode-se imaginar que esteja ocorrendo um efeito sinérgico entre as camadas isolantes para atingir altos valores de resistividade tal como sugeria a hipótese lançada na concepção do trabalho.

5.3.1.2 Propriedades magnéticas

As perdas totais das amostras produzidas, medidas em indução magnética de 1 T, são apresentadas em função da frequência na Figura 35. Percebe-se aqui valores de perdas muito próximos para os 3 tipos de revestimento em baixas frequências, mas uma grande diferença nas perdas totais em altas frequências. Novamente, a considerável redução das perdas em altas frequências aponta para uma sinergia entre as camadas isolantes.

Figura 35 - Perdas totais em 1 T medidas em função da frequência para os SMCs produzidos na etapa de exploração.



Fonte: Autoria própria.

Como forma de melhor compreender os mecanismos dominantes que promovem a grande diferenciação das perdas totais observadas para as amostras produzidas, cada uma das amostras teve suas perdas magnéticas totais, P_t , medidas em diversas condições de frequência, f , (10 – 1000 Hz) e indução magnética máxima, B , (0,1 – 1,5 T). Essas perdas foram então modeladas segundo o modelo de separação de perdas para SMCs definida com base no trabalho de Kollár *et al.* (KOLLÁR *et al.*, 2013; PÉRIGO *et al.*, 2018) tal qual apresentada na Equação 17:

$$P_t = K_H B^\alpha f + K_D B^2 f^2 \quad [\text{W/kg}] \quad (17)$$

onde os valores dos coeficientes α , K_H e K_D foram definidos para cada amostra de forma a se obter o melhor ajuste das perdas modeladas em relação as perdas medidas. Para tanto, utilizou-se do método do Gradiente Reduzido Generalizado (GRG), incorporado no suplemento *Solver* do Microsoft Excel, configurado para definir os valores de α , K_H e K_D visando minimizar a soma dos módulos das diferenças entre as perdas medidas e modeladas divididas pelas perdas medidas, como apresentado na Equação 18:

$$\sum \frac{|Perdas_{medidas} - Perdas_{modeladas}|}{Perdas_{medidas}} \quad (18)$$

É importante ainda mencionar que o modelamento realizado considerou frequência em Hz e indução em mT. A escolha de realizar o modelamento usando B em mT se deu com o intuito de promover uma melhor compreensão das mudanças envolvendo o coeficiente α em função do processamento, uma vez que ao considerar B em T se observa uma relação ambígua entre α e B. Por exemplo, assumindo um valor constante de K_H e um valor positivo de α , um valor progressivamente menor de α levaria simultaneamente à diminuição das perdas por histerese para $B > 1$ T e aumento das perdas por histerese para $B < 1$ T. Dificilmente um processo que levaria a diminuição das perdas por histerese para $B > 1$ T causaria aumento das perdas por histerese para $B < 1$ T, dessa forma percebe-se que o modelamento das perdas utilizando B em T acaba por gerar um artefato matemático que dificulta a interpretação física do fenômeno. Por outro lado, um modelo utilizando B em mT, cujos valores de base do modelo se iniciam em 100 mT, não compartilha da mesma problemática, permitindo assim um melhor entendimento do significado físico do efeito do processamento sobre o coeficiente α .

Com a realização do procedimento descrito acima, chegou-se aos coeficientes do modelo de separação de perdas, apresentados na Tabela 2, para os SMCs com diferentes tipos de isolamento das partículas de ferro. Esses coeficientes são também exibidos normalizados na Figura 36 a fim de facilitar a comparação entre as amostras produzidas.

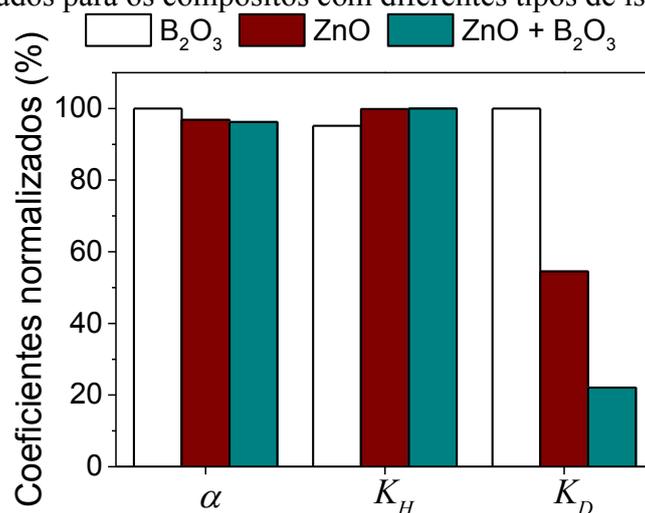
Como representado na Tabela 2 e Figura 36, os valores de K_D são fortemente afetados pelo tipo de revestimento isolante do SMC. Esse resultado pode ser facilmente compreendido uma vez que K_D é um coeficiente associado às perdas dinâmicas e que as resistividades elétricas desses três materiais produzidos se mostraram bastante diferentes conforme apresentado na Figura 34. Apesar da tendência de redução das perdas dinâmicas ser esperada em função do aumento da resistividade, é ainda notável que os valores de K_D tenham sido reduzidos em quase 78% quando comparadas as amostras B_2O_3 e $ZnO+B_2O_3$.

Tabela 2 - Coeficientes do modelo de separação de perdas obtidos para os compósitos com diferentes tipos de isolamento.

Amostra	K_H	α	K_D
B_2O_3	4,08E-07	1,8014	4,03E-10
ZnO	6,37E-07	1,7441	2,19E-10
ZnO + B_2O_3	6,87E-07	1,7334	8,90E-11

Fonte: Autoria própria.

Figura 36 – Comparativo dos coeficientes do modelo de separação de perdas normalizados para os compósitos com diferentes tipos de isolamento.



Fonte: Autoria própria.

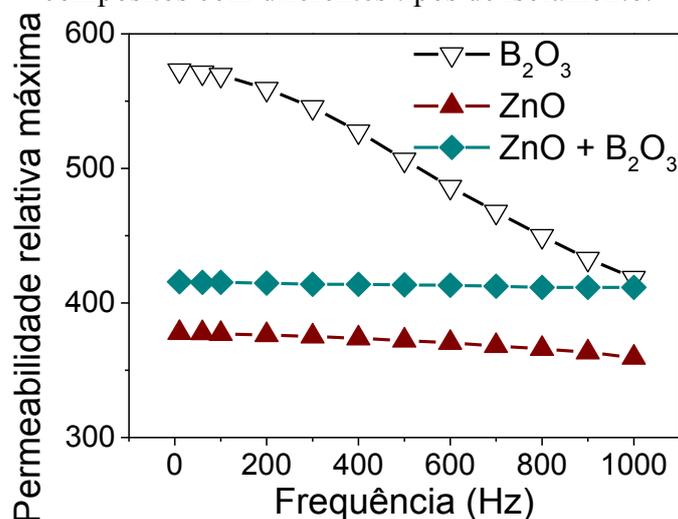
Apesar do efeito significativo do tipo de revestimento sobre os valores de K_D , os coeficientes K_H e α se mostraram muito menos sensíveis à variação do tipo do isolante. Estes coeficientes estão associados às perdas por histerese, que por sua vez estão relacionadas principalmente com as características do pó de ferro, além da pressão de compactação e da temperatura do tratamento térmico utilizados na produção do SMC. Uma vez que essas características foram mantidas constantes entre as amostras produzidas, faz sentido que todas essas amostras apresentem valores semelhantes para tais coeficientes. No entanto, uma pequena diferença pode ser percebida quando comparada a amostra B_2O_3 com as amostras ZnO e ZnO+ B_2O_3 . Essa diferença se dá pelo fato de as amostras ZnO e ZnO+ B_2O_3 possuírem uma fração de material não ferromagnético ligeiramente superior àquela apresentada pela amostra B_2O_3 . A fração não ferromagnética, como os revestimentos isolantes e a porosidade, atuam como fonte de campos desmagnetizantes que levam ao aumento das perdas por histerese nesse tipo de material (PÉRIGO et al., 2018). Essa interpretação também reforça o que foi levantado pelos resultados de resistividade elétrica (Figura 34) a respeito de que as amostras ZnO e ZnO+ B_2O_3 possuem revestimentos mais espessos e mais contínuos do que aquele apresentado pela amostra B_2O_3 .

Além dos resultados de perdas, a permeabilidade dos materiais SMCs produzidos foi analisada em termos da permeabilidade relativa máxima, obtida para a indução de 0,4 T em todas as três amostras em diferentes frequências conforme apresentado na Figura 37. Dessa análise, observa-se que as amostras ZnO e ZnO+ B_2O_3 apresentam

permeabilidades em baixa frequência inferior à aquela apresentada pela amostra B_2O_3 . Esse resultado é consistente com a assumpção de que as duas amostras que contém camada de ZnO apresenta isolantes mais espessos. Adicionalmente, a permeabilidade mais elevada em baixas frequências da amostra B_2O_3 relaciona-se também com o fato de ocorrer o escoamento desse isolante vítreo por conta da baixa molhabilidade entre esse tipo de revestimento e a superfície metálica do pó. O escoamento do revestimento vítreo durante o tratamento térmico leva a um isolamento defeituoso entre as partículas de ferro, o que reduz a resistividade elétrica e aumenta a permeabilidade em baixas frequências, conforme reportado na literatura (PÉRIGO et al., 2018; TONTINI et al., 2019).

É ainda fato conhecido na literatura que a medida que a frequência é aumentada, a permeabilidade magnética tende a diminuir devido à aparição de contracampos gerados por correntes parasitas (PÉRIGO et al., 2018). No entanto, essa influência das correntes parasitas se torna muito menor em materiais com resistividade elétrica elevada (PÉRIGO et al., 2018). Dessa forma, pode-se compreender a constância da permeabilidade relativa exibida pela amostra $ZnO+B_2O_3$ apesar do aumento da frequência, enquanto que a amostra B_2O_3 – com resistividade quase 10 vezes menor – mostra uma rápida queda da permeabilidade conforme ocorre o aumento da frequência. É digno de nota que as amostras $ZnO+B_2O_3$ e B_2O_3 apresentam praticamente a mesma permeabilidade máxima medida em 1000 Hz, porém as perdas apresentadas pelo SMC com dupla camada nessa mesma frequência representam apenas 38% das perdas apresentadas pela amostra contendo somente a camada vítrea B_2O_3 .

Figura 37 - Permeabilidade relativa máxima em função da frequência para os compósitos com diferentes tipos de isolamento.



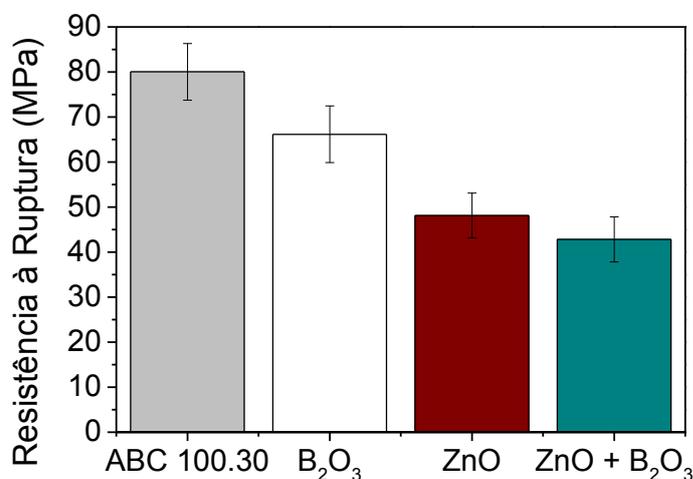
Fonte: Autoria própria.

5.3.1.3 Resistência mecânica

Para análise da resistência mecânica, além dos pós revestidos com os três diferentes tipos de isolantes, foram produzidas também amostras utilizando apenas o pó base não revestido (ABC 100.30). O processo de lubrificação, compactação e tratamento térmico sob atmosfera de ar sintético das amostras em forma de barra para o ensaio mecânico se deu da mesma forma utilizada para a produção das amostras em forma de anel, utilizada para as caracterizações elétricas e magnéticas. As caracterizações mecânicas foram realizadas em 3 amostras para cada material ensaiado.

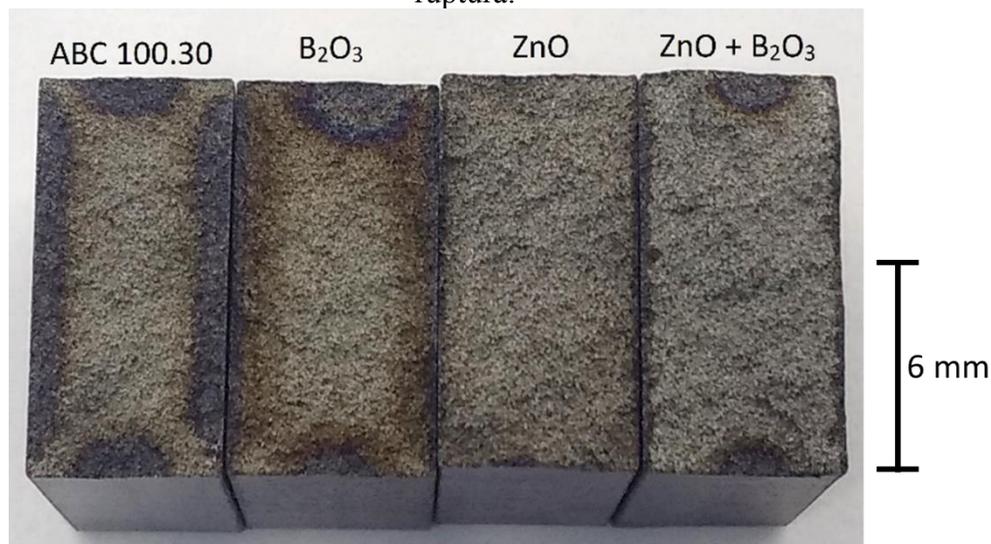
Os resultados da resistência à ruptura em ensaio de flexão de 3 pontos das amostras produzidas, apresentada na Figura 38, apresentam resistência mecânica menor para os 3 SMCs produzidos em relação à amostra sem recobrimento isolante. Embora não exista uma diferença significativa entre os resultados de resistência mecânica das amostras ZnO e ZnO+B₂O₃, ambas apresentam uma resistência menor que a amostra B₂O₃. Além disso, percebe-se claramente nas imagens digitais das amostras fraturadas (Figura 39) que as amostras com maior resistência mecânica também são aquelas que apresentam maior grau de oxidação nas bordas da amostra de forma semelhante aos resultados reportados para o SMC comercial Somaloy 3P 700 (Höganäs AB, Suécia) (EVANGELISTA et al., 2016).

Figura 38 - Resistência à ruptura em ensaio de flexão de 3 pontos das amostras produzidas na etapa de exploração.



Fonte: Autoria própria.

Figura 39 - Fotografia de superfície de fratura das amostras ensaiadas para resistência à ruptura.

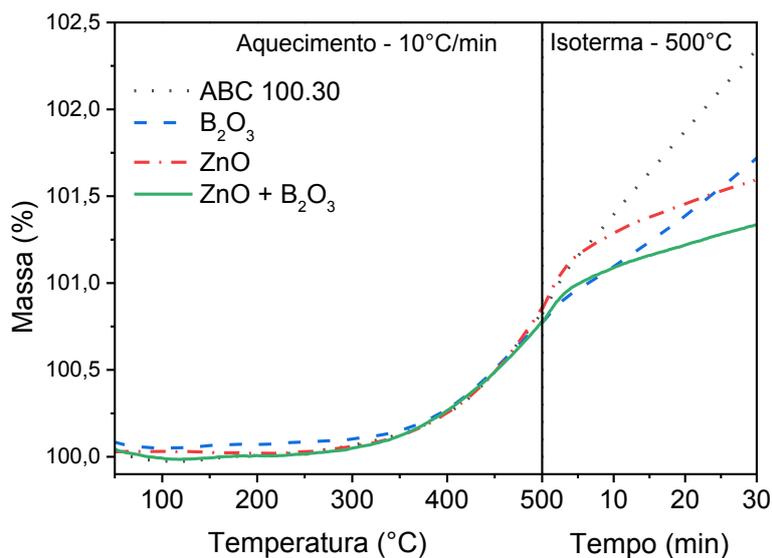


Fonte: Autoria própria.

Como observado para outros SMCs de revestimento inorgânico, a resistência mecânica das amostras a base de ferro tratadas sob atmosferas oxidantes em temperaturas próximas de 500 °C está fortemente atrelada com a habilidade do material em formar uma rede de óxidos de ferro através de sua superfície. Por exemplo, esse mecanismo para aumento da resistência mecânica leva o Somaloy 3P 700 a apresentar resistência de ruptura igual a 82,7 MPa quando compactado com 700 MPa e tratado em 550 °C (EVANGELISTA et al., 2016). Dessa maneira, a formação da rede de óxidos e o consequente aumento da resistência mecânica estão relacionados com a temperatura de tratamento térmico (EVANGELISTA et al., 2016; GIMÉNEZ et al., 2006; OIKONOMOU et al., 2014), com a presença de porosidade aberta (EVANGELISTA et al., 2016; GIMÉNEZ et al., 2006) e com a superfície metálica exposta para oxidação (TONTINI et al., 2019).

Como todas as amostras foram preparadas sob a mesma condição de tratamento térmico e todas elas apresentam densidades muito próximas (entre 7,15 e 7,20 g/cm³), as diferenças observadas nos resultados de resistência à ruptura podem ser atribuídas ao papel do revestimento isolante como uma barreira física para difusão de oxigênio. Essa hipótese foi explorada por análise termogravimétrica das amostras de pó revestido sob atmosfera oxidativa conduzida de forma similar ao trabalho realizado por Tontini (TONTINI et al., 2019). Os resultados da análise termogravimétrica do pó ABC 100.30 não revestido e dos pós que originaram as amostras B₂O₃, ZnO e ZnO+B₂O₃ estão apresentados na Figura 40.

Figura 40 - Análise termogravimétrica dos pós utilizados para produzir as amostras SMC da etapa de exploração.



Fonte: Autoria própria.

Os resultados das análises de termogravimetria claramente indicam uma menor taxa de ganho de massa para os pós revestidos em relação ao pó ABC 100.30 sem revestimento durante o patamar em 500 °C. Como esperado, a presença do revestimento dificulta a difusão do oxigênio, atrasando a reação entre a atmosfera oxidante e superfície metálica da partícula de ferro. Além disso, é possível notar a correlação entre os resultados de resistência à ruptura com o ganho de massa total observado para as amostras de SMC na caracterização termogravimétrica.

Com base nos resultados alcançados para todos os tipos de revestimentos investigados nessa etapa de exploração, percebe-se que um revestimento mais espesso e mais homogêneo leva a um SMC com resistividade elétrica mais elevada, o que contribui fortemente para uma melhor performance magnética em alta frequência. Por outro lado, um revestimento com essas mesmas características dificulta a formação da rede de óxidos de ferro, levando a uma redução da resistência mecânica. Dessa forma, os parâmetros de processamento devem ser ajustados de maneira a encontrar o balanço entre propriedades mecânicas, elétricas e magnéticas adequadas para cada aplicação específica.

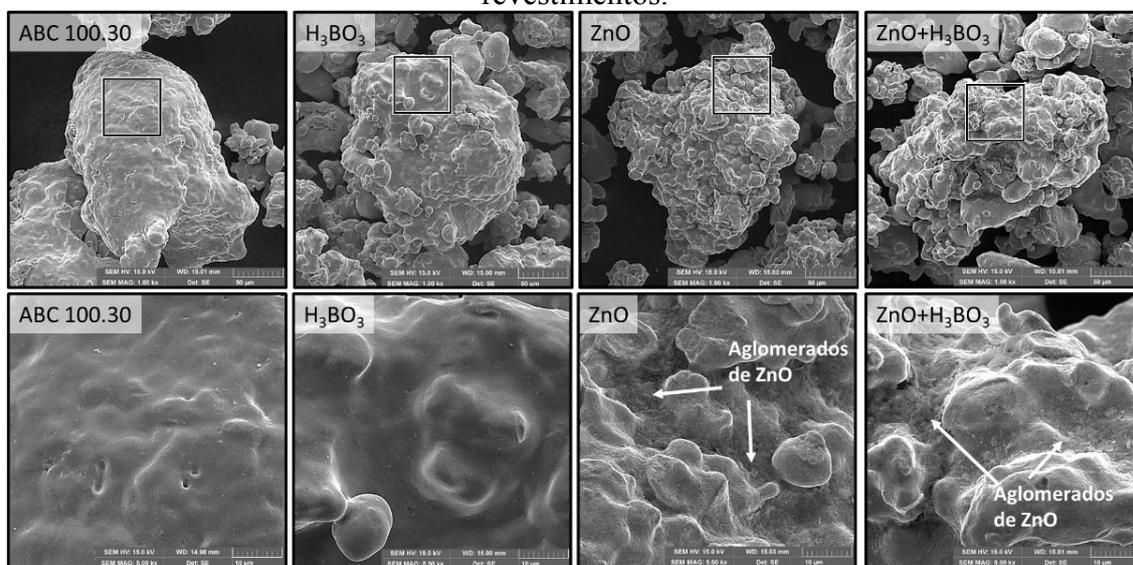
5.3.1.4 Caracterização microestrutural

Os resultados das caracterizações elétricas e magnéticas apontam que é possível melhorar a performance dos SMCs ao utilizar partículas ferromagnéticas recobertas por

dupla camada isolante. Os dados apresentados também apontam que uma sinergia entre as duas camadas isolantes é essencial para alcançar tais resultados. A fim de compreender a natureza do processo de formação do revestimento de dupla camada, foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura do material obtidas em diversos estágios de processamento compreendendo as amostras na forma de pó e de fratura das amostras compactadas antes e após tratamento térmico.

Partículas de ferro não revestidas (ABC 100.30) e revestidas por ZnO, por H₃BO₃ (precursor de B₂O₃) e por camadas sequenciais de ZnO e H₃BO₃ são apresentadas na Figura 41 junto de uma vista de maior magnificação da superfície dessas partículas para uma melhor comparação dos revestimentos.

Figura 41 – Micrografias via elétrons secundários das amostras de pó com e sem revestimentos.

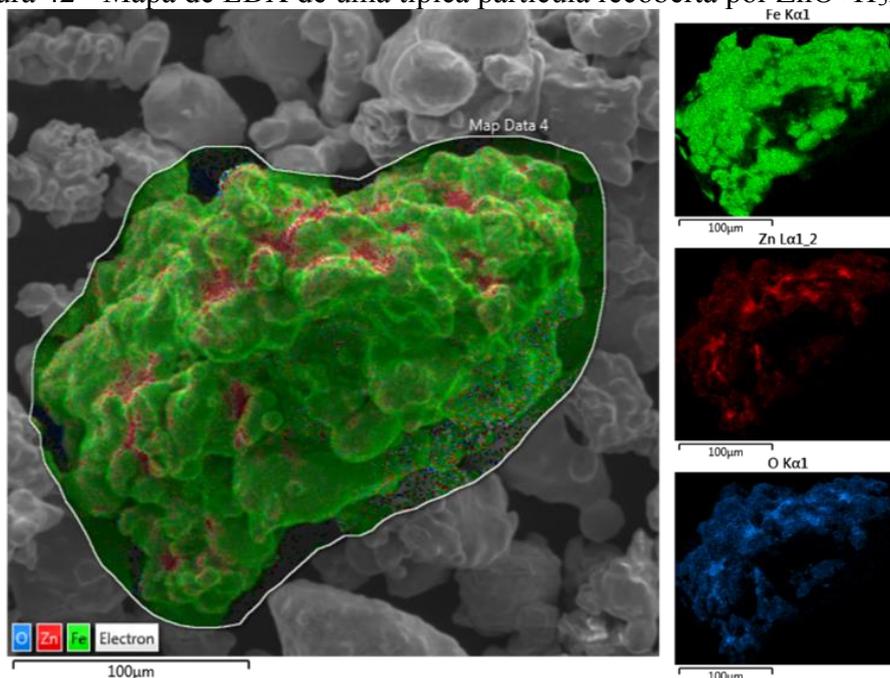


Fonte: Autoria própria.

Embora os resultados de resistência à ruptura e de análise termogravimétrica tenham demonstrado que as partículas recobertas com H₃BO₃ são distintas das partículas não recobertas, nenhuma diferença foi observada usando imagens de elétrons secundários (SE) ou elétrons retroespalhados (BSE) e nem mesmo com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), indicando assim que a camada depositada de H₃BO₃ sobre as partículas de ferro deve ser bastante fina. É importante salientar que, devido à pequena concentração de ácido bórico e ao baixo peso dos elementos do composto, essas técnicas não são de fato apropriadas para determinar acuradamente a presença de H₃BO₃.

As partículas recobertas com ZnO, por outro lado, mostram claras evidências da presença do revestimento ao passo que a superfície dessas partículas se mostra muito mais rugosa que a superfície do pó não recoberto. Além disso, pode-se observar aglomerados de nanopartículas de ZnO, sobretudo nas porções côncavas da partícula recoberta como destacadas pelas setas em branco da Figura 41 e pelo mapa de EDX da Figura 42. Apesar de ocorrer a concentração nas regiões côncavas, análises pontuais de EDX detectaram presença de Zn em toda a superfície da partícula. Além disso, apesar das diferenças nas propriedades elétricas e magnéticas, nenhuma distinção foi observada entre as partículas revestidas com ZnO e com ZnO+H₃BO₃ via MEV/EDX por conta das dificuldades anteriormente mencionadas em detectar a presença de H₃BO₃ por essa técnica.

Figura 42 - Mapa de EDX de uma típica partícula recoberta por ZnO+H₃BO₃.

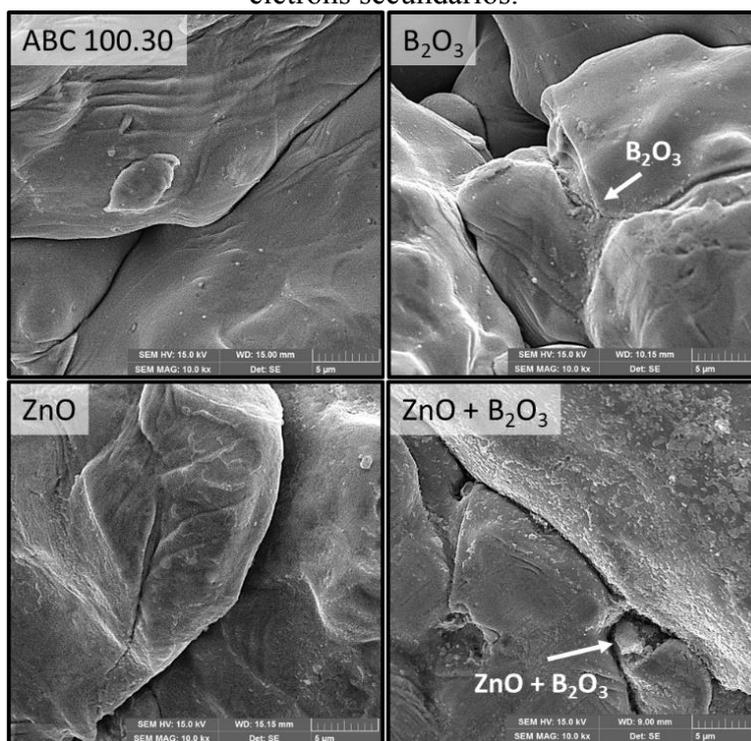


Fonte: Autoria própria.

Imagens da superfície de fratura apresentadas na Figura 43 mostram a interface tipicamente observada entre as partículas das amostras após o tratamento térmico do SMC. A microestrutura da amostra B₂O₃ se difere da amostra não revestida ABC 100.30 pela aparição de pequenos aglomerados, os quais podem ser associados à formação de óxido de boro (B₂O₃) a partir da degradação térmica do ácido bórico. Já a amostra ZnO mantém a superfície rugosa característica do pó recoberto, o que indica que essas nanopartículas estão bem aderidas à superfície do pó de ferro, possivelmente pela incrustação destas nanopartículas como previsto no mecanismo sugerido na seção 4.2.

Por outro lado, a amostra ZnO+B₂O₃ demonstra também uma superfície rugosa, porém contando também com uma estrutura óxida, similar àquela observada na amostra B₂O₃, finamente distribuída sobre a maior parte da superfície da partícula recoberta. A amostra do SMC de dupla camada apresenta ainda alguns aglomerados como destacados pelas setas na Figura 43, os quais são ricos em ZnO, como apontam as análises pontuais feitas via EDX, e simultaneamente apresentam características que se assemelham aos aglomerados de óxido de boro encontrado na amostra B₂O₃.

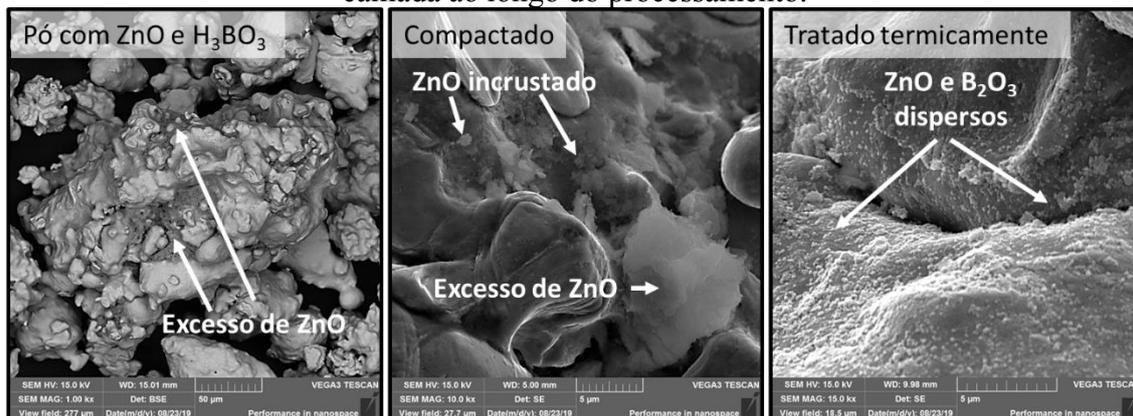
Figura 43 - Superfícies de fratura das amostras após tratamento térmico observadas via elétrons secundários.



Fonte: Autoria própria.

Finalmente, uma sequência de imagens obtidas via MEV são apresentadas na Figura 44 demonstrando a evolução do SMC de dupla camada obtidas a partir do pó recoberto e de superfícies de fratura das amostras nos estados compactado e tratado termicamente. O excesso de ZnO observado no pó revestido ainda se mostra presente na fratura do material compactado, além de pequenos aglomerados e partículas que parecem incrustadas na superfície da partícula de ferro. Após o tratamento térmico, os grandes aglomerados de excesso de ZnO não são mais observados, mas sim uma superfície recoberta com o que se assemelha a uma mistura de ZnO e B₂O₃ bem dispersos na interface entre partículas vizinhas.

Figura 44 – Micrografias demonstrando a evolução dos isolantes no SMC de dupla camada ao longo do processamento.



Fonte: Autoria própria.

5.3.2 Etapa II: Otimização do compósito de dupla camada

Visando o entendimento do efeito de algumas variáveis chave na produção desses materiais e otimização do compósito, foram definidas como variáveis de estudo:

- Tempo de mistura entre a suspensão de nanopartículas e as partículas de ferro;
- Concentração de ácido bórico (H_3BO_3) em peso em relação ao pó de ferro;
- Temperatura de tratamento térmico das amostras toroidais.

O estudo foi conduzido na forma de um planejamento de experimentos aleatorizados do tipo fatorial completo com 3 fatores e 2 níveis com 3 réplicas do ponto central seguido de um experimento do tipo composto central visando a otimização, com as variáveis e níveis experimentais conforme descritos na Tabela 3. Mais detalhes sobre esses tipos de planejamentos de experimentos podem ser encontrados nas referências (ANDERSON; WHITCOMB, 2005; MONTGOMERY; RUNGER; HUNBELE, 2004; MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2011).

Tabela 3 - Variáveis e níveis do estudo conforme planejamento de experimentos.

Variável	Nível mínimo	Ponto central	Nível máximo
Tempo [horas]	1	3	5
H_3BO_3 [%]	0,0	0,1	0,2
Temperatura [°C]	450	500	550

Fonte: Autoria própria.

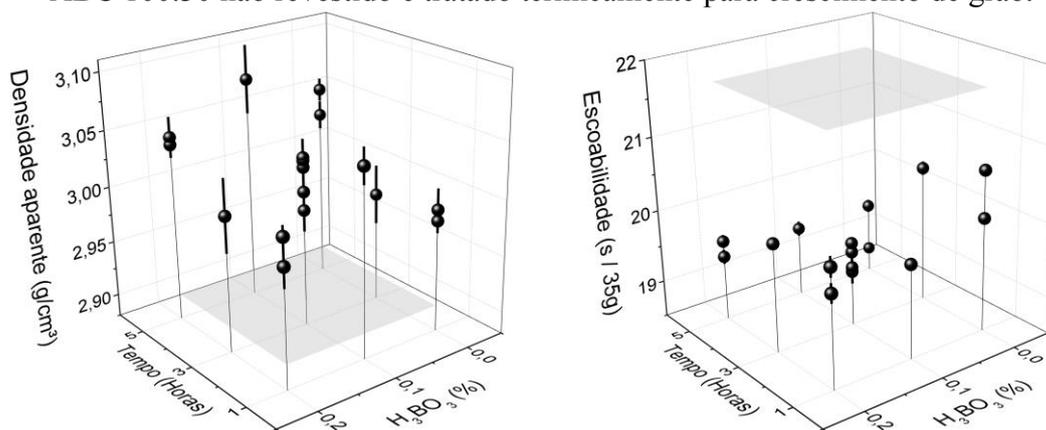
Após a produção das amostras considerando os protocolos estabelecidos na seção de Desenvolvimento Experimental e dos níveis das variáveis apontados na Tabela 3, foram realizadas caracterizações acerca das propriedades tecnológicas do pó e da resistividade elétrica, permeabilidade magnética relativa e perdas das amostras toroidais. A discussão das propriedades medidas leva em consideração, além dos resultados da etapa de exploração, a literatura sobre SMCs; os resultados apresentados quanto à caracterização do pó de ferro; à caracterização da camada composta pela nanopartículas de óxido de zinco; e os aprendizados do Laboratório de Materiais na linha de compósitos magnéticos moles com o uso de ácido bórico como revestimento isolante (RAMOS FILHO, 2016).

5.3.2.1 Propriedades tecnológicas do pó recoberto

Fora mencionado anteriormente que apesar de haver um aumento no tempo de escoamento e queda da densidade aparente do pó de ferro após o tratamento térmico, esses fatores não eram modificados a um nível crítico que impedisse o uso industrial desse material. Após as modificações do pó tratado termicamente pela adição dos revestimentos de nanopartículas de óxido de zinco e ácido bórico, essas propriedades foram novamente medidas e apresentadas em forma gráfica na Figura 45. Nesse mesmo gráfico foi incluído ainda um plano, apresentado em cinza no gráfico, com o valor obtido para a amostra produzida com ABC 100.30 não revestido após tratamento térmico para comparação das propriedades tecnológicas.

Os resultados da Figura 45 demonstram uma tendência de aumento da densidade aparente para tempos de mistura maiores e pouca variação dessa característica por efeito da camada de ácido bórico. Esse resultado pode estar ligado ao preenchimento das irregularidades côncavas na superfície das partículas de ferro com as nanopartículas, as quais acabam contribuindo para o aumento da densidade da partícula individual pela ocupação de um espaço anteriormente vazio.

Figura 45 - Densidade aparente e escoabilidade dos pós de ferro revestidos e ABC 100.30 não revestido e tratado termicamente para crescimento de grão.



Fonte: Autoria própria.

O aumento do tempo de mistura, e conseqüente aumento da espessura da camada de zinco, também parecem ter um efeito mais influente sobre a escoabilidade do que a camada de ácido bórico. Embora não esteja muito claro a razão desse comportamento, uma maior quantidade de óxido de zinco na superfície das partículas permitiu uma leve redução do tempo de escoamento.

De fato, estudos mais aprofundados e que fogem ao escopo desse trabalho seriam necessários para uma maior compreensão dos mecanismos que levaram aos efeitos observados. É, no entanto, válido apontar que a adição dos revestimentos isolantes ao pó de ferro permitiu uma melhoria considerável das propriedades tecnológicas em relação ao pó ABC 100.30 tratado e não revestido.

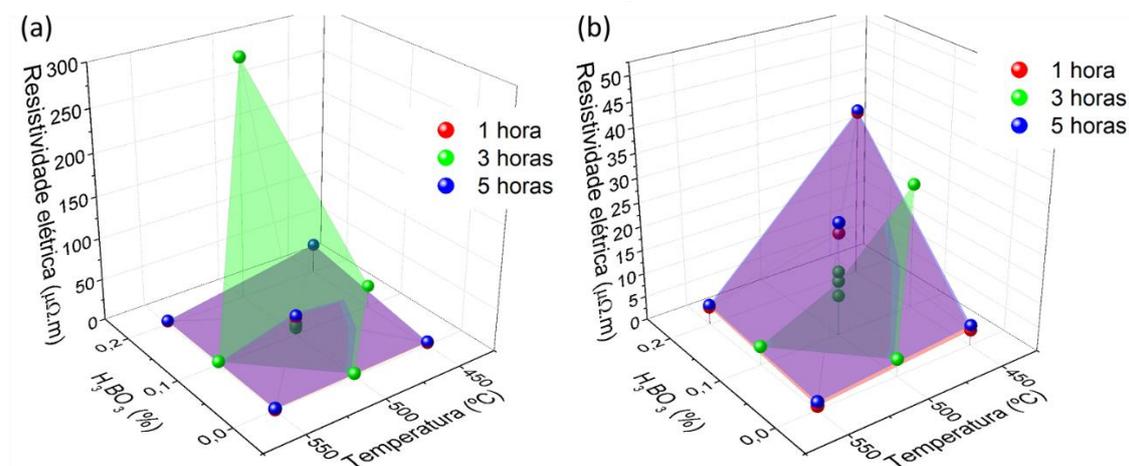
5.3.2.2 Resistividade elétrica

As medidas de resistividade elétrica efetuadas nos toróides, compactados e tratados termicamente, foram realizadas em uma bancada desenvolvida pelo laboratório Grucad no Departamento de Engenharia Elétrica da UFSC. Os resultados dessas medições estão apresentados na Figura 46 e expressas em uma tabela no APÊNDICE A. Por conta do resultado de resistividade elétrica muito mais elevado apresentado por uma das amostras, a Figura 46 apresenta também um detalhamento do comportamento da resistividade elétrica das demais amostras.

Percebe-se através da análise dos resultados de resistividade elétrica que ocorre uma redução dessa propriedade conforme utiliza-se maiores temperaturas de tratamento

térmico e menores concentrações de ácido bórico. Tal resultado demonstra que, apesar da sinergia entre as nanopartículas e a camada de óxido de boro, ainda pode ocorrer fluxo de B_2O_3 vítreo (transição vítrea em $307\text{ }^\circ\text{C}$ (BOTTA et al., 2008)) para fora da interface entre as partículas metálicas, levando à redução da resistividade do material processado sob essas condições.

Figura 46- (a) Resistividade elétrica dos compósitos produzidos. (b) Detalhamento dos resultados de resistividade fora do caso excepcional de 0,2% - $500\text{ }^\circ\text{C}$ - 3 horas.



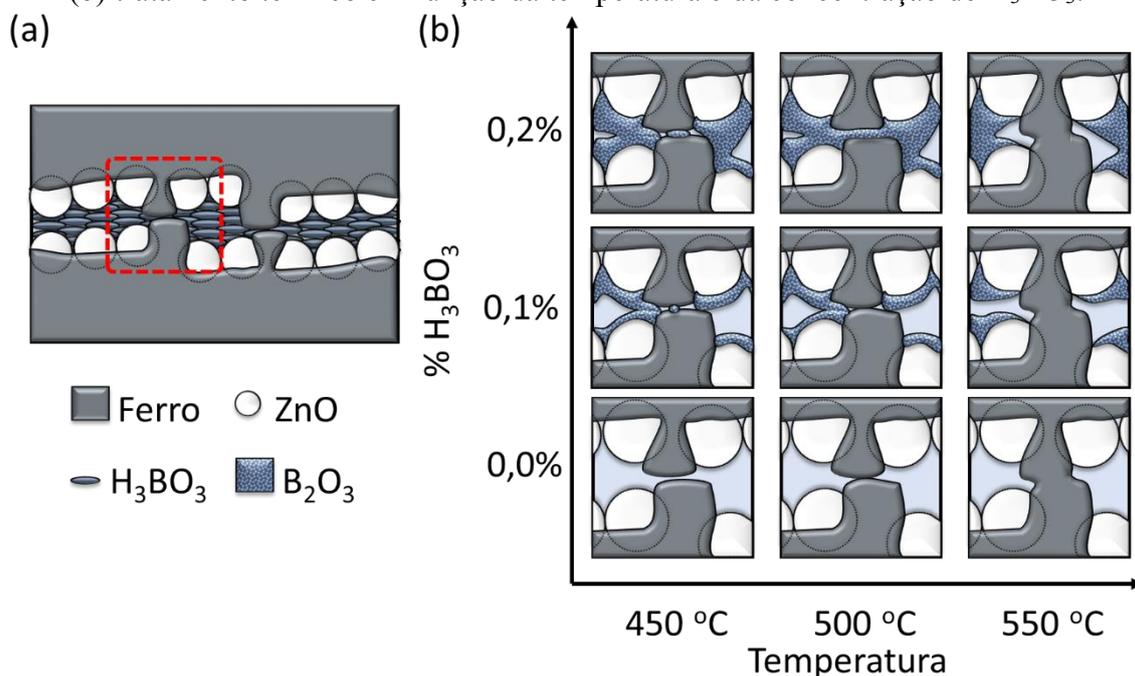
Fonte: Autoria própria.

Outro ponto importante revelado por essa análise é a pequena variação da resistividade como resposta ao tempo de mistura, como se percebe pela superposição dos valores de resistividade apresentados pelas amostras processadas com 1 e 5 horas de tempo de mistura. Isso mostra que apesar das diferenças observadas em relação à espessura da camada de nanopartículas de óxido de zinco, medida indiretamente via EDX (Figura 32), amostras produzidas com tempo de mistura de apenas 1 hora são passíveis de atingir altos valores de resistividade elétrica, desde que ajustados os demais parâmetros de processamento.

Ainda analisando os resultados da Figura 46, percebe-se claramente um resultado de resistividade muito mais elevado obtido para a amostra produzida com os parâmetros: 3 horas de mistura, 0,2% de H_3BO_3 e tratado à $500\text{ }^\circ\text{C}$. Embora careça de comprovação via técnicas avançadas de microscopia, vê-se como possível explicação para esse resultado o efeito auto regenerativo da fase vítrea durante o tratamento térmico. Como forma de ilustrar o que se entende como possibilidade para explicar os mecanismos envolvidos durante o processamento dos compósitos e sua resposta na resistividade elétrica, produziu-se o esquemático da Figura 47.

Como exemplificado pela Figura 47a, durante a compactação ocorre a incrustação das nanopartículas, ou aglomerados de nanopartículas, de ZnO na superfície da partícula de ferro. Em resposta a essa penetração, a superfície metálica deforma podendo gerar pequenos contatos não isolados entre partículas vizinhas. Além disso, outros mecanismos podem estar atuando na quebra desse revestimento como o atrito entre as partículas durante o rearranjo das partículas de ferro revestidas durante a compactação ou a própria deformação plástica da partícula como um todo imposta pelas altas cargas aplicadas sobre o material nessa etapa de produção. De fato, o que se pode afirmar é que durante essa etapa do processo, tem-se o efeito caracterizado como quebra do revestimento, fenômeno bastante conhecido na compactação de compósitos magnéticos moles com isolantes inorgânicos.

Figura 47 - Evolução microestrutural esperada do SMC após (a) compactação e (b) tratamento térmico em função da temperatura e da concentração de H_3BO_3 .



Fonte: Autoria própria.

Durante o tratamento térmico, a microestrutura do compósito de dupla camada continua a evoluir justamente com a transformação da segunda camada isolante – degradação de H_3BO_3 e formação de B_2O_3 – e com o molhamento dessa camada vítrea em relação à camada de ZnO e à superfície da partícula metálica como ilustrado no esquemático da Figura 47b.

Para as amostras produzidas sem ácido bórico, o contato metálico presente mesmo quando a amostra é tratada em baixa temperatura leva o material a apresentar uma baixa resistividade elétrica. O aumento da temperatura pode, no entanto, aumentar ainda mais esses contatos metálicos e conseqüentemente reduzir ainda mais a resistividade elétrica do SMC. Apesar das temperaturas serem relativamente baixas quando comparadas com a temperatura convencional para sinterização de ferro, a grande energia acumulada nessas pequenas regiões, com grande área superficial, pode promover esse processo mesmo nas temperaturas reduzidas utilizadas para tratamento térmico dos SMCs.

Por outro lado, as amostras produzidas contendo 0,1% de H_3BO_3 em peso mostraram uma resistividade elétrica um pouco mais elevada por conta de uma maior fração de material isolante que pode evitar o contato direto entre as partículas metálicas. Porém, o aumento da temperatura reduz a viscosidade do óxido de boro vítreo, o que somado à baixa molhabilidade desse composto em relação à superfície metálica faz com esse escoar rapidamente para fora da interface entre as partículas vizinhas, reduzindo assim a resistividade elétrica.

No entanto, quando de uma adição ainda maior de elemento isolante, como no caso de 0,2% de H_3BO_3 , a amostra tratada em 450 °C apresenta uma resistividade ainda maior que a amostra tratada em mesma temperatura contendo 0,1% de H_3BO_3 . Assume-se que esse efeito esteja relacionado com a probabilidade de haver uma fração desse isolante na interface entre as partículas vizinhas, a qual se torna maior à medida que o material apresenta uma maior fração mássica do dito isolante. Porém, o aumento da temperatura para níveis muito superiores, como em 550 °C, reduz a viscosidade da fase vítrea a ponto de esta fluir da interface entre os contatos metálicos mesmo havendo uma maior quantidade mássica de isolante. Dessa forma, temperaturas próximas de 550 °C ainda devem ser evitadas para que o compósito não tenha a resistividade elétrica muito reduzida. Por fim, o resultado de resistividade expressivamente maior apresentado pela amostra contendo 0,2% de H_3BO_3 e tratada em 500 °C pode ser avaliada como um ponto em que a fase vítrea consegue fluir o suficiente para regenerar o isolamento quebrado na compactação, desde que haja uma quantidade suficiente de isolante vítreo na composição do compósito para formação de uma fase contínua. Parâmetros de processamento próximos dessa condição podem se mostrar muito úteis para aplicação do material desenvolvido nesse trabalho, em especial para operação em alta frequência.

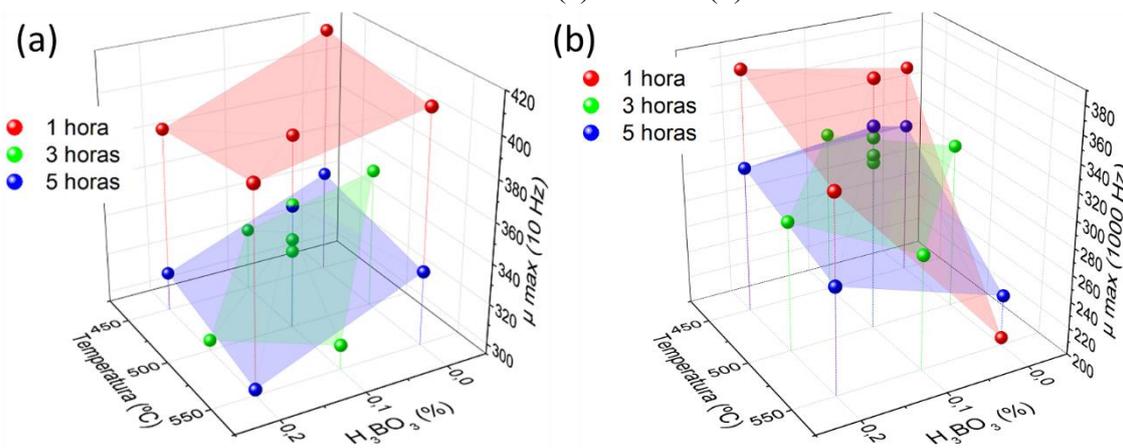
5.3.2.3 Permeabilidade magnética relativa

Os toróides, devidamente compactados, tratados e bobinados, foram avaliados em uma bancada comercial da Brockhaus (MPG200D) para medição de propriedades magnéticas em termos de perdas e permeabilidade magnética relativa.

A permeabilidade magnética, dada pela razão entre B_{\max} e H_{\max} , é aqui tratada nessa seção na forma da permeabilidade magnética relativa máxima, isto é, a maior permeabilidade magnética relativa apresentada pelo compósito em uma determinada frequência. Em todos os casos analisados, a permeabilidade máxima foi observada para uma indução igual a 0,4 T, e essas medidas encontram-se tabeladas no APÊNDICE B.

A Figura 48 apresenta os valores de permeabilidade relativa máxima encontrados para os toróides produzidos e medidos na condição de 10 Hz e 1000 Hz, onde os pontos representam as medidas realizadas e as superfícies são apenas guias para os olhos.

Figura 48 - Permeabilidade magnética relativa máxima dos compósitos produzidos. Medidas realizadas em (a) 10 Hz e (b) 1000 Hz.



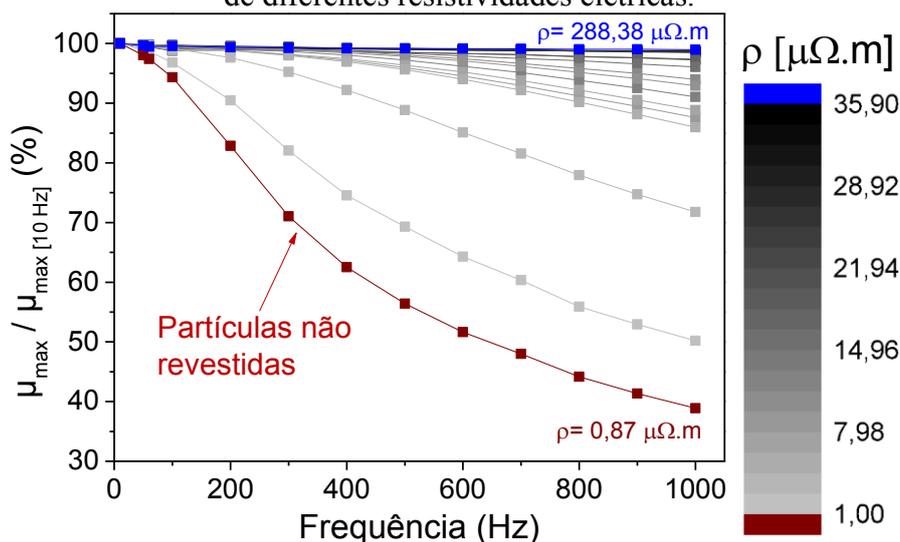
Fonte: Autoria própria.

A partir das medidas de permeabilidade em 10 Hz, Figura 48a, pode-se observar que há um aumento dessa propriedade nas amostras com menor quantidade de H_3BO_3 e com menores tempos de mistura. Isto é, a permeabilidade em 10 Hz é aumentada à medida em que se observam condições para formação de camada de isolantes menos espessas. Esses resultados podem ser explicados pela redução da fração volumétrica de material não-ferromagnético e da maior quantidade de contatos entre as partículas, fatores que contribuem para o aumento da permeabilidade em baixas frequências como discutido por diversos autores e sumarizado em (PÉRIGO et al., 2018).

A mesma interpretação do parágrafo anterior também se aplica para o fato de não haver variação expressiva da permeabilidade em 10 Hz para as amostras com tempo de mistura de 3 e 5 horas. Isto é, quando todos os demais parâmetros de produção do compósito são fixados, o aumento do tempo de mistura de 3 para 5 horas não produz aumento significativo da espessura da camada de ZnO e, conseqüentemente, tem-se pouca variação da fração volumétrica de material não-ferromagnético e, finalmente, da permeabilidade magnética. Essa discussão também concorda com os resultados apresentados anteriormente para análise semi-quantitativa dessa característica via EDX (Figura 32), em que não se observou aumento significativo na porcentagem mássica de Zn na superfície das partículas recobertas.

Já a temperatura de tratamento térmico pouco afetou a permeabilidade magnética das amostras em 10 Hz, mas o uso de uma temperatura mais alta levou a uma forte queda na permeabilidade em 1000 Hz de várias amostras. A razão para isso está relacionada com a queda na resistividade elétrica observada para essas mesmas amostras, pois esse fenômeno está relacionado com os contracampos gerados pelas correntes parasitas no material magnético (PÉRIGO et al., 2018). De fato, o efeito desses contra-campos gerados pelas correntes parasitas passa a ser maior à medida que a frequência é aumentada devido a maior intensidade dessas correntes nessas condições. Além disso, observa-se ainda que ocorrem quedas maiores na permeabilidade para amostras com menores resistividades elétricas, como apresentado na Figura 49 através da razão entre a permeabilidade numa dada frequência e a permeabilidade medida em 10 Hz para todas as amostras produzidas. Incluiu-se ainda, nessa análise, uma amostra feita a partir do pó ABC 100.30 não revestido, atestando mais uma vez uma forte queda na permeabilidade por conta da baixa resistividade elétrica do material.

Figura 49 - Queda na permeabilidade magnética em função da frequência para amostras de diferentes resistividades elétricas.



Fonte: Autoria própria

5.3.2.4 Perdas magnéticas e coeficientes do modelo de separação de perdas

As amostras produzidas nessa etapa de otimização tiveram suas perdas magnéticas ajustadas ao modelo de separação de perdas para obtenção dos coeficientes α , K_H e K_D de cada amostra seguindo os mesmos passos descritos na seção 5.3.1.2. Os resultados dos coeficientes ajustados são sumarizados na Tabela 4 juntamente da ordem de produção da amostra e dos níveis das variáveis Tempo de Mistura, Concentração de H_3BO_3 e Temperatura de Tratamento Térmico utilizadas na sua fabricação. Para efeito de comparação, foram também definidos os valores dos coeficientes do modelo para a amostra produzida com pó ABC 100.30 não revestida, em que se observa um valor de K_D , coeficiente associado às perdas dinâmicas, relativamente alto quando comparado às outras amostras, à exceção da amostra 6. De fato, o comportamento da amostra 6, em termos de K_D , se assemelha ao do pó não revestido por conta de sua baixa resistividade elétrica, resultado do processamento em alta temperatura de um compósito contendo apenas a camada isolante de ZnO nanoparticulado produzida com um tempo de mistura de 1 hora.

Tabela 4 - Coeficientes α , K_H e K_D obtido para as amostras produzidas.

Amostra	Tempo [horas]	H ₃ BO ₃ [%]	Temperatura [°C]	α	K_H	K_D
1	1	0,2	450	1,69	1,1E-06	6,4E-11
2	5	0,2	450	1,67	1,3E-06	6,7E-11
3	1	0,0	450	1,75	7,1E-07	3,7E-10
4	5	0,0	450	1,73	8,7E-07	3,5E-10
5	5	0,0	550	1,73	7,0E-07	7,8E-10
6	1	0,0	550	1,77	5,2E-07	1,2E-09
7	3	0,1	500	1,70	1,0E-06	1,5E-10
8	1	0,2	550	1,74	6,1E-07	3,4E-10
9	3	0,1	500	1,72	8,7E-07	2,0E-10
10	3	0,1	500	1,71	9,3E-07	1,7E-10
11	5	0,2	550	1,69	8,9E-07	3,3E-10
12	1	0,1	500	1,71	8,4E-07	9,7E-11
13	3	0,0	500	1,73	7,3E-07	3,7E-10
14	3	0,2	500	1,68	1,1E-06	5,1E-11
15	3	0,1	550	1,71	8,1E-07	3,5E-10
16	5	0,1	500	1,70	9,1E-07	9,1E-11
17	3	0,1	450	1,70	1,1E-06	8,9E-11
ABC 100.30	0	0,0	500	1,79	5,3E-07	1,3E-09

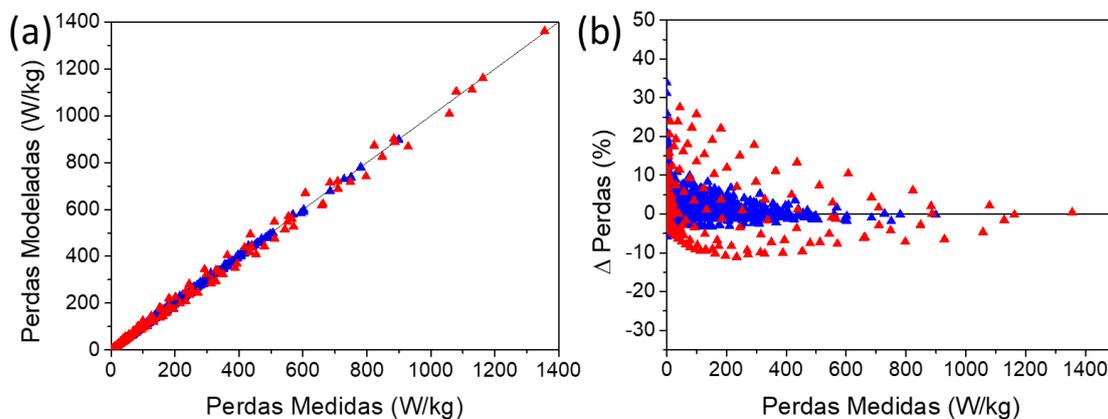
Fonte: Autoria própria.

Em posse dos coeficientes apresentados na Tabela 4, pode-se usar o modelo de separação de perdas para SMCs (Equação 17) para calcular as perdas e verificar a aderência desse modelo em relação às perdas medidas. Essa verificação está apresentada de forma gráfica na Figura 50a, em que se observa uma razão próxima de 1 entre os dados medidos e os dados estimados usando os coeficientes α , K_H e K_D , onde a reta é uma guia para os olhos de coeficiente angular igual a 1. A diferença percentual de perdas (Δ Perdas), conforme mostrado na Figura 50b, estão concentradas aproximadamente entre 30% e -10%, com as maiores variações estando associadas às estimativas realizadas para amostra 6 como destacado nos pontos em vermelho.

De fato, a condição matemática para o modelo sugerido por Kollár *et al.* que leva as perdas excedentes a serem proporcionais ao quadrado da frequência, e serem tratadas juntamente das perdas por corrente parasita dentro de um único coeficiente K_D , exige que o material possua alta resistividade elétrica (KOLLÁR *et al.*, 2013). Portanto, dada a baixa resistividade elétrica apresentada pela amostra 6, essa condição não se faz verdadeira e, conseqüentemente, se observa grandes diferenças percentuais entre as perdas estimadas usando a equação de separação de perdas para SMCs e as perdas medidas para essa amostra especificamente. Dessa forma, ao desconsiderar os resultados referentes à amostra 6 por conta dos argumentos expostos, os valores de Δ Perdas das

demais amostras concentram-se principalmente entre 20% e -5% para baixos valores de perdas, reduzindo ainda mais essas variações para perdas maiores.

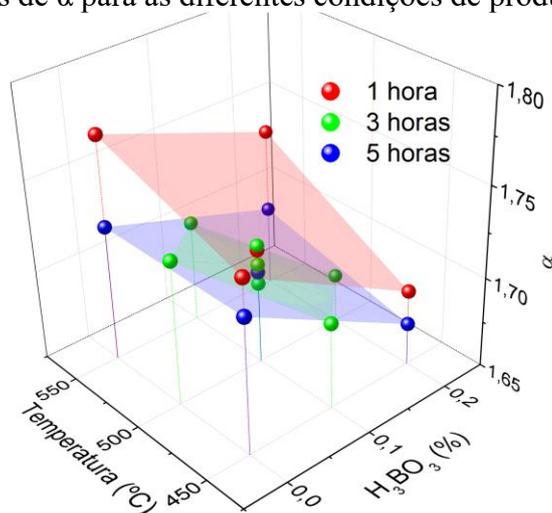
Figura 50 – (a) Aderência das perdas modeladas às perdas medidas e (b) diferença percentual entre as perdas modeladas e medidas. Pontos em vermelho destacam às observações relacionadas à amostra 6.



Fonte: Autoria própria.

Os efeitos do Tempo de Mistura, Concentração de H_3BO_3 e Temperatura de Tratamento Térmico sobre os valores dos coeficientes do modelo de separação de perdas adotados para os compósitos produzidos nesse trabalho estão apresentados na Figura 51, Figura 52 e Figura 53, respectivamente, para os coeficientes α , K_H e K_D . As superfícies apresentadas nesses gráficos são apenas guias para os olhos a fim de facilitar as comparações entre amostras.

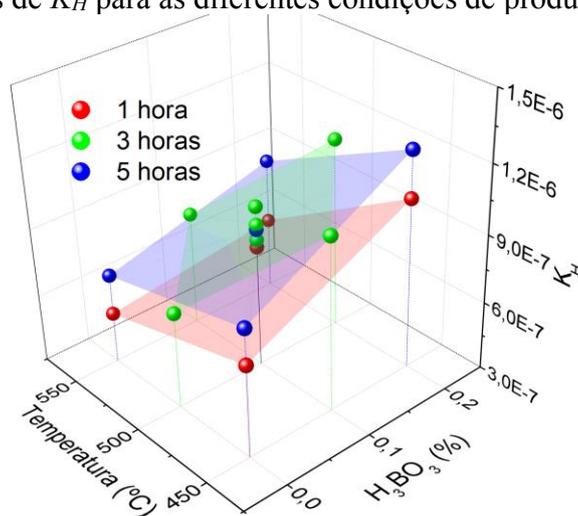
Figura 51 – Valores de α para as diferentes condições de produção dos compósitos.



Fonte: Autoria própria.

Através da análise do gráfico da Figura 51, percebe-se que α tende a aumentar à medida que se diminui a concentração de H_3BO_3 e se utiliza um menor tempo de mistura. No entanto, observa-se ainda que este coeficiente pouco responde a variações na temperatura de tratamento térmico, exceto quando em amostras com tempo de mistura de apenas 1 hora. De fato, as tendências observadas para o coeficiente α relembram, em certo grau, as tendências observadas para a permeabilidade máxima em baixa frequência apresentada anteriormente na Figura 48, incluindo o fato de não parecer haver diferença significativa dos valores apresentados pelas amostras produzidas com 3 e 5 horas de tempo de mistura. Embora não se tenha encontrado na literatura de forma explícita a relação do coeficiente α com a microestrutura do compósito magnético mole, os resultados encontrados apontam para uma certa correlação com a permeabilidade e, portanto, para uma dependência de α em relação a espessura da camada isolante e contatos não isolados entre as partículas. O alto valor de α encontrado para a amostra produzida com pó ABC 100.30 sem revestimento ($\alpha = 1,79$) também concorda com a observação realizada para os compósitos, ou seja, quanto menor a fração isolante do compósito e maior número de contatos metálicos entre as partículas ferromagnéticas, maior se torna o valor de α .

Figura 52 – Valores de K_H para as diferentes condições de produção dos compósitos.

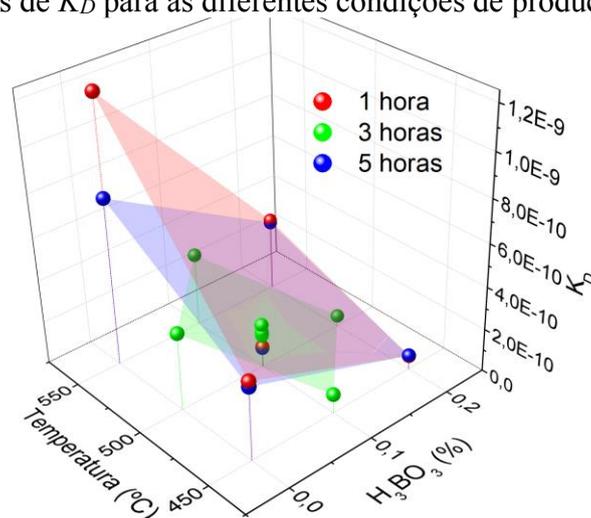


Fonte: Autoria própria.

Ao analisar a equação do modelo de separação de perdas para SMCs pode-se observar que pequenas variações de α poderiam causar grande impacto sobre o termo que representa as perdas por histerese, sobretudo para induções mais elevadas. Dessa forma, idealmente se busca a redução de α para levar a redução das perdas por histerese, exceto

quando os fatores que levam a diminuição de α levem simultaneamente a um aumento muito superior do coeficiente K_H . No entanto, se observa na Figura 51 e na Figura 52 que os valores definidos para K_H são alterados mais fortemente que os valores de α dada a modificação dos parâmetros de processamento, tornando assim o impacto de K_H sobre as perdas por histerese maior que o de α . O efeito do tempo de mistura na passagem de 3 para 5 horas também não afeta o coeficiente K_H , mas a redução do tempo para 1 hora permite reduzir consideravelmente o valor desse coeficiente devido à redução da espessura da camada isolante e aumento da interação magnética entre partículas vizinhas, concordando com dados reportados na literatura (PÉRIGO et al., 2018; SHOKROLLAHI; JANGHORBAN, 2007a). A mesma interpretação em relação à espessura da camada isolante pode ser adotada quando na redução de K_H com o uso de menores percentuais de H_3BO_3 . Percebe-se também a redução do coeficiente K_H pelo aumento da temperatura, relacionado com o maior alívio de tensões promovido de forma mais efetiva em altas temperaturas conforme também reportado na literatura (EVANGELISTA et al., 2016; PÉRIGO et al., 2018; SHOKROLLAHI; JANGHORBAN, 2007a, 2007b; TONTINI et al., 2019).

Figura 53 – Valores de K_D para as diferentes condições de produção dos compósitos.



Fonte: Autoria própria.

Quanto aos resultados observados para o coeficiente K_D em função dos parâmetros de processamento, apresentados na Figura 53, observa-se um aumento desse coeficiente com o aumento da temperatura de tratamento térmico e com menores percentuais de H_3BO_3 , parâmetros que também levam a redução da resistividade elétrica tal como apresentado anteriormente na Figura 46. De fato, uma forte correlação do coeficiente K_D

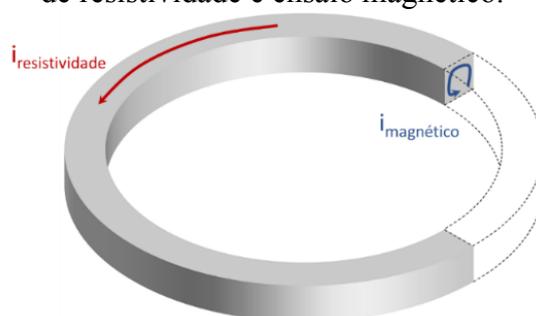
e da resistividade elétrica já era esperada pela análise das equações para cálculo das perdas por corrente parasita interparticular e das perdas excedentes, apresentadas nas seções 3.3.2 e 3.3.3 (KOLLÁR et al., 2013). Além disso, embora não tenham sido observadas diferenças significativas de K_D em relação ao tempo de mistura na maioria dos casos, as amostras produzidas com 0,0% de H_3BO_3 e tratadas em 550 °C claramente apresentam comportamentos distintos para os tempos de mistura de 1 e 5 horas. Como mostrado na Figura 53, nesse caso a amostra com 1 hora de tempo de mistura demonstra um valor maior de K_D do que a produzida com 5 horas de tempo de mistura. Novamente, esse resultado tem forte correlação com a resistividade elétrica apresentada por essas amostras, onde a amostra com tempo de 5 horas mostrou capacidade de isolar as partículas de ferro, enquanto que para 1 hora de mistura a espessura de camada se mostra demasiadamente fina e o isolamento acaba sendo prejudicado em alta temperatura.

É importante, no entanto, salientar que devido às particularidades do dispositivo desenvolvido no laboratório Grucad para medição de resistividade elétrica, as correntes elétricas que fluem dentro da amostra toroidal correm em sentido perpendicular às correntes parasitas que surgem nos ensaios magnéticos conforme ilustrado na Figura 54. A discussão realizada até esse momento do trabalho considera um comportamento isotrópico por parte do compósito magnético mole, o que é comumente reportado na literatura devido à microestrutura típica desse material (PÉRIGO et al., 2018; SHOKROLLAHI; JANGHORBAN, 2007a). No entanto, existem trabalhos envolvendo novas formas de medição tridimensionais de SMCs que reportam um certo grau de anisotropia como o aumento da coercividade no sentido de compactação devido à modificações no tamanho de grão, microtensões residuais e aumento do ancoramento das paredes de domínio (YONGJIAN LI et al., 2014). Como forma de verificar se tal comportamento anisotrópico também inclui a resistividade elétrica do material, foi analisada a relação entre as resistividades elétricas medidas e os valores dos coeficientes K_D ajustados para cada amostra, resultando no gráfico da Figura 55.

Como visto na Figura 55, existe uma forte correlação entre a resistividade elétrica e os coeficientes K_D que recai sobre uma lei de potência com um excelente ajuste ($R^2 = 0,98676$). De fato, observa-se que pequenos incrementos na resistividade elétrica causam uma rápida redução de K_D , indicando a necessidade de uma resistividade elétrica preferencialmente acima de 3 $\mu\Omega.m$ para manter o controle sobre as perdas dinâmicas. Além disso, percebe-se que o atingimento de resistividades elétricas extremamente elevadas causa alguma redução do valor de K_D , porém de maneira muito reduzida quando

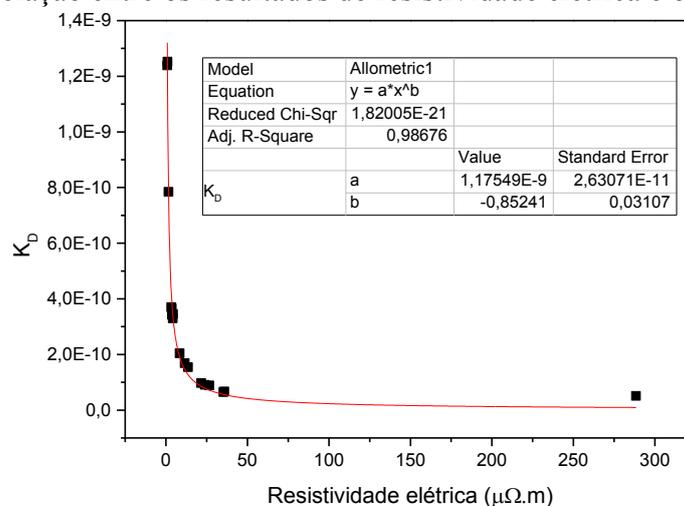
comparado ao efeito observado para pequenos incrementos de resistividade elétrica em amostras muito condutoras.

Figura 54 - Direções das correntes elétricas induzidas no material SMC durante ensaio de resistividade e ensaio magnético.



Fonte: Autoria própria.

Figura 55 - Correlação entre os resultados de resistividade elétrica e os coeficientes K_D .



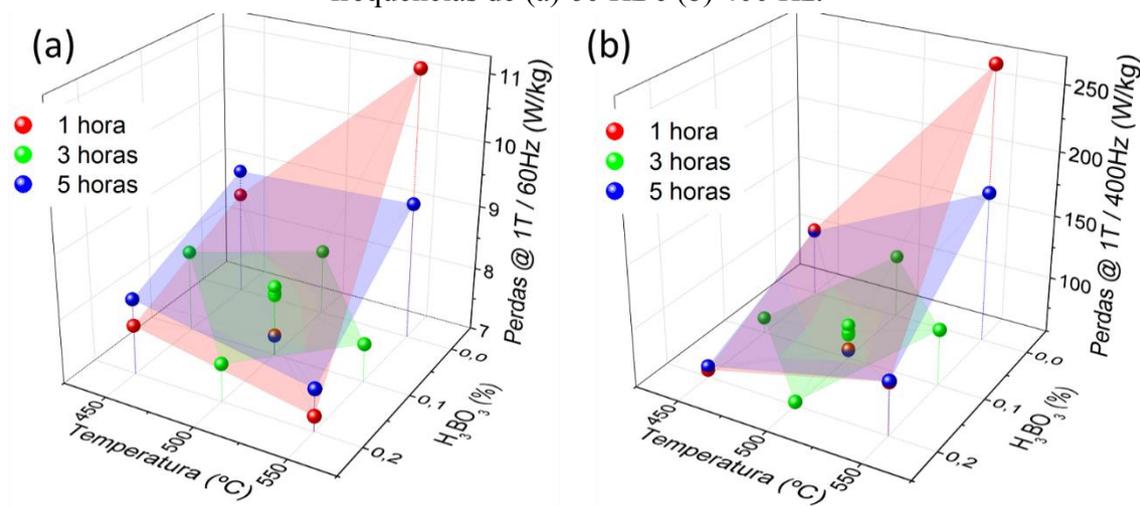
Fonte: Autoria própria.

Através do equacionamento de perdas realizado por Kollár para materiais SMC (KOLLÁR et al., 2013), percebe-se que as perdas por corrente parasita interparticular e as perdas excedentes são inversamente proporcionais à resistividade elétrica do compósito. No entanto, as perdas por correntes parasitas intraparticulares são inversamente proporcionais à resistividade elétrica da partícula metálica, a qual é naturalmente inferior àquela apresentada pelo SMC. Dessa forma, as perdas dinâmicas não são exatamente proporcionais ao inverso da resistividade elétrica do compósito (ρ^{-1}), mas sim uma relação de potência com valor do expoente, em módulo, inferior a 1 para compensar a participação das perdas ocorridas no interior da partícula. Sendo assim, credita-se às perdas por corrente parasita intraparticulares o fato do coeficiente no

expoente da equação de potência ajustada à relação K_D versus resistividade elétrica ser igual a -0,85241. Caindo, dessa forma, sobre o domínio do modelamento de perdas realizado por Kollár, o qual considera as propriedades do SMC como isotrópicas para tal equacionamento. Assim, é possível dizer que apesar da caracterização da resistividade elétrica utilizar da medida de uma corrente elétrica em uma direção diferente das correntes parasitas que surgem durante as medidas magnéticas, o caráter isotrópico do material faz com que essas propriedades sejam correlacionáveis. Com isso, pode-se utilizar a medida de resistividade elétrica como uma forma de caracterizar SMCs de forma rápida durante o desenvolvimento de novos sistemas isolantes por não exigir preparação adicional da amostra, como o bobinamento necessário para medição das propriedades magnéticas.

Com as observações realizadas sobre os coeficientes α , K_H e K_D e conjecturas a respeito da microestrutura do compósito, pode-se melhor compreender os resultados das perdas medidas nos toróides produzidos. À título de exemplo, na Figura 56 são apresentadas as perdas totais medidas em indução máxima de 1 T nas frequências de 60 e 400 Hz. Ao focar nas menores perdas obtidas em cada uma dessas condições, vê-se que existe uma mudança relevante dos parâmetros que levam à essas menores perdas. Essa mudança é perceptível sobretudo para as temperaturas de tratamento térmico que levaram às menores perdas, as quais passam de 550 °C para 500 °C quando a frequência é aumentada de 60 para 400 Hz. Essas mudanças estão inevitavelmente atreladas à proporção das perdas por histerese e das perdas dinâmicas sobre as perdas totais, sendo que a parcela das perdas dinâmicas aumenta mais rapidamente do que a parcela das perdas por histerese à medida que a frequência é aumentada. Dessa forma, é importante ter conhecimento dos efeitos do processamento sobre os coeficientes do modelo de separação de perdas, e conseqüentemente sobre cada parcela dos mecanismos de perdas, para ajustar o processo desses compósitos de acordo com a sua aplicação pretendida.

Figura 56 - Perdas magnéticas medidas em indução magnética máxima de 1T e frequências de (a) 60 Hz e (b) 400 Hz.



Fonte: Autoria própria.

5.3.2.5 Modelamentos e otimizações de processamento

Tendo em vista os resultados expostos acerca das perdas dos compósitos magnéticos moles produzidos e da dependência dessa propriedade em relação aos parâmetros de processamento, torna-se interessante o estabelecimento de um modelo para previsão e otimização das perdas baseado nas características de processo do compósito.

Para tanto, através da chamada metodologia de superfície de resposta, foram estudados alguns modelos empíricos que correlacionam os coeficientes α , K_H e K_D com os parâmetros de processamento Tempo de Mistura, Concentração de H_3BO_3 e Temperatura de Tratamento Térmico. Através dessa metodologia foi possível estabelecer modelos de regressão baseados nos pontos experimentais apresentados na Tabela 4 para estimar o valor dos coeficientes do modelo de separação de perdas, e conseqüentemente das perdas dos SMCs, para diferentes condições de processamento.

Uma vez que os dados coletados se encontram distribuídos na forma de um planejamento de experimento do tipo composto central, a forma da equação com todos os termos que podem ser utilizados no modelo é dada genericamente na Equação 19.

$$\alpha, K_H, K_D = c_0 + c_1T + c_2t + c_3H + c_4TH + c_5Tt + c_6Ht + c_7T^2 + c_8t^2 + c_9H^2 \quad (19)$$

em que T, t e H fazem referência aos valores, respectivamente, de Temperatura de Tratamento Térmico, Tempo de Mistura e Concentração mássica de H_3BO_3 ; e c_0 a c_9 são coeficientes empíricos ajustados aos dados medidos.

Com o modelo matemático em mãos, é possível estimar um ponto ótimo de processo mesmo que esse ponto em particular não tenha sido executado. Nesse caso, a qualidade de predição de um determinado modelo se torna uma das características mais relevantes na escolha do modelo a ser utilizado. Tal característica pode ser mensurada na forma de um coeficiente denominado P^2 , o qual é calculado seguindo os seguintes passos (ANDERSON; WHITCOMB, 2005; SPIESS, 2018):

1. Remoção de uma observação individual (i) do conjunto original (n dados) e readaptação do modelo de regressão com os n-1 dados restantes.
2. Medição do resíduo, isto é, da diferença entre o valor medido e o valor predito para o ponto “i” com o novo modelo de regressão e elevar a diferença ao quadrado.
3. Repetir o processo para todas as n observações e computar a soma de todas as diferenças ao quadrado. Essa soma é usualmente chamada de PRESS (*Predicted Residual Sum of Squares*).
4. Por fim, tem-se a equação $P^2 = 1 - (PRESS/SS_{CorTot})$. Em que SS_{CorTot} é a soma dos quadrados das diferenças dos pontos medidos em relação à média.

Dessa forma, quando realizando a regressão para gerar a superfície de resposta, pode-se adicionar ou remover termos da equação no sentido de maximizar P^2 . Com isso, evita-se o sobreajuste do modelo sobre os pontos medidos e, conseqüentemente, um modelo mais confiável em termos de predição é produzido (ANDERSON; WHITCOMB, 2005).

Como forma de analisar os modelos gerados, e escolher aqueles que apresentaram maior P^2 visando o uso dos mesmos para predição dos coeficientes α , K_H e K_D , foram utilizados os pacotes RcmdrPlugin.DoE (GROEMPING, 2014) e qpcR (SPIESS, 2018) do software livre R.

5.3.2.5.1 Modelamento 1

Partindo dos coeficientes do modelo de separação de perdas estabelecidos para todas as amostras medidas, apresentado anteriormente na Tabela 4, foram avaliados uma

série de modelos para α , K_H e K_D , buscando-se os modelos de maior capacidade de predição de novos valores, ou seja, os modelos com os maiores valores de P^2 .

Como procedimento geral, o primeiro modelo a ser testado é aquele que inclui todos os termos apresentados na Equação 19, de modo a perceber o efeito das variáveis principais, interações de segunda ordem entre variáveis e efeitos de segunda ordem das variáveis principais. Embora tal modelo tenderá a se adaptar melhor aos dados medidos, obtendo-se um valor de R^2 mais próximo de 1, essa superfície pode estar sofrendo sobreajuste, apresentando pequenas inflexões que tornam menos preciso o processo de predição de novas observações. Esse sobreajuste pode, no entanto, ser percebido pelo coeficiente R^2_{adj} , o qual é uma versão modificada do R^2 convencional, que leva em consideração o número de termos do modelo e que diminui quando termos que levam ao sobreajuste são adicionados ao modelo. Além disso o próprio coeficiente P^2 , demonstra o potencial do modelo para predição de novas observações e também é um forte indicador do sobreajuste. Além desses coeficientes, o erro padrão de regressão S também é um importante indicador para ser observado ao passo que esse representa a distância média entre os pontos medidos e a curva fitada. Além disso, 95% das observações devem cair dentro de $\pm 2S$ da superfície, servindo assim como uma aproximação rápida do intervalo de predição. Maiores informações sobre esses coeficientes podem ser encontradas em (ANDERSON; WHITCOMB, 2005; MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2011; SPIESS, 2018). Dito isso, a Tabela 5 demonstra, à título de exemplo, os valores desses coeficientes e a equação matemática para o modelo de K_H gerado utilizando todos os termos anteriormente mencionados.

Tabela 5 - Equação e coeficientes do modelo de K_H utilizando todos os possíveis termos.

Equação matemática de K_H			
$K_H = 10^{-10} \cdot [-3375 + 945 t + 71289 H + 54 T - 200,4 t^2 - 19909 H^2 - 0,075 T^2 + 937 tH + 1,22 tT - 111,7 HT]$			
S	R^2	R^2_{adj}	P^2
6,4516E-08	95,02%	88,62%	70,47%

Fonte: Autoria própria.

Uma forma eficaz para detectar quais dos termos não contribuem efetivamente para o ajuste da superfície sobre os dados mensurados é a observação do P-valor associado a cada termo na criação do modelo. P-valores mais próximos de 0 demonstram termos bastante relevantes, enquanto que termos com P-valores maiores podem ser a fonte

do sobreajuste. Dessa forma, a geração sucessiva de modelos de regressão, através da remoção consecutiva dos termos com altos P-valores, e observação dos coeficientes R^2_{adj} e P^2 permitem a obtenção de um modelo ideal quando escolhido o conjunto de termos que maximizam os valores desses coeficientes. Seguindo no exemplo iniciado para o modelamento de K_H , a Tabela 6 sumariza as informações relativas ao efeito de cada termo e seus respectivos P-valores, calculados pelo software R.

Tabela 6 - Efeitos e P-valores dos termos usados na regressão para modelamento de K_H .

Termo	Efeito	P-Valor	Ordem decrescente P-Valor
Constante	9468	*	*
Tempo (t)	1782	0,003	*
H ₃ BO ₃ (H)	2857	0,000	*
Temperatura (T)	-2826	0,000	*
Tempo ² (t ²)	-1603	0,082	5
H ₃ BO ₃ ² (H ²)	-398	0,629	2
Temperatura ² (T ²)	-375	0,649	1
Tempo*H ₃ BO ₃ (tH)	375	0,438	4
Tempo*Temperatura (tT)	243	0,610	3
H ₃ BO ₃ *Temperatura (HT)	-1117	0,044	6

Fonte: Autoria própria.

Os termos ordenados de forma decrescente com base em seus P-Valores (Tabela 6) foram sucessivamente retirados, seguido da realização de uma nova regressão com os termos restantes, sendo que os coeficientes desses subsequentes modelos estão apresentados na Tabela 7. Percebe-se então que os valores de S diminuem, enquanto R^2_{adj} e P^2 aumentam, à medida que os termos de maiores P-valores são removidos do modelo, até o momento em que tornam a subir com a retirada dos termos “Tempo²” e “H₃BO₃*Temperatura”. Dessa forma, tem-se que o modelo de melhor predição para K_H (Tabela 8), obtido a partir dos dados de todas as amostras produzidas, é dado pelos efeitos principais e pelos efeitos de segunda ordem da variável “Tempo” e da interação entre as variáveis “H₃BO₃” e “Temperatura”. Os modelos selecionados como de melhor predição apresentados nessa seção do trabalho serão denominados como Modelo 1 para comparação posterior.

Tabela 7 - Coeficientes dos modelos de regressão de K_H após a retirada consecutiva dos termos com altos P-Valores.

Modelo	S	R ²	R ² _{adj}	P ²
Todos os termos	6,452E-08	95,02%	88,62%	70,47%
Todos -T ²	6,132E-08	94,86%	89,72%	74,12%
Todos -T ² -H ²	5,978E-08	94,50%	90,23%	76,87%
Todos -T ² -H ² -tT	5,775E-08	94,30%	90,88%	84,53%
Todos -T² -H² -tT -tH	5,734E-08	93,82%	91,01%	86,15%
Todos -T ² -H ² -tT -tH -t ²	8,029E-08	86,79%	82,38%	70,94%
Todos -T ² -H ² -tT -tH -t ² -HT	8,871E-08	82,52%	78,49%	67,02%

Fonte: Autoria própria.

Tabela 8 - Equação e coeficientes do Modelo 1 para K_H .

Equação matemática de K_H			
$K_H = 10^{-10} \cdot [12890 + 1946 t + 70119 H - 17,09 T - 250,0 t^2 - 111,7 HT]$			
S	R ²	R ² _{adj}	P ²
5,734E-08	93,82%	91,01%	86,15%

Fonte: Autoria própria.

Assim como exemplificado para o modelamento de K_H , o procedimento foi também adotado para o modelamento dos coeficientes α e K_D . No entanto, no modelamento de K_D foi necessária ainda a troca de variável para $\sqrt{K_D}$, uma vez que os resíduos para o modelamento de K_D não seguiam uma distribuição normal (premissa para uso de análise de regressão), mas para $\sqrt{K_D}$ essa condição se torna satisfeita. Dessa forma, os modelos de melhor predição encontrados para α e K_D a partir dos dados de todas as amostras produzidas são apresentados, juntamente com os coeficientes dos modelos, na Tabela 9 e Tabela 10, respectivamente. É importante ainda mencionar que na equação definida como a de melhor predição para K_D não estão presentes termos relacionados à variável “Tempo”, seja na forma de variável principal ou efeito de segunda ordem, pois assim como já havia sido antecipado pela análise dos pontos medidos realizada na seção 5.3.2.4 não se observa efeito significativo dessa variável sobre K_D exceto para a amostra de menor resistividade elétrica.

Tabela 9 - Equação e coeficientes do Modelo 1 para α .

Equação matemática de α			
$\alpha = 10^{-3} \cdot [1616,8 + 10,8 t - 849 H + 0,322 T + 2,73 t^2 + 671 H^2 - 0,0688 tT + 0,980 HT]$			
S	R ²	R ² _{adj}	P ²
8,84E-03	93,33%	88,14%	80,53%

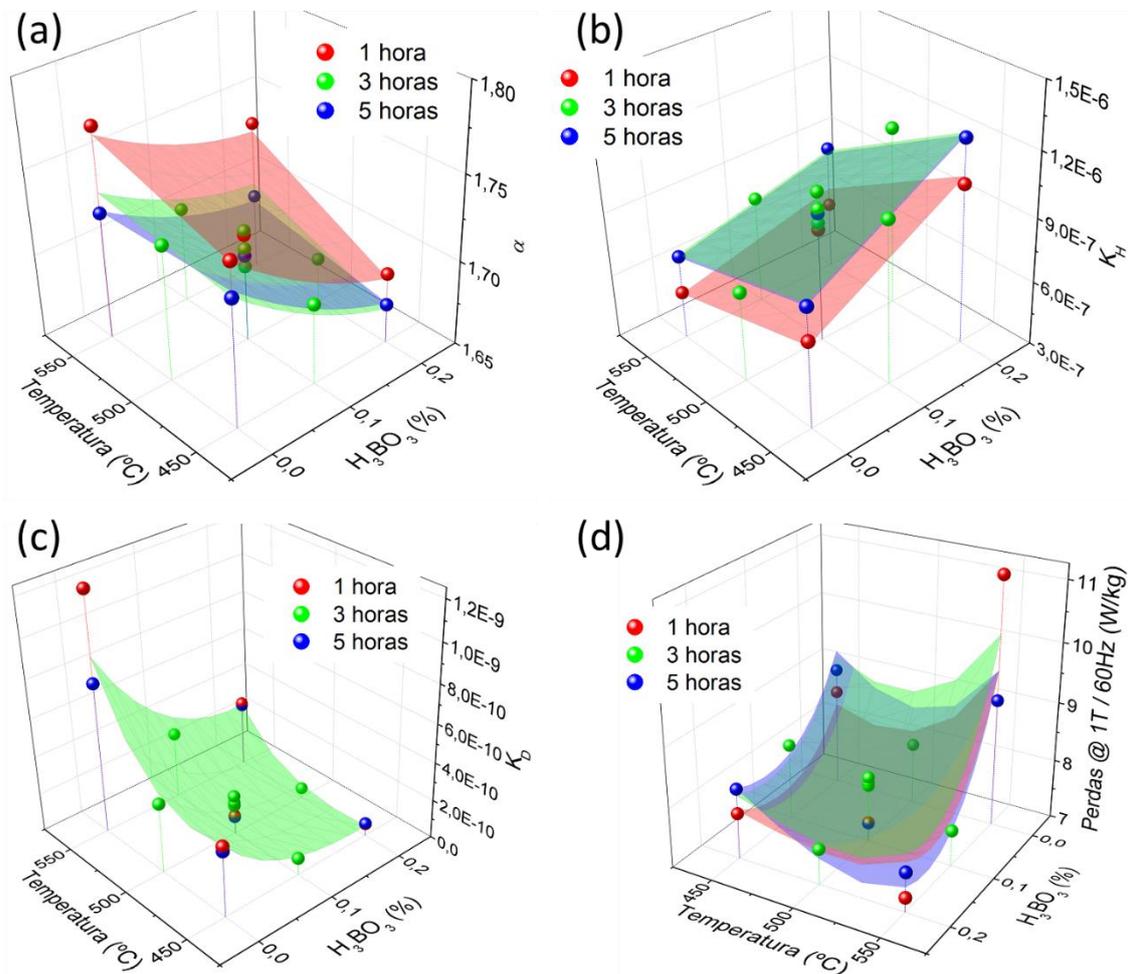
Fonte: Autoria própria.

Tabela 10 - Equação e coeficientes do Modelo 1 para K_D .

Equação matemática de K_D			
$\sqrt{K_D} = 10^{-7} \cdot [3913 - 1278 H - 15,93 T + 3384 H^2 + 0,01703 T^2]$			
S	R ²	R ² _{adj}	P ²
2,23E-06	93,41%	91,22%	86,53%

Fonte: Autoria própria.

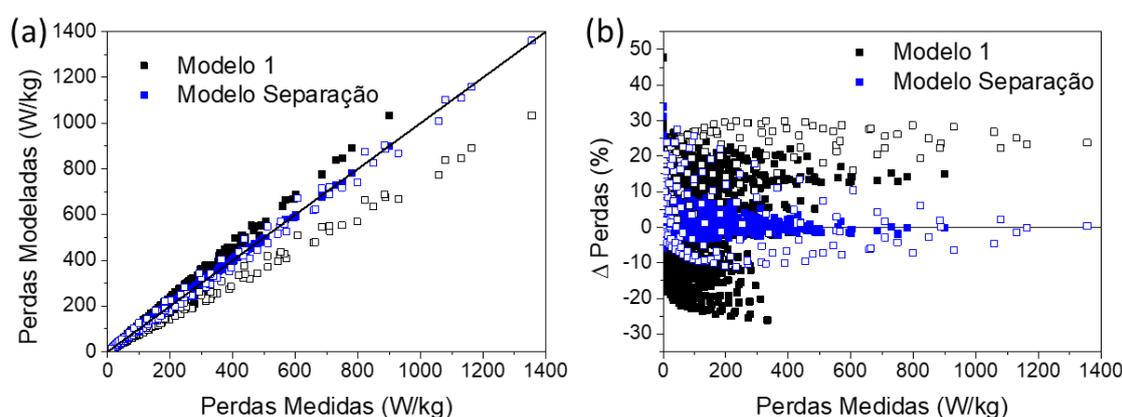
As representações gráficas das equações obtidos para K_H , α e K_D no Modelo 1 estão apresentadas na Figura 57, onde as superfícies foram geradas com base nas equações apresentadas respectivamente na Tabela 8, Tabela 9 e Tabela 10. Ainda na Figura 57 são apresentadas as perdas modeladas em 1 T – 60 Hz a partir da junção dos coeficientes K_H , α e K_D ajustados pelo modelo de separação de perdas. Os pontos apresentados nesses gráficos são os coeficientes previamente estabelecidos na seção 5.3.2.4 e as perdas medidas para comparação visual com o resultado do modelamento.

Figura 57 - Representações gráficas das superfícies de resposta dos coeficientes (a) α , (b) K_H , (c) K_D ; e (d) das perdas em 1 T - 60 Hz obtidos pelo Modelo 1.

Fonte: Autoria própria.

Percebe-se que os coeficientes α , K_H e K_D estimados pelo Modelo 1 encontram-se razoavelmente próximos dos coeficientes estabelecidos previamente na seção 5.3.2.4, à exceção dos pontos referentes a amostra 6 (1 hora – 0,0% H_3BO_3 – 550 °C), a qual, conforme discutido anteriormente, foge do comportamento de um SMC devido à falha do isolamento entre as partículas. No entanto, a influência exercida por esse ponto, em especial sobre os modelos de α e K_D , levam a uma aderência menor que a desejada das perdas estimadas em relação às perdas medidas como demonstram as superfícies de perdas da Figura 56d. Essa aderência pode também ser percebida nos gráficos da Figura 58, que relacionam diretamente as perdas modeladas com as perdas medidas e a diferença percentual entre esses valores. Como comparativo, o modelamento das perdas usando os coeficientes do modelo de separação de perdas para SMCs que foram estabelecidos para as amostras produzidas apresentados na seção 5.3.2.4, chamado aqui de Modelo Separação, também foi incluído nos gráficos da Figura 58.

Figura 58 – (a) Aderência dos modelos 1 e Separação às perdas medidas e (b) diferença percentual entre as perdas modeladas e medidas. Pontos destacados com interior do símbolo em branco apontam as observações relacionadas à amostra 6.



Fonte: Autoria própria.

A análise dos gráficos na Figura 58 permite observar que existe um Δ Perdas maior no Modelo 1 em relação ao apresentado pelo Modelo Separação. Vale lembrar que o Modelo Separação usa os coeficientes K_H , α e K_D obtidos para cada amostra produzida justamente reduzindo o valor da diferença percentual entre perdas medidas e modeladas. Dessa forma, o Modelo 1, ao se basear em uma superfície de resposta, deveria se aproximar, mas dificilmente produziria exatamente os mesmos valores de K_H , α e K_D utilizados no Modelo Separação. Por conta do erro embutido no processo de previsão

desses coeficientes por parte do Modelo 1 se observa uma menor aderência das perdas estimadas por esse modelo em relação às perdas que foram efetivamente medidas.

Ademais, pode-se perceber que os pontos que demonstram menor aderência na Figura 58 são àqueles relacionados à amostra 6, tanto para o Modelo 1 como para o Modelo Separação. Dado o fato que tal amostra possui um comportamento mais próximo do ferro puro do que de um SMC, o impacto que a mesma tem tanto sobre o Δ Perdas quanto sobre as estimativas de previsão dos coeficientes α , K_H e K_D vem no sentido de prejudicar a predição de novos valores. Dessa forma, decidiu-se testar um segundo modelo apresentado na seção a seguir em que essa amostra é removida dos dados base.

5.3.2.5.2 Modelamento 2

Removendo-se a amostra 6 do conjunto base e estabelecendo modelos de previsão segundo o mesmo procedimento exemplificado na seção 5.3.2.5.1 para escolha dos modelos de maior P^2 foi estabelecido o aqui chamado Modelo 2. O resultado desse processo é apresentado na forma das equações e dos valores de S, R^2 , R^2_{adj} e P^2 característicos dos modelos apresentados na Tabela 11, Tabela 12 e Tabela 13 para K_H , α e K_D , respectivamente.

Tabela 11 – Equação e coeficientes do Modelo 2 para K_H .

Equação matemática de K_H			
$K_H = 10^{-10} \cdot [13081 + 1967 t + 68888 H - 17,58 T - 252,7 t^2 - 109,0 HT]$			
S	R^2	R^2_{adj}	P^2
6,01E-08	92,02%	88,03%	80,66%

Fonte: Autoria própria.

Tabela 12 – Equação e coeficientes do Modelo 2 para α .

Equação matemática de α			
$\alpha = 10^{-3} \cdot [1772,2 - 23,25 t - 1033 H - 0,009 T + 2,90 t^2 + 1,672 HT]$			
S	R^2	R^2_{adj}	P^2
9,25E-03	86,83%	80,25%	62,51%

Fonte: Autoria própria.

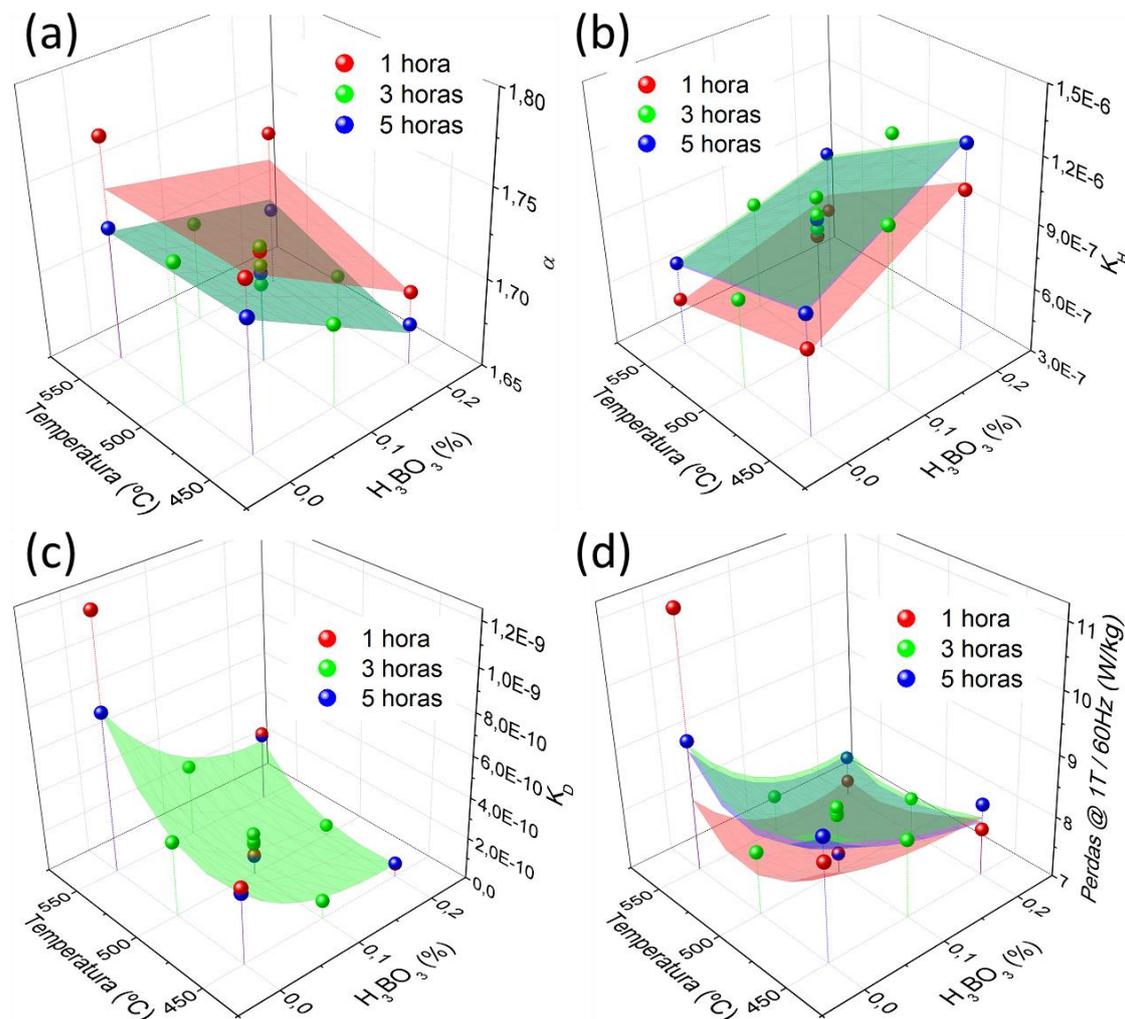
Tabela 13 – Equação e coeficientes do Modelo 2 para K_D .

Equação matemática de K_D			
$\sqrt{K_D} = 10^{-7} \cdot [3510 - 1116 H - 14,22 T + 2922 H^2 + 0,01518 T^2]$			
S	R^2	R^2_{adj}	P^2
1,54E-06	94,84%	92,96%	90,26%

Fonte: Autoria própria.

As representações gráficas das equações obtidas para K_H , α e K_D no Modelo 2 estão apresentadas na Figura 59, juntamente das perdas modeladas em 1T – 60 Hz. Os pontos apresentados nesses gráficos são os coeficientes previamente estabelecidos na seção 5.3.2.4 e as perdas reais medidas para comparação visual com o resultado do modelamento.

Figura 59 - Representações gráficas das superfícies de resposta dos coeficientes (a) α , (b) K_H , (c) K_D ; e (d) das perdas em 1 T - 60 Hz obtidos pelo Modelo 2.



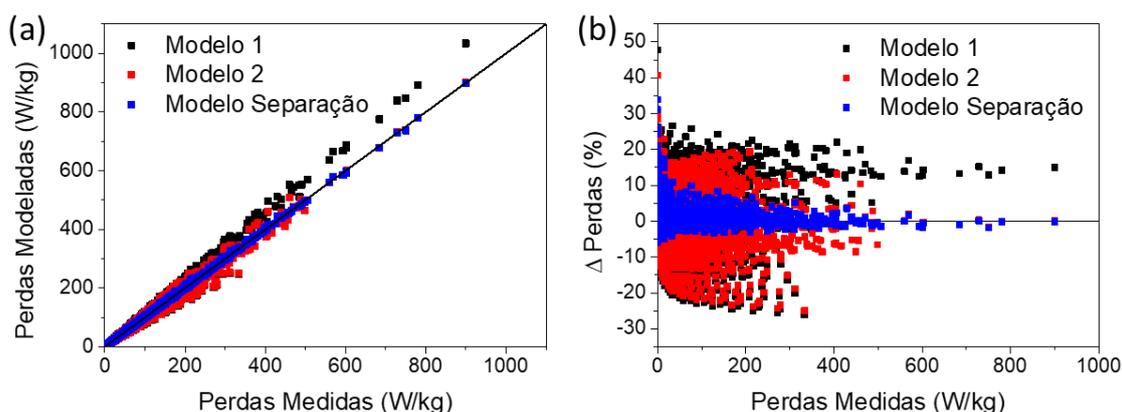
Fonte: Autoria própria.

Percebe-se, especialmente no gráfico de perdas apresentado na Figura 59d, uma aderência bastante boa das perdas estimadas em relação às perdas medidas, exceto para a amostra 6 (1 hora – 0,0% H₃BO₃ – 550 °C). Nesse caso, já era esperado uma grande variação em relação à amostra 6 dado o fato de que ela fora removida do conjunto base que levou ao estabelecimento das equações do Modelo 2. Por essa mesma razão, não é

recomendado a utilização desse modelo nas proximidades desse ponto experimental pois há grande chance de uma previsão errônea das perdas.

Por fim, a aderência do Modelo 2 pode ser verificada também na Figura 60 a partir da relação entre as perdas modeladas e as perdas medidas, além da diferença percentual entre esses valores. Para efeito de comparação, a Figura 60 apresenta também os resultados obtidos com o Modelo 1 e o Modelo Separação. Uma vez que não se recomenda o uso do Modelo 2 nas proximidades da região experimental utilizada para a amostra 6, os dados referentes a essa amostra foram removidos dessa comparação na Figura 60.

Figura 60 – (a) Aderência dos modelos 1, 2 e Separação às perdas medidas e (b) diferença percentual entre as perdas modeladas e medidas.



Fonte: Autoria própria.

Pela análise da Figura 60, fica mais evidente que o Modelo 2 é mais acurado que o Modelo 1 ao passo que apresenta uma razão das perdas modeladas e perdas medidas mais próxima de 1, como denota a maior proximidade dos dados referentes ao Modelo 2 em relação à linha guia de coeficiente angular 1 na Figura 60a. Além disso, o Δ Perdas do Modelo 2 é levemente reduzido em relação ao Modelo 1, encorajando o uso desse segundo modelo para a etapa de otimização do SMC produzido.

5.3.2.5.3 Processamento otimizado

Com base nas equações estabelecidas pelo Modelo 2 para previsão dos coeficientes α , K_H e K_D e, conseqüentemente, para a previsão de perdas, foram buscados os valores dos parâmetros de processo que permitissem atingir as menores perdas. Para tanto, pode-se combinar as Equações 20, 21 e 22 com a equação do modelo de separação

de perdas para SMCs, lembrada na Equação 23, e computar as derivadas parciais das perdas totais (P) em relação ao tempo de mistura (t), à concentração mássica de H₃BO₃ (H) e à temperatura de tratamento térmico (T) tal qual apresentado respectivamente nas Equações 24, 25 e 26.

$$K_H = 10^{-10} \cdot [13081 + 1967t + 68888H - 17,58T - 252,7t^2 - 109,0HT] \quad (20)$$

$$\alpha = 10^{-3} \cdot [1772,2 - 23,25t - 1033H - 0,009T + 2,90t^2 + 1,672HT] \quad (21)$$

$$\sqrt{K_D} = 10^{-7} \cdot [3510 - 1116H - 14,22T + 2922H^2 + 0,01518T^2] \quad (22)$$

$$P = K_H B^\alpha f + K_D B^2 f^2 \quad (23)$$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = 10^{-10} \cdot f \cdot B^{(2,9t^2 - 23,35t + 1,672HT - 1033H - 0,009T + 1772,2)/1000} \cdot \left[\begin{aligned} &(1967 - 505,4t) + (5,8t - 23,25) \cdot \ln(B) \cdot \\ &[(-252,7t^2 + 1967t - 109HT + 68888H - 17,58T + 3081)] \end{aligned} \right] \quad (24)$$

$$\frac{\partial P}{\partial H} = 10^{-10} \cdot f \cdot B^{(2,9t^2 - 23,35t + 1,672HT - 1033H - 0,009T + 1772,2)/1000} \cdot \left[\begin{aligned} &(68888 - 109T) + (1,672T - 1033) \cdot \ln(B) \cdot \\ &[(-252,7t^2 + 1967t - 109HT + 68888H - 17,58T + 3081)] \end{aligned} \right] \quad (25)$$

$$+ B^2 \cdot f^2 \cdot \frac{(5844H - 1116) \cdot (2922H^2 - 1116H + 0,01518T^2 - 14,22T + 3510)}{5 \cdot 10^{13}}$$

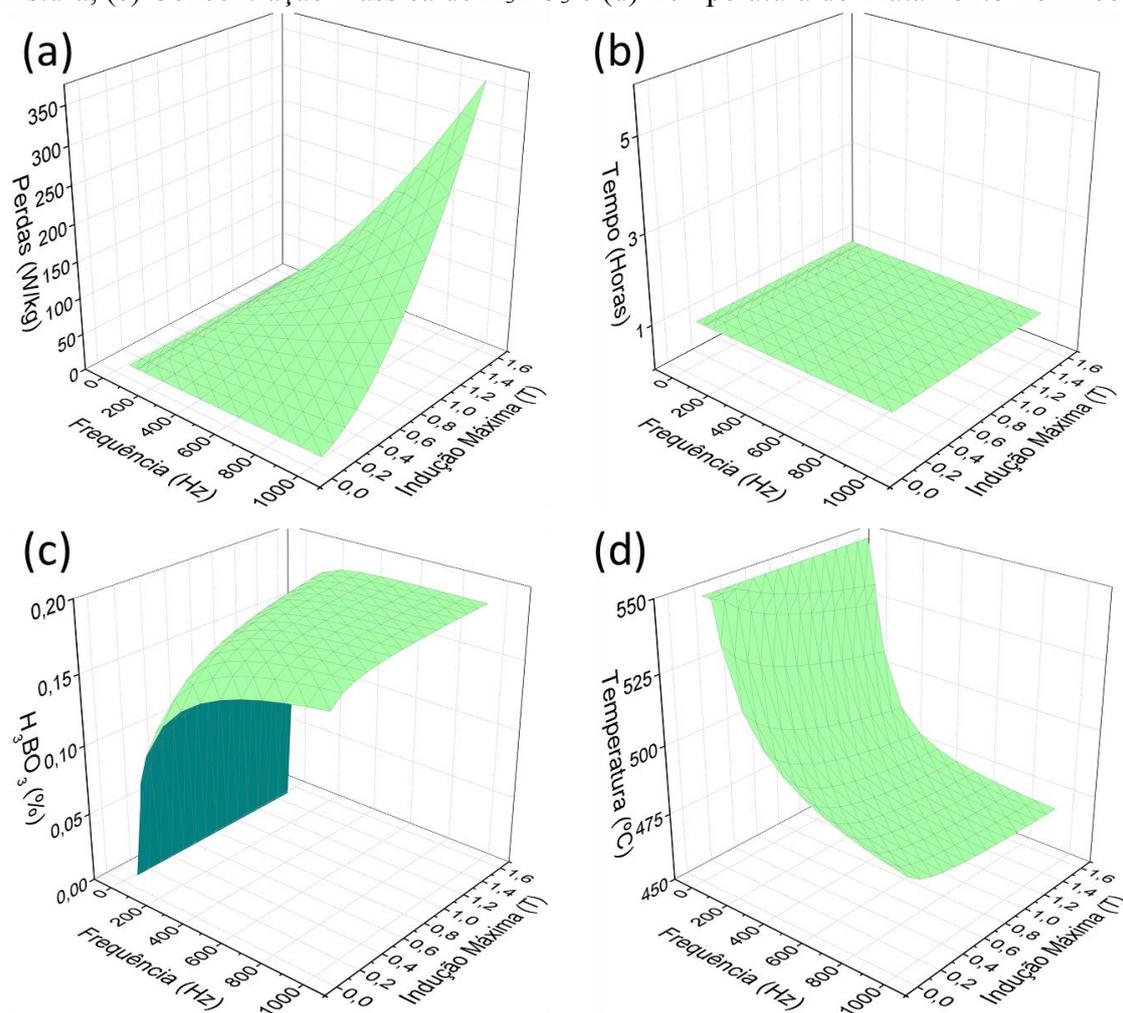
$$\frac{\partial P}{\partial T} = 10^{-10} \cdot f \cdot B^{(2,9t^2 - 23,35t + 1,672HT - 1033H - 0,009T + 1772,2)/1000} \cdot \left[\begin{aligned} &(-109H - 17,58) + (1,672H - 0,009) \cdot \ln(B) \cdot \\ &[(-252,7t^2 + 1967t - 109HT + 68888H - 17,58T + 3081)] \end{aligned} \right] \quad (26)$$

$$+ B^2 \cdot f^2 \cdot \frac{(0,03036T - 14,22) \cdot (2922H^2 - 1116H + 0,01518T^2 - 14,22T + 3510)}{5 \cdot 10^{13}}$$

Uma vez que as derivadas parciais encontradas não caem sobre o domínio de resolução de sistemas lineares, fora utilizado novamente o método do Gradiente Reduzido Generalizado para variar os valores de tempo de mistura, concentração mássica de H₃BO₃ e temperatura de tratamento térmico de forma a minimizar as perdas em determinadas condições de indução máxima e frequência. É importante mencionar que os pontos ótimos

foram buscados somente dentro da região experimental definida pelo planejamento de experimentos executado, isso é, tempos de mistura entre 1 e 5 horas, concentração de H_3BO_3 de 0,0% a 0,2% e temperatura de tratamento térmico de 450 °C a 550 °C. Os resultados dessa busca pela condição ótima de processamento são apresentados na Figura 61 e listados no APÊNDICE C.

Figura 61 - (a) Perdas otimizadas e condições ótimas de processamento: (b) Tempo de mistura, (c) Concentração mássica de H_3BO_3 e (d) Temperatura de Tratamento Térmico.



Fonte: Autoria própria.

Com base nos resultados de otimização, percebe-se que, dentro do intervalo experimental analisado, o tempo de mistura ideal é tomado como 1 hora independente da condição de frequência e indução máxima. Esse resultado pode ser interpretado como uma oportunidade de otimização futura usando tempos de mistura ainda menores, com possíveis vantagens tanto sobre as perdas quanto sobre a permeabilidade magnética e produtividade no recobrimento da partícula ferromagnética.

Considerando as estimativas geradas pelo Modelo 2 e a janela de processamento definida para otimização, as perdas podem ser minimizadas pelo ajuste da concentração de ácido bórico e da temperatura de tratamento térmico. Por exemplo, aumentar a concentração de ácido bórico e reduzir a temperatura de tratamento térmico, condições que levam ao aumento da resistividade elétrica e à redução de K_D , são as estratégias a se adotar à medida em que se aumenta a indução magnética e a frequência de operação.

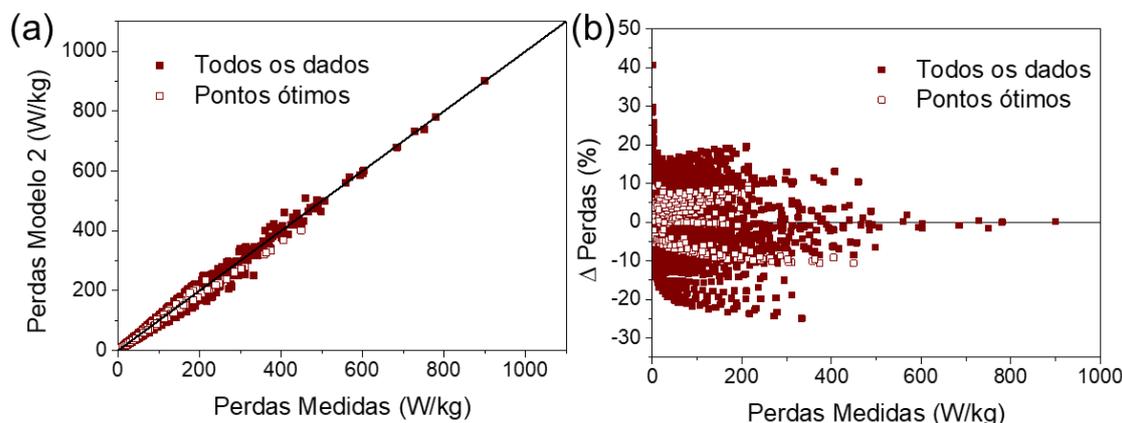
É importante ainda ressaltar que a necessidade de se ajustar o processamento se mostrou mais sensível à mudança da frequência do que da indução. Esse resultado é interessante do ponto de vista da otimização desse SMC visando aplicação em máquinas elétricas, uma vez que nesses equipamentos a indução magnética varia ao longo da operação em níveis e pontos diferentes no estator, mas a frequência fundamental se mantém praticamente constante em todo o componente. Dessa forma, a otimização do SMC para uma determinada frequência consegue se aproximar bastante da condição ótima em todo o estator, independente da indução magnética.

Exclusivamente para a frequência de 10 Hz, as soluções encontradas para minimização das perdas modeladas são encontradas para a condição de 1 hora de tempo de mistura, 0,0% de concentração de H_3BO_3 e 550 °C de temperatura de tratamento térmico. Essas condições, no entanto, como relatado anteriormente na seção 5.3.2.5.2, recaem sobre a região de processos em que o Modelo 2 não deve ser aplicado dada à falta de aderência do modelo à amostra 6, a qual foi tratada sob tal condição de processamento. Dessa forma, as ditas otimizações para 10 Hz não devem ser tomadas como reais dada a limitação imposta ao modelo utilizado. Entretanto, a vocação do material SMC está relacionada a aplicações em média e alta frequência, dificilmente sendo justificado o seu uso em frequências tão baixas quanto 10 Hz.

As soluções ótimas obtidas para as frequências de 50 Hz a 1000 Hz são alcançadas usando um tempo de mistura de 1 hora e uma concentração de H_3BO_3 próxima ou acima de 0,1% em peso. Ao se considerar esse resultado, pode-se refinar a aderência do Modelo 2 para a região de processamento próxima aos pontos ótimos. Para tanto, considerou-se como amostras próximas aos pontos ótimos, aquelas tratadas em qualquer uma das três temperaturas (450, 500 e 550 °C), contendo 0,1% e 0,2% em peso de H_3BO_3 e tempo de mistura exclusivamente igual a 1 hora. Assim, a Figura 62 apresenta a aderência e Δ Perdas das amostras próximas aos pontos ótimos e de todos os dados medidos, à exceção da amostra 6, para fins de comparação. Nessa análise, se observa, então que a variação esperada das perdas medidas em relação às perdas modeladas cai de

aproximadamente 20%, ao se considerar todos os dados, para cerca de 10% ao utilizar o modelo para estimar as perdas em condições mais próximas do processo otimizado.

Figura 62 – (a) Aderência do Modelo 2 para todos os pontos e para a região próxima dos pontos ótimos às perdas medidas e (b) diferença percentual entre as perdas modeladas e medidas.



Fonte: Autoria própria.

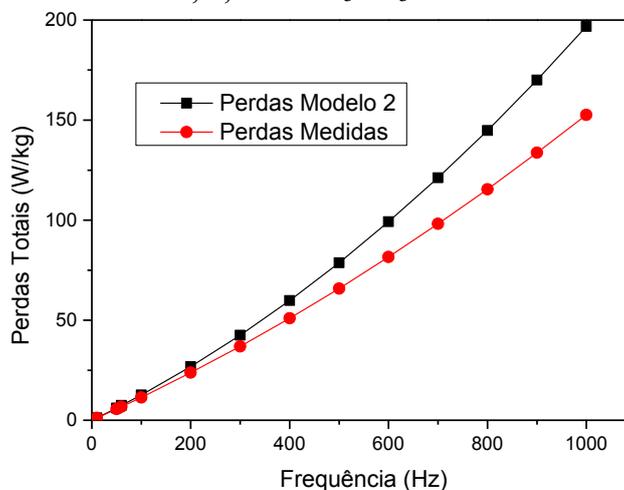
Em suma, os resultados alcançados nessas otimizações permitem rapidamente ajustar o processo de produção do SMC desenvolvido nesse trabalho para uma determinada solicitação em termos de frequência e indução magnética. Além disso, os resultados dessas otimizações apontam ainda para uma possibilidade de melhoria ao se utilizar menores tempos de mistura. E, finalmente, pode-se ter excelentes perspectivas quanto a produção de SMCs de conceito similar ao aqui desenvolvido, mas com uma diferente combinação de nanopartículas e fase vítrea.

5.3.3 Etapa III: Validação e referências comerciais

Nesta última etapa, foi produzida uma amostra independente do conjunto utilizado para construção dos modelos de previsão de perdas a fim de (i) verificar acurácia do modelo para previsão das perdas de novos pontos de processamento; (ii) explorar o efeito da redução da camada de ZnO em condições de processamento previamente associada a ocorrência do mecanismo de auto regeneração e (iii) comparar a performance do material desenvolvido com outros SMCs comerciais e/ou patenteados. Dessa maneira, decidiu-se produzir a nova amostra com um tempo de mistura de 1 hora, concentração de H_3BO_3 de 0,2% em massa e tratada termicamente na temperatura de 500 °C.

A Figura 63 apresenta as perdas totais, para uma indução de 1 T em diferentes frequências, medidas para a amostra produzida nesta última etapa do trabalho juntamente com as perdas previstas pelo Modelo 2 para estas condições de processamento.

Figura 63 - Perdas medidas e modeladas para amostra produzida com os parâmetros: 1 hora, 0,2% de H_3BO_3 e 500 °C.



Fonte: Autoria própria.

Os resultados da Figura 63 apresentam perdas medidas ainda menores que as perdas modeladas, o que demonstra a necessidade de um maior número de condições experimentais em trabalhos futuros para melhoria da acurácia do modelo de previsão. Por outro lado, esses resultados ainda melhores que os esperados pelo modelo reforçam o argumento de um grande potencial para aumento da performance do SMC desenvolvido ao reduzir a espessura da camada de ZnO. Os resultados apresentados na Tabela 14 também concordam com essa afirmação ao mostrar as melhorias obtidas com a redução do tempo de mistura de 3 horas para 1 hora sobre as propriedades do SMC, mantendo as demais condições de processamento fixas.

Tabela 14 - Propriedades elétricas e magnéticas de amostras contendo 0,2% de H_3BO_3 e tratadas em 500 °C, com tempos de mistura de 1 e 3 horas.

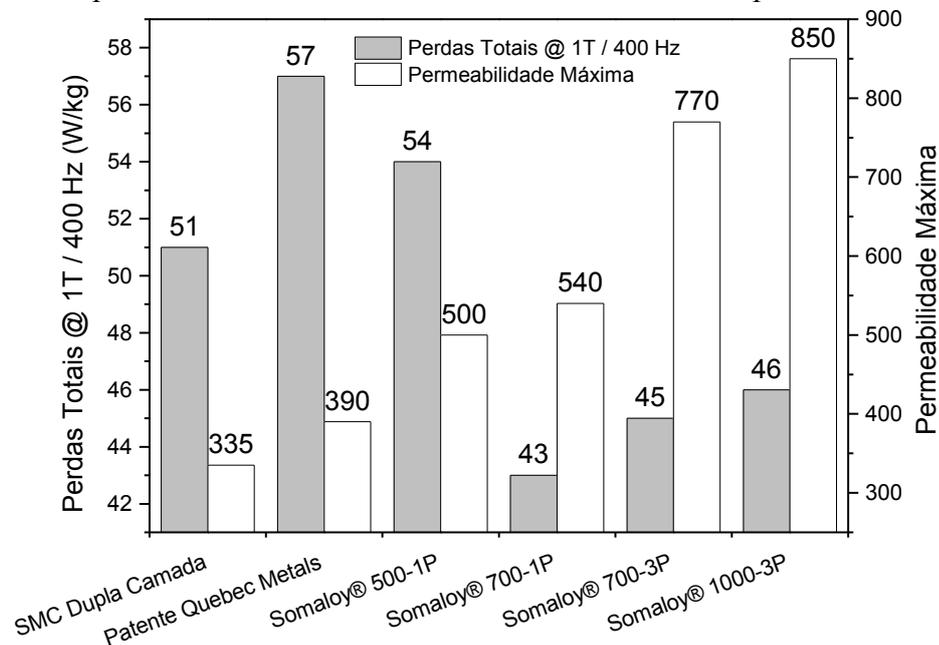
Tempo de mistura	Resistividade elétrica [$\mu\Omega.m$]	Perdas @ 1 T [W/kg]			Permeabilidade Máxima		
		60 Hz	400 Hz	1000 Hz	60 Hz	400 Hz	1000 Hz
1 hora	64,4	6,7	51,0	152,6	334,6	334,4	333,9
3 horas	288,4	7,6	57,9	174,2	298,6	297,7	297,1

Fonte: Autoria própria.

Além disso, a fim de entender o estado atual do material desenvolvido frente às soluções patenteadas e comercializadas atualmente, fez-se a comparação da

permeabilidade máxima e das perdas totais medidas em indução máxima de 1 T e frequência de 400 Hz. O resultado desse levantamento é sumarizado na Figura 64.

Figura 64 - Comparativo de perdas totais e permeabilidade de diferentes soluções em SMC comparadas ao melhor resultado medido no SMC de dupla camada.



Fonte: Autoria própria.

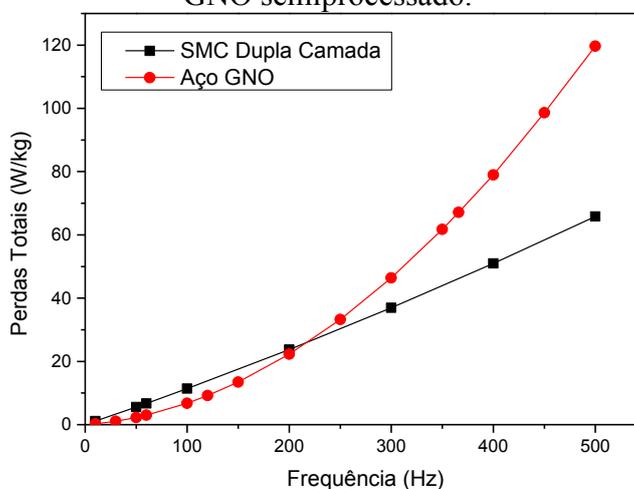
Os resultados alcançados neste estudo apontam propriedades interessantes frente às soluções comerciais, sobretudo sobre o aspecto de perdas totais. Por outro lado, a permeabilidade atual do SMC de dupla camada ainda se mostra reduzida frente aos demais. Isso se dá especialmente pelo fato da camada de ZnO ainda ser mais grossa que o necessário para manutenção da resistividade elétrica. Dessa maneira, os trabalhos futuros dentro do escopo da melhoria do SMC de dupla camada devem focar principalmente sobre a etapa de síntese e adsorção das nanopartículas de óxido de zinco, visando redução da espessura dessa camada e consequente aumento da permeabilidade. Outros fatores também não abordados neste trabalho e que podem levar a melhorias da performance magnética incluem a utilização de pó de ferro de pureza ainda mais elevada que o ABC 100.30 e um maior tamanho médio de partícula para aumento da permeabilidade e redução das perdas por histerese (DING et al., 2015; PÉRIGO et al., 2018; SHOKROLLAHI; JANGHORBAN, 2007a; TAGHVAEI et al., 2010).

É importante ainda salientar que os materiais e reagentes utilizados para confecção do SMC de dupla camada são de baixo custo, além do processo de recobrimento ser bastante simples e ambientalmente amigável. Podendo representar

vantagens significativas no escalonamento da solução desenvolvida no contexto deste trabalho. Análises mais aprofundadas devem ser realizadas futuramente para avaliação dos pontos de vista econômico e de sustentabilidade do SMC de dupla camada comparativamente aos SMCs comerciais.

Fez-se ainda a comparação das perdas em 1 T, em diferentes frequências, do SMC de dupla camada em relação às de uma chapa de aço elétrico de grão não orientado (GNO) semi-processada após recozimento e azulamento tradicionalmente realizado dentro de uma empresa parceira. Os resultados destas medições são apresentados na Figura 65, de onde se percebe menores perdas para o SMC a partir de 200 Hz. A composição nominal da chapa é apresentada na Tabela 15, a amostra foi cortada no sentido de laminação e medida magneticamente via SST (*single sheet tester*).

Figura 65 - Perdas em 1 T em diferentes frequências para o SMC de dupla camada e aço GNO semiprocessado.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 15 - Composição química do aço GNO semi-processado usado de referência para comparação com o SMC de dupla camada.

C [ppm]		Si [%]		Al [%]	Mn [%]	P [%]	S [ppm]
Típ.	Máx.	Mín.	Máx.	Máx.	Máx.	Máx.	Máx.
30,00	100,00	0,15	0,50	0,08	0,50	0,07	30,00

Fonte: Autoria própria.

Dessa maneira, pode-se visualizar vantagens do ponto de vista de perdas magnéticas em aplicações com frequências acima de 200 Hz utilizando o SMC de dupla camada em relação ao aço analisado cedido pela empresa parceira fabricante de motores elétricos. Vislumbra-se ainda a possibilidade de utilização de outras tipologias de motor

não usuais para chapas de aço elétrico. De onde se destacam os motores de fluxo axial e transversal, os quais permitem a obtenção de alta densidade de torque permitindo a miniaturização do motor, principalmente quando aliado à operação em média e alta frequência.

Os SMCs, de forma geral, também são considerados interessantes do ponto de vista de produção, uma vez que se pode partir para produção modular dos motores, reduzindo o tamanho e a complexidade da linha de montagem. Essa modularidade também é um ponto importante quando considerado o fechamento do ciclo de vida desses motores, facilitando a separação do núcleo em SMC de materiais mais nobres como os fios condutores e os ímãs permanentes.

Em suma, o material desenvolvido nesse trabalho apresenta um conjunto de propriedades bastante interessantes para aplicações imediatas em máquinas elétricas. De fato, existe ainda um grande potencial para otimização do material a fim de alcançar as propriedades observadas para os SMCs comerciais. Ao fim desta tese estão descritas algumas sugestões de trabalhos futuros a fim de orientar essa otimização com vista à melhoria da eficiência energética de máquinas elétricas utilizando o SMC de dupla camada como núcleo ferromagnético.

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho detalhou o desenvolvimento de um novo compósito magnético mole produzido através do revestimento de partículas de ferro com uma camada de nanopartículas de óxido de zinco e uma segunda camada de fase vítrea de óxido de boro. Para tanto, foram desenvolvidas rotas de recobrimento para formação das duas camadas de isolantes, realizadas investigações a respeito do efeito do processamento sobre a formação das camadas, estudadas as propriedades mecânicas, elétricas e magnéticas dos SMCs produzidos e, por fim, otimizadas as perdas magnéticas para diferentes condições de operação em função dos parâmetros de processamento.

O pó de ferro, previamente às operações de recobrimento com as camadas isolantes, foi tratado termicamente para crescimento de grão. Tal tratamento resultou em uma maior plasticidade das partículas durante a compactação, além de uma redução no número de contornos de grão no interior da partícula ferromagnética, os quais atuam como barreiras de movimentação das paredes de domínio magnético. Embora tenha sido detectado um ligeiro aumento no tempo de escoabilidade (aproximadamente 14%) e uma redução da densidade aparente (cerca de 10%), o pó tratado termicamente apresentou redução nas perdas por histerese (em média de 14%) e um aumento expressivo, acima de 40%, da permeabilidade magnética máxima em relação ao pó de ferro não tratado. Dessa forma, entende-se que o benefício técnico sobre a performance magnética do material particulado devido ao tratamento crescimento de grão se sobrepõe à pequena redução da produtividade relacionada às características de escoabilidade e densidade aparente.

A partir do pó tratado, realizou-se o recobrimento com nanopartículas de óxido de zinco. Para essa etapa, utilizou-se como principal parâmetro de controle o tempo de mistura entre as partículas de ferro e a suspensão de nanopartículas geradas *in situ*. Os resultados demonstraram um recobrimento efetivo para todos os tempos de mistura avaliados, apresentando, no entanto, um excesso de nanopartículas nas regiões côncavas da partícula de ferro. Avaliou-se ainda de forma semi-quantitativa a espessura da camada de ZnO via EDX, em que se percebeu uma tendência de estabilização da espessura da camada de óxido após 3 horas de mistura.

A hipótese inicialmente levantada de que uma sinergia entre as duas camadas isolantes levaria a uma melhor performance magnética fora testada utilizando-se de amostras isoladas somente por B₂O₃, somente por ZnO e pela combinação sequencial de ZnO+B₂O₃. De fato, observou-se uma resistividade elétrica da amostra com dupla camada

uma ordem de grandeza acima das apresentadas pelos SMCs com apenas um composto isolante. Esse aumento da resistividade elétrica, naturalmente, refletiu sobre as propriedades magnéticas, reduzindo fortemente as perdas dinâmicas. Ainda assim, é notável que o SMC com dupla camada tenha chegado a computar apenas 22% das perdas dinâmicas apresentadas pelo SMC revestido com B_2O_3 . Adicionalmente, a permeabilidade magnética do compósito de dupla camada, dada sua alta resistividade elétrica, se mostrou constante até 1000 Hz, enquanto os compósitos revestidos apenas com uma camada demonstram uma queda da permeabilidade até essa frequência.

Embora a resistividade elétrica e as propriedades magnéticas do compósito de dupla camada tenham se mostrado melhores que os SMCs de camada única, a resistência mecânica não seguiu a mesma tendência de melhoria. De fato, o mecanismo para aumento da resistência mecânica se mostrou associado à formação de uma rede de óxido de ferro e, portanto, dependente da capacidade do material ter a superfície das partículas metálicas oxidada. Esse processo se mostrou dificultado para o SMC de dupla camada devido à ação da fase isolante como uma barreira física para difusão do oxigênio, retardando assim a reação de oxidação especialmente para o caso de um revestimento contínuo. Sendo assim, conclui-se ser necessário balancear as propriedades elétricas e magnéticas com as propriedades mecânicas para atender as necessidades de aplicações específicas. No entanto, é importante mencionar que a resistência mecânica obtida no SMC de dupla camada é suficiente para manuseio sem que haja degradação das peças produzidas.

A hipótese lançada na concepção desse trabalho relacionada à sinergia entre as camadas isolantes foi ainda investigada via microscopia eletrônica de varredura. Com essa análise, foi possível verificar que a camada de óxido de zinco, assim como suposto, se torna bem aderida à superfície da partícula metálica durante a etapa de compactação. Foi possível ainda atestar o efeito de ancoramento da fase vítrea por conta da presença da camada intermediária de ZnO, confirmando o traço da microestrutura que levou a obtenção de uma resistividade elétrica e performance magnética tão superior para o SMC de dupla camada.

Tendo passado pelas caracterizações de exploração inicial e validado as características técnicas positivas do material desenvolvido, passou-se a executar um planejamento de experimentos para entendimento dos efeitos dos parâmetros de processo sobre as propriedades elétricas e magnéticas do material, visando principalmente a otimização das perdas. Dentro da etapa de otimização, verificou-se ainda as propriedades tecnológicas do pó recoberto (escoabilidade e densidade aparente), o qual mostrou

performance superior ao pó tratado termicamente e sem revestimento isolante em todas as condições de processamento avaliadas. Com isso, tem-se não somente uma melhoria das propriedades elétricas e magnéticas em relação ao pó não revestido, mas também de suas propriedades influentes sobre a escalabilidade do processo.

Em relação a resistividade elétrica, percebeu-se uma tendência, dentro da região experimental analisada, do aumento dessa propriedade com o uso de maiores concentrações de ácido bórico, como 0,2% em peso, e temperaturas mais baixas como 450 ou 500 °C. Por outro lado, o tempo de mistura entre o pó de ferro e a suspensão de nanopartículas não mostrou grande influência sobre os valores de resistividade elétrica. Vale ainda uma menção especial para a combinação entre os parâmetros 0,2% de H_3BO_3 e 500 °C, o qual resultou em uma amostra com resistividade elétrica até duas ordens de grandeza acima das demais. Esse resultado foi interpretado como o caso especial em que se observa a atuação do mecanismo de auto regeneração, característica da fase vítrea intencionalmente buscada dentro da motivação desse trabalho. Fora dessa condição, temperaturas muito elevadas levam ao fluxo da fase vítrea para fora da interface entre as partículas, enquanto concentrações reduzidas de ácido bórico impede a formação de uma fase isolante contínua. Por conta da descontinuidade gerada pela alta temperatura ou insuficiência de fase vítrea, os contatos metálicos gerados acabam por revelar menores valores de resistividade elétrica para os materiais processados nessas condições.

Apesar de não apresentar grande efeito sobre a resistividade elétrica, a variável tempo de mistura mostrou grande impacto sobre a permeabilidade magnética do SMC. De fato, percebe-se que tempos menores de mistura são bastante benéficos para aumento dessa propriedade. Dessa forma, para trabalhos futuros o uso de tempos de mistura reduzidos, ainda menores que 1 hora, se mostra como um grande potencial para aumentar ainda mais a permeabilidade magnética evitando, salvo casos extremos, a redução da resistividade elétrica. Enquanto a temperatura de tratamento térmico mostrou pouca influência sobre a permeabilidade em baixa frequência (10 Hz), o aumento da concentração de ácido bórico acaba por reduzir levemente essa propriedade. Ao aumentar a frequência, no entanto, o uso de uma concentração maior de ácido bórico e menores temperaturas se mostram importantes para evitar a redução da permeabilidade devido aos efeitos dos contracampos gerados pelas correntes parasitas. Esse fato se tornou evidente ao se comparar a queda da permeabilidade de cada amostra com o aumento da frequência. Essa análise revelou que, enquanto as amostras com baixa resistividade elétrica rapidamente têm sua permeabilidade reduzida ao elevar a frequência, as amostras com

alta resistividade se mostraram muito efetivas na manutenção da permeabilidade mesmo em altas frequências.

Para análise das perdas, e para o processo de otimização dessa propriedade, fora observado os efeitos dos parâmetros de processamento sobre os coeficientes do modelo de separação de perdas α , K_H e K_D . Essa estratégia permitiu (i) identificar os principais mecanismos, em termos de perdas por histerese e perdas dinâmicas, atuando sobre as perdas totais dos SMCs produzidos; e (ii) simplificar a otimização de todos os casos de frequência e indução analisados, um total de 195 combinações, para uma única equação empírica em função dos parâmetros de processamento.

O aumento do tempo de mistura causou a redução sobre o valor do coeficiente α simultâneo a um aumento de K_H , gerando uma competição entre esses coeficientes para determinar o efeito do tempo sobre as perdas por histerese. De fato, apesar de que, matematicamente, pequenas variações de α impactam fortemente nas perdas por histerese, as variações observadas em K_H são tão maiores que este coeficiente acaba por determinar o que realmente ocorre com esta parcela de perdas no estudo realizado. Por outro lado, embora o tempo de mistura tenha efeito apreciável sobre α e K_H , não se percebe grande efeito dessa variável de processo sobre K_D . Esse resultado indica que o tempo de mistura não afeta fortemente as perdas dinâmicas, o que é compatível com o fato desse parâmetro de processamento também pouco afetar a resistividade elétrica. Novamente, tem-se um indicativo do potencial em se estudar tempos de mistura menores, ou ainda, de reduzir a espessura da camada de ZnO para simultaneamente diminuir a perda por histerese e aumentar a permeabilidade do compósito.

Assim como observado para o tempo de mistura, o aumento da concentração de H_3BO_3 promove uma redução de α e um aumento de K_H . O afastamento entre as partículas pela adição de uma camada isolante mais espessa reduz a interação magnética entre as partículas vizinhas, acarretando no aumento das perdas por histerese e redução da permeabilidade. Por outro lado, embora não tenha sido localizada informação na literatura que correlacione α com a microestrutura assumida pelo SMC, é notável a semelhança nas tendências assumidas por α e a permeabilidade em baixa frequência em relação aos parâmetros de processamentos avaliados nesse trabalho. Uma vez que uma maior quantidade de ácido bórico leva ao isolamento efetivo entre as partículas ferromagnéticas, é natural que K_D e as perdas dinâmicas sejam reduzidas ao aumentar a concentração de H_3BO_3 . É também notável a forte correlação entre K_D e a resistividade elétrica mensurada nas amostras, a qual segue uma lei de potência iniciando com uma brusca redução de K_D

com pequenos incrementos na resistividade elétrica, seguido de uma aparente estabilização de K_D para resistividades elétricas mais elevadas.

Observou-se ainda que a temperatura de tratamento térmico possui pequena influência sobre α , assim como se observou para a permeabilidade em baixas frequências. Por outro lado, a temperatura mostrou uma forte influência sobre os coeficientes K_H e K_D . Observa-se uma redução de K_H ao passo que maiores temperaturas aliviam as tensões introduzidas na etapa de compactação, sendo uma forma bastante efetiva de reduzir as perdas por histerese. Por outro lado, temperaturas muito altas degradam a resistividade elétrica devido ao escoamento da camada vítrea para fora da interface entre as partículas metálicas, conseqüentemente levando ao aumento de K_D e das perdas dinâmicas.

Para aplicação do material desenvolvido deve-se então balancear esses parâmetros de processamento para otimizar as perdas em diferentes condições de frequência e indução, condições estas que ditam o peso das perdas por histerese e perdas dinâmicas em relação às perdas totais. Para tal, as amostras foram produzidas segundo um planejamento de experimentos do tipo composto central, cujos dados foram ajustados via regressão para obtenção de modelos matemáticos para os coeficientes do modelo de separação de perdas para SMCs almejando o maior potencial de predição possível, mensurado na forma do P^2 característico do modelo. Durante o modelamento (Modelo 1), no entanto, percebeu-se que o comportamento de perdas apresentado por uma das amostras se mostrou muito mais próximo do pó de ferro não revestido do que de um SMC dado o alto valor de K_D da mesma. Por conseqüência, a retirada dessa amostra do conjunto de dados inicial e reavaliação dos dados restantes via regressão permitiu melhorar consideravelmente o potencial de predição P^2 dos modelos gerados (Modelo 2). Com essas novas equações foi possível determinar numericamente, via método do gradiente reduzido generalizado (GRG), os parâmetros ótimos e a estimativa de perdas mínimas para as diferentes combinações de frequência e indução nos intervalos de 10 a 1000 Hz e de 0,1 a 1,5 T. Observando as condições de processamento, nota-se que os pontos ótimos recaem sobre o tempo de mistura de 1 hora para qualquer combinação de indução e frequência, além de concentrações de H_3BO_3 acima de 0,1% para frequências acima de 50 Hz. Tomando as medições das amostras produzidas e as perdas estimadas pelo modelo para essas mesmas amostras, percebe-se que o erro esperado (Δ Perdas) cai de 20%, erro máximo quando considerando todas as condições de produção, para apenas 10%, erro máximo para condições próximas dos processamentos ótimos. Sendo assim, as estimativas projetadas pelo modelo de otimização de perdas são razoavelmente precisas

e podem, dessa forma, acelerar o processo de otimização de projetos de máquinas elétricas de forma alinhada ao processo de fabricação do material do núcleo ferromagnético em SMC.

Dessa forma, conclui-se que o objetivo de produzir um SMC com dupla camada, cujos compostos isolantes atuam em sinergia para promover elevada resistividade elétrica e excelente performance magnética foi alcançado com êxito. Os resultados obtidos, em especial nos casos otimizados, podem ser aplicados para a produção de máquinas elétricas de alta eficiência quando combinado com projetos inovadores que se beneficiem das características isotrópicas do SMC – como motores axiais, transversais e lineares – em operações em média-alta frequência. Sendo assim, o trabalho desenvolvido no contexto deste trabalho representa mais um passo, dentre outros em andamento, na direção do aumento da eficiência energética em máquinas elétricas domésticas e industriais, potencialmente reduzindo o impacto econômico-ambiental destas aplicações.

7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

- Investigação da influência dos parâmetros de síntese e formação da camada de ZnO – como tempo de mistura (preferencialmente abaixo de 1 hora), pH, taxa de mistura de reagentes e velocidade de agitação da suspensão – sobre o tamanho e forma das nanopartículas sintetizadas, bem como sobre a espessura da camada de ZnO nanoparticulado e as propriedades elétricas e magnéticas do compósito de dupla camada.
- Estudo da formação da camada de ZnO utilizando outros reagentes de síntese visando a redução da espessura da camada. Sugere-se a avaliação da reação com precursores de zinco com contra-íons pequenos como nitrato de zinco, e hidróxidos básicos como NH_4OH , que podem formar cristais nanométricos de ZnO ainda menores e evitam a formação de subprodutos de reação.
- Ampliar o estudo de otimização para uma nova região experimental com condições de menor espessura da camada de óxido de zinco e concentração de H_3BO_3 próxima de 0,2% em peso.
- Avaliar o comportamento do compósito de dupla camada que utilize outras composições de nanopartículas como Al_2O_3 , TiO , MnO , MgO , SiO_2 , entre outros; e outros tipos de fases vítreas como bórax e silicatos alcalinos do tipo vidro líquido.
- Estudar a relação entre a resistividade elétrica do compósito e o coeficiente K_D em outros SMCs, com foco no entendimento da participação das resistividades elétricas do compósito e do material do núcleo da partícula na composição das perdas dinâmicas.
- Avaliar a microestrutura das amostras produzidas via técnicas avançadas de microscopia a fim de investigar as hipóteses levantadas quanto aos resultados de resistividade elétrica estarem ligados à auto regeneração da fase vítrea.
- Avaliação das propriedades magnéticas dos compósitos produzidos em frequências superiores a 1000 Hz visando ampliar o leque de aplicações do material desenvolvido.

8 REFERÊNCIAS

- ANDERSON, M. J.; WHITCOMB, P. J. **RSM Simplified: Optimizing Processes Using Response Surface Methods for Design of Experiments**. 1. ed. New York: Productivity Press, 2005.
- ANDERSSON, L. H. O. **Advances in SMC Technology – Materials and Applications**. EURO PM2009. *Anais...*Copenhagen: 2009
- BARBOZA, J. S. **Caracterização de Compósitos Magnéticos Macios Desenvolvidas Através da Metalurgia do Pó Aplicados a Núcleos de Máquinas Elétricas**. [s.l.] UFRGS, 2009.
- BERTOTTI, G. General properties of power losses in soft ferromagnetic materials. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 24, n. 1, p. 621–630, 1988.
- BOEHM, A.; HAHN, I. **Comparison of soft magnetic composites (SMCs) and electrical steel**. 2nd International Electric Drives Production Conference (EDPC). *Anais...IEEE*, out. 2012Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=6425119>>. Acesso em: 7 mar. 2014
- BOTTA, W. J. et al. Glass transition, thermal expansion and relaxation in B₂O₃ glass measured by time-resolved X-ray diffraction. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 2–9, p. 325–327, 2008.
- CASTRO, N. A.; RODRIGUES, D.; LANDGRAF, F. J. G. **Dificuldades na Aplicação de Pós de Ferro Microencapsulados em Substituição a Aços Elétricos de Grão Não Orientado**. 59º Congresso Anual da ABM. *Anais...*São Paulo: 2004
- CHANG, J. B.; YAN, P. X.; YANG, Q. Formation of borate zinc (ZnB₄O₇) nanotubes. **Journal of Crystal Growth**, v. 286, n. 1, p. 184–187, 2006.
- CREMONEZI, A. Materiais Magnéticos Moles. In: **A Metalurgia do Pó: alternativa econômica com menor impacto ambiental**. 1. ed. São Paulo: Metallum Eventos Técnicos e Científicos, 2009. p. 79–84.
- CREMONEZI, A.; LOPES, H. SMC - Compósitos magnéticos moles. In: **A Metalurgia do Pó: alternativa econômica com menor impacto ambiental**. 1. ed. São Paulo: Metallum Eventos Técnicos e Científicos, 2009. p. 85–95.
- CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2. ed. Piscataway: Wiley-IEEE Press, 2008.
- DAMERA, N. R.; PASAM, V. K. Performance profiling of boric acid as lubricant in

machining. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 30, n. 3, p. 239–244, 2008.

DAROS, M. T. **Recobrimento de partículas ferromagnéticas com óxidos isolantes via mistura de pós a seco**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.

DE WULF, M. et al. Magnetic properties and loss separation in iron powder soft magnetic composite materials. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 10, p. 7845, 13 maio 2002.

DING, W. et al. Effect of iron particle size and volume fraction on the magnetic properties of Fe/silicate glass soft magnetic composites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 378, p. 232–238, 15 mar. 2015.

ENERDATA. **World Power consumption | Electricity consumption | Enerdata**. Disponível em: <<https://yearbook.enerdata.net/electricity/electricity-domestic-consumption-data.html>>. Acesso em: 3 jun. 2019.

EVANGELISTA, L. L. et al. Mechanical Strength and Energy Losses Optimization of Somaloy 3P 700-Based Components. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 52, n. 5, p. 5–8, 2016.

FIORILLO, F. **Characterization and Measurement of Magnetic Materials**. Torino: [s.n.].

GILBERT, I. et al. Effects of processing upon the properties of soft magnetic composites for low loss applications. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 2, p. 457–461, jan. 2004.

GIMÉNEZ, S. et al. Effects of microstructural heterogeneity on the mechanical properties of pressed soft magnetic composite bodies. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 419, n. 1–2, p. 299–305, ago. 2006.

GORKUNOV, E. S.; DRAGOSHANSKY, Y. N. **Interaction Between domain walls and structural defects as a background for magnetic inspection of steel structures**. Proceedings of the 15th World Conference on Nondestructive Testing. **Anais...**Roma: 2000

GROEMPING, U. **RcmdrPlugin.DoE: R Commander Plugin for (industrial) Design of Experiments. R package version 0.12-3**, 2014. Disponível em: <<https://cran.r-project.org/package=RcmdrPlugin.DoE>>

HASNIDAWANI, J. N. et al. Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel Method. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 211–216, 2016.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Market Report Series Energy Efficiency**

2018. [s.l: s.n.].

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World energy prices - An overview**. [s.l: s.n.].

KIPCAK, A. S. et al. Low Temperature Solid-State Zinc Borate Synthesis from ZnO and H₃BO₃. **World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 285–289, 2013.

KIPCAK, A. S. et al. Synthesis of dehydrated zinc borates using the solid-state method: Characterization and investigation of the physical properties. **Main Group Chemistry**, v. 15, n. 4, p. 301–313, 2016.

KOLLÁR, P. et al. Power loss separation in Fe-based composite materials. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 327, p. 146–150, fev. 2013.

KUSHNIRENKO, V. I.; MARKEVICH, I. V.; RUSAVSKY, A. V. Influence of boric acid as a flux on the properties of ZnO ceramics. **Radiation Measurements**, v. 45, n. 3–6, p. 468–471, 2010.

LALL, C. **Soft magnetism: Fundamentals for powder metallurgy and metal injection molding**. New Jersey: Metal Powder Industry, 1992.

LIEW, G. S. et al. **Analysis of a Segmented Brushless PM Machine Utilising Soft Magnetic Composites**. IECON 2007. **Anais...**Taipei: 2007

LIN, W. et al. Heteroaggregation in binary mixtures of oppositely charged colloidal particles. **Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 22, n. 35, p. 1038–1047, 2006.

LIYA, L. et al. **A soft-magnetic composite powder and preparation method**ChinaGoogle Patents, , 2016. Disponível em: <<https://www.google.com/patents/CN103177838B?cl=en>>

LUZ, M. V. F. DA et al. **Ferromagnetic particle surface coating layers for obtaining soft magnetic composites (smcs)**, 2018. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/WO2018035595A1/en>>

MAGNUSSEN, F. et al. **Analysis of a PM Machine with Concentrated Fractional Pitch Windings**. Nordic Workshop on Power and Industrial Electronics (NORPIE). **Anais...**Trondheim: 2004

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C.; HUNBELE, N. F. **Estatística aplicada à engenharia**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C. M. **Response**

Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments. 3. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011.

OIKONOMOU, C. et al. Effect of heat treatment in air on surface composition of iron-phosphate based soft magnetic composite components. **Materials Science and Engineering: B**, v. 189, p. 90–99, nov. 2014.

OMAR, F. M.; ABDUL, A. H.; SERGE, S. Stability of ZnO Nanoparticles in Solution. Influence of pH, Dissolution, Aggregation and Disaggregation Effects. **Journal of Colloid Science and Biotechnology**, v. 3, n. 1, p. 75–84, 2014.

OSMAN, D. A. M.; MUSTAFA, M. A. Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles using Zinc Acetate Dihydrate and Sodium Hydroxide. **Journal of Nanoscience and Nanoengineering**, v. 1, n. 4, p. 248–251, 2015.

PENNANDER, L.; JACK, A. G. **Soft Magnetic Iron Powder Materials AC Properties and their Application in Electrical Machines.** EURO PM2003. *Anais...*Valencia: 2003

PÉRIGO, E. A. et al. Past, present, and future of soft magnetic composites. **Applied Physics Reviews**, v. 5, n. 3, p. 031301, 27 set. 2018.

PERSSON, M.; NORD, G.; JACK, A. G. **Soft Magnetic Iron Powder Materials AC Properties and their Application in Electrical Machines.** Euro PM 2003. *Anais...*2003Disponível em:

<<http://www.mirdc.org.tw/FileDownload/Proseminar/2006171441424241A.pdf>>

RAMOS FILHO, A. I. **Desenvolvimento de revestimento de compostos de boro na superfície de partículas de ferro.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

RODRIGUES, D. et al. Properties of Iron Powder for AC Magnetic Application. **Key Engineering Materials**, v. 189–191, p. 649–654, 2001.

RODRIGUES, V. I. DOS S. **Elaboração e caracterização de compósitos magnéticos.** Dissertação de Mestrado. UFRGS, 2009.

SHOKROLLAHI, H.; JANGHORBAN, K. Soft magnetic composite materials (SMCs). **Journal of Materials Processing Technology**, v. 189, n. 1–3, p. 1–12, jul. 2007a.

SHOKROLLAHI, H.; JANGHORBAN, K. Different annealing treatments for improvement of magnetic and electrical properties of soft magnetic composites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 317, n. 1–2, p. 61–67, out. 2007b.

SILVA, I. P. C. DA. **Análise de um sistema de medição de resistividade elétrica de amostras em formato de anel.** Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação. Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.

- SKARRIE, H. **Design of Powder Core**. [s.l.] Lund University, 2001.
- SLUSAREK, B. et al. Characteristics of Power Loss in SMC a Key for Desining the Best Values of Technological Parameters. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 581, p. 699–704, 20 abr. 2013.
- SPIESS, A.-N. **qpcR: Modelling and Analysis of Real-Time PCR Data. R package version 1.4-1**, 2018. Disponível em: <<https://cran.r-project.org/package=qpcR>>
- STEUER, H.; KRASDEV, R.; LEMBERT, N. Metallic oxide nanoparticles stimulate blood coagulation independent of their surface charge. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, v. 102, n. 5, p. 897–902, 2014.
- TAGHVAEI, A. H. et al. Influence of particle size and compaction pressure on the magnetic properties of iron-phenolic soft magnetic composites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, n. 1, p. 7–11, 2010.
- TONTINI, G. **Estudo de compósitos magnéticos moles de ferro recoberto por suspensão de nanopartículas de alumina em vidro líquido**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.
- TONTINI, G. et al. Study of soft magnetic composites of iron coated with nanoparticles dispersion in liquid glass. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 487, p. 165351, 1 out. 2019.
- UTSUMI, Y.; MURAKAMI, T.; ISHII, I. Reaction Mechanism of H₃BO₃-ZnO Bonding Material Under Hot-Pressing and Heat Treatment. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 64, n. 11, p. C-164- C-165, nov. 1981.
- VACHON, G.; GELINAS, C. **Insulated iron-base powder for soft magnetic applications** United States of America, 2014. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US8911663B2/en>>
- WAHAB, R. et al. The role of pH variation on the growth of zinc oxide nanostructures. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 9, p. 4891–4896, 2009.
- WAHAB, R.; KIM, Y.; SHIN, H.-S. Synthesis, Characterization and Effect of pH Variation on Zinc Oxide Nanostructures. **Materials Transactions**, v. 50, n. 8, p. 2092–2097, 2009.
- WAIDE, P.; BRUNNER, C. U. **Energy-Efficiency Policy Opportunities for Electric Motor-Driven Systems**. Paris: [s.n.].
- WHITAKER, A. Temperature dependence of the stability of zinc borates. **Journal of Materials Science**, v. 7, n. 2, p. 189–193, fev. 1972.
- YONGJIAN LI et al. Magnetic Anisotropic Properties Measurement and Analysis of the

Soft Magnetic Composite Materials. **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**, v. 24, n. 5, p. 1–4, out. 2014.

ZIQI, S. **Zinc oxide-coated magnetic metal nanoparticles have a composite nanopowder production method**China, 2017.

APÊNDICE A

Tabela 16 – Tabela de resistividade elétrica dos SMC de dupla camada produzidos na etapa de otimização.

Amostra	Tempo [horas]	H ₃ BO ₃ [%]	Temperatura [°C]	Resistividade Elétrica [μΩ.m]
1	1	0,2	450	35,35
2	5	0,2	450	35,81
3	1	0,0	450	3,32
4	5	0,0	450	4,34
5	5	0,0	550	1,68
6	1	0,0	550	1,04
7	3	0,1	500	13,61
8	1	0,2	550	3,76
9	3	0,1	500	8,48
10	3	0,1	500	11,60
11	5	0,2	550	4,24
12	1	0,1	500	21,69
13	3	0,0	500	3,67
14	3	0,2	500	288,38
15	3	0,1	550	3,94
16	5	0,1	500	23,85
17	3	0,1	450	26,63
ABC 100.30	-	-	500	0,87

Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE B

Tabela 17 - Tabela de permeabilidade máxima em diferentes frequências dos SMC de dupla camada produzidos na etapa de otimização.

Amostra	Tempo [horas]	H ₃ BO ₃ [%]	Temperatura [°C]	μ_{\max} na frequência de:												
				10 Hz	50 Hz	60 Hz	100 Hz	200 Hz	300 Hz	400 Hz	500 Hz	600 Hz	700 Hz	800 Hz	900 Hz	1000 Hz
1	1	0,2	450	386	384	384	384	383	383	383	383	382	382	382	381	381
2	5	0,2	450	314	313	312	312	312	311	311	311	311	310	310	310	310
3	1	0,0	450	418	416	416	413	413	410	405	400	393	385	377	368	359
4	5	0,0	450	346	345	344	344	343	341	339	336	333	329	325	320	315
5	5	0,0	550	332	331	331	329	324	316	306	295	283	271	259	248	238
6	1	0,0	550	410	405	404	396	371	336	305	284	263	247	229	217	206
7	3	0,1	500	334	332	332	330	330	330	330	329	328	328	327	326	325
8	1	0,2	550	394	393	392	392	390	386	383	378	372	366	359	352	345
9	3	0,1	500	357	355	355	354	354	353	352	351	349	348	347	345	343
10	3	0,1	500	340	338	338	337	337	337	336	335	334	333	332	331	330
11	5	0,2	550	298	297	297	296	296	295	294	292	290	288	286	283	280
12	1	0,1	500	390	389	389	389	388	388	387	387	386	386	385	385	384
13	3	0,0	500	364	362	363	360	360	357	355	351	347	341	336	329	323
14	3	0,2	500	300	299	299	299	298	298	298	298	298	297	297	297	297
15	3	0,1	550	307	306	306	306	305	304	302	301	298	295	292	289	285
16	5	0,1	500	356	355	355	355	354	354	353	353	353	352	352	351	351
17	3	0,1	450	326	325	325	323	324	324	323	323	323	322	322	322	321
ABC 100.30	-	-	500	618	606	602	583	512	439	387	349	319	297	273	256	241

Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE C

A Tabela 18 apresenta as condições ótimas de processo e valores médios de perdas estimadas para diferentes induções e frequências. O erro na estimativa das perdas é de aproximadamente 10%. Os resultados listados para a frequência de 10 Hz não devem ser tomados como otimizados uma vez que caem sobre as condições de processamento que devem ser evitadas por não corresponder ao comportamento esperado para um SMC tal qual detalhado na seção 5.3.2.5.

Tabela 18 - Processamento ótimo e estimativa de perdas dos SMCs de dupla camada.

Frequência [Hz]	Indução Magnética [T]	Tempo [horas]	H ₃ BO ₃ [%]	Temperatura [°C]	Perdas [W/kg]
10	0,1	1	0,00	550,0	0,02
10	0,2	1	0,00	550,0	0,06
10	0,3	1	0,00	550,0	0,12
10	0,4	1	0,00	550,0	0,19
10	0,5	1	0,00	550,0	0,29
10	0,6	1	0,00	550,0	0,39
10	0,7	1	0,00	550,0	0,52
10	0,8	1	0,00	550,0	0,65
10	0,9	1	0,00	550,0	0,81
10	1,0	1	0,00	550,0	0,97
10	1,1	1	0,00	550,0	1,15
10	1,2	1	0,00	550,0	1,34
10	1,3	1	0,00	550,0	1,54
10	1,4	1	0,00	550,0	1,76
10	1,5	1	0,00	550,0	1,99
50	0,1	1	0,05	550,0	0,10
50	0,2	1	0,08	550,0	0,34
50	0,3	1	0,10	550,0	0,69
50	0,4	1	0,10	548,1	1,15
50	0,5	1	0,11	545,8	1,70
50	0,6	1	0,11	543,9	2,34
50	0,7	1	0,11	542,2	3,08
50	0,8	1	0,12	540,8	3,90
50	0,9	1	0,12	539,5	4,79
50	1,0	1	0,12	538,3	5,77
50	1,1	1	0,12	537,3	6,83
50	1,2	1	0,13	536,3	7,96
50	1,3	1	0,13	535,4	9,16
50	1,4	1	0,13	534,5	10,43
50	1,5	1	0,13	533,7	11,78

Frequência [Hz]	Indução Magnética [T]	Tempo [horas]	H ₃ BO ₃ [%]	Temperatura [°C]	Perdas [W/kg]
60	0,1	1	0,07	550,0	0,12
60	0,2	1	0,09	547,8	0,41
60	0,3	1	0,10	544,0	0,85
60	0,4	1	0,11	541,2	1,41
60	0,5	1	0,11	538,9	2,09
60	0,6	1	0,12	537,1	2,88
60	0,7	1	0,12	535,5	3,77
60	0,8	1	0,12	534,1	4,77
60	0,9	1	0,13	532,8	5,87
60	1,0	1	0,13	531,7	7,07
60	1,1	1	0,13	530,6	8,36
60	1,2	1	0,13	529,6	9,74
60	1,3	1	0,14	528,7	11,20
60	1,4	1	0,14	527,8	12,76
60	1,5	1	0,14	527,0	14,40
100	0,1	1	0,09	535,7	0,22
100	0,2	1	0,11	530,0	0,73
100	0,3	1	0,12	526,4	1,50
100	0,4	1	0,13	523,8	2,49
100	0,5	1	0,13	521,6	3,68
100	0,6	1	0,14	519,8	5,07
100	0,7	1	0,14	518,2	6,65
100	0,8	1	0,14	516,8	8,40
100	0,9	1	0,15	515,5	10,32
100	1,0	1	0,15	514,3	12,41
100	1,1	1	0,15	513,3	14,66
100	1,2	1	0,15	512,2	17,07
100	1,3	1	0,16	511,3	19,63
100	1,4	1	0,16	510,4	22,34
100	1,5	1	0,16	509,5	25,19
200	0,1	1	0,12	515,3	0,47
200	0,2	1	0,14	509,7	1,59
200	0,3	1	0,15	506,2	3,25
200	0,4	1	0,15	503,6	5,37
200	0,5	1	0,16	501,4	7,93
200	0,6	1	0,16	499,7	10,91
200	0,7	1	0,16	498,1	14,28
200	0,8	1	0,17	496,8	18,03
200	0,9	1	0,17	495,5	22,14
200	1,0	1	0,17	494,4	26,60
200	1,1	1	0,18	493,4	31,41
200	1,2	1	0,18	492,5	36,54
200	1,3	1	0,18	491,7	42,01
200	1,4	1	0,18	490,9	47,80
200	1,5	1	0,18	490,2	53,89

Frequência [Hz]	Indução Magnética [T]	Tempo [horas]	H ₃ BO ₃ [%]	Temperatura [°C]	Perdas [W/kg]
300	0,1	1	0,14	505,0	0,74
300	0,2	1	0,15	499,5	2,51
300	0,3	1	0,16	496,1	5,11
300	0,4	1	0,16	493,6	8,44
300	0,5	1	0,17	491,7	12,47
300	0,6	1	0,17	490,2	17,15
300	0,7	1	0,18	488,8	22,45
300	0,8	1	0,18	487,7	28,35
300	0,9	1	0,18	486,7	34,82
300	1,0	1	0,18	485,8	41,86
300	1,1	1	0,18	485,1	49,43
300	1,2	1	0,18	484,4	57,54
300	1,3	1	0,19	483,8	66,18
300	1,4	1	0,19	483,2	75,32
300	1,5	1	0,19	482,7	84,96
400	0,1	1	0,15	498,3	1,03
400	0,2	1	0,16	493,1	3,47
400	0,3	1	0,17	490,0	7,07
400	0,4	1	0,17	487,8	11,69
400	0,5	1	0,18	486,1	17,28
400	0,6	1	0,18	484,8	23,78
400	0,7	1	0,18	483,7	31,15
400	0,8	1	0,18	482,8	39,35
400	0,9	1	0,18	482,0	48,37
400	1,0	1	0,18	481,3	58,17
400	1,1	1	0,19	480,7	68,75
400	1,2	1	0,19	480,2	80,07
400	1,3	1	0,19	479,7	92,14
400	1,4	1	0,19	479,3	104,92
400	1,5	1	0,19	478,9	118,42
500	0,1	1	0,15	493,6	1,33
500	0,2	1	0,17	488,7	4,48
500	0,3	1	0,17	485,9	9,12
500	0,4	1	0,18	484,0	15,11
500	0,5	1	0,18	482,6	22,36
500	0,6	1	0,18	481,5	30,79
500	0,7	1	0,18	480,6	40,36
500	0,8	1	0,18	479,8	51,04
500	0,9	1	0,19	479,2	62,78
500	1,0	1	0,19	478,6	75,56
500	1,1	1	0,19	478,2	89,35
500	1,2	1	0,19	477,7	104,14
500	1,3	1	0,19	477,4	119,90
500	1,4	1	0,19	477,0	136,62
500	1,5	1	0,19	476,7	154,28

Frequência [Hz]	Indução Magnética [T]	Tempo [horas]	H ₃ BO ₃ [%]	Temperatura [°C]	Perdas [W/kg]
600	0,1	1	0,16	490,1	1,64
600	0,2	1	0,17	485,6	5,53
600	0,3	1	0,18	483,1	11,28
600	0,4	1	0,18	481,4	18,70
600	0,5	1	0,18	480,2	27,70
600	0,6	1	0,18	479,2	38,18
600	0,7	1	0,18	478,5	50,10
600	0,8	1	0,19	477,9	63,40
600	0,9	1	0,19	477,3	78,05
600	1,0	1	0,19	476,9	94,01
600	1,1	1	0,19	476,5	111,25
600	1,2	1	0,19	476,1	129,75
600	1,3	1	0,19	475,8	149,48
600	1,4	1	0,19	475,5	170,42
600	1,5	1	0,19	475,3	192,56
700	0,1	1	0,16	487,4	1,96
700	0,2	1	0,17	483,2	6,62
700	0,3	1	0,18	481,0	13,53
700	0,4	1	0,18	479,5	22,46
700	0,5	1	0,18	478,5	33,30
700	0,6	1	0,18	477,6	45,96
700	0,7	1	0,19	477,0	60,36
700	0,8	1	0,19	476,4	76,46
700	0,9	1	0,19	476,0	94,19
700	1,0	1	0,19	475,6	113,53
700	1,1	1	0,19	475,3	134,44
700	1,2	1	0,19	475,0	156,90
700	1,3	1	0,19	474,7	180,86
700	1,4	1	0,19	474,5	206,32
700	1,5	1	0,19	474,2	233,25
800	0,1	1	0,17	485,2	2,29
800	0,2	1	0,18	481,4	7,76
800	0,3	1	0,18	479,4	15,87
800	0,4	1	0,18	478,1	26,39
800	0,5	1	0,18	477,2	39,18
800	0,6	1	0,19	476,4	54,13
800	0,7	1	0,19	475,9	71,15
800	0,8	1	0,19	475,4	90,19
800	0,9	1	0,19	475,0	111,20
800	1,0	1	0,19	474,7	134,13
800	1,1	1	0,19	474,4	158,94
800	1,2	1	0,19	474,1	185,59
800	1,3	1	0,19	473,9	214,06
800	1,4	1	0,19	473,7	244,33
800	1,5	1	0,19	473,5	276,35

Frequência [Hz]	Indução Magnética [T]	Tempo [horas]	H ₃ BO ₃ [%]	Temperatura [°C]	Perdas [W/kg]
900	0,1	1	0,17	483,5	2,63
900	0,2	1	0,18	480,0	8,94
900	0,3	1	0,18	478,2	18,31
900	0,4	1	0,18	477,0	30,50
900	0,5	1	0,19	476,2	45,32
900	0,6	1	0,19	475,5	62,68
900	0,7	1	0,19	475,0	82,46
900	0,8	1	0,19	474,6	104,62
900	0,9	1	0,19	474,2	129,08
900	1,0	1	0,19	473,9	155,80
900	1,1	1	0,19	473,7	184,73
900	1,2	1	0,19	473,5	215,83
900	1,3	1	0,19	473,3	249,08
900	1,4	1	0,19	473,1	284,43
900	1,5	1	0,19	472,9	321,87
1000	0,1	1	0,17	482,1	2,98
1000	0,2	1	0,18	478,8	10,16
1000	0,3	1	0,18	477,2	20,85
1000	0,4	1	0,18	476,1	34,77
1000	0,5	1	0,19	475,3	51,73
1000	0,6	1	0,19	474,8	71,61
1000	0,7	1	0,19	474,3	94,30
1000	0,8	1	0,19	473,9	119,73
1000	0,9	1	0,19	473,6	147,83
1000	1,0	1	0,19	473,4	178,54
1000	1,1	1	0,19	473,1	211,82
1000	1,2	1	0,19	472,9	247,62
1000	1,3	1	0,19	472,8	285,90
1000	1,4	1	0,19	472,6	326,64
1000	1,5	1	0,19	472,4	369,80

Fonte: Autoria própria.