AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INFLUÊNCIA DE ELEMENTOS DE LIGA NA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES
MAGNÉTICAS DE ÍMÃS À BASE DE PrFeCoB

MELISSA RÖHRIG MARTINS DA SILVA

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Hidetoshi Takiishi

São Paulo
2017

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

INFLUÊNCIA DE ELEMENTOS DE LIGA NA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES
MAGNÉTICAS DE ÍMÃS À BASE DE PrFeCoB

MELISSA RÖHRIG MARTINS DA SILVA

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Hidetoshi Takiishi

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2017

*Dedico com todo o meu amor aos
meus pais e ao Rafael, os meus
maiores incentivadores.*

AGRADECIMENTOS

Expresso aqui os meus sinceros agradecimentos àqueles que tornaram possível a realização deste trabalho:

ao Dr. Hidetoshi Takiishi pela oportunidade, orientação e confiança desde a minha iniciação científica;

ao Dr. Paulo Antônio Pereira Wendhausen por proporcionar a interação e a troca de experiências com o seu grupo de pesquisa nas instalações do LABMAT na Universidade Federal de Santa Catarina e ter aceitado compor a banca examinadora deste trabalho;

ao Dr. Fernando José Gomes Landgraf por ter aceitado compor a banca examinadora deste trabalho e assim contribuir com a minha formação;

ao Dr. Ricardo Mendes Leal Neto por disponibilizar o moinho planetário de alta energia para preparação dos ímãs sinterizados.

ao Dr. Nelson Batista de Lima pelas valiosas discussões a respeito da textura cristalográfica e auxílio na análise dos dados de difração;

à Dra. Suelanny Carvalho pelo auxílio que prestou, generosamente, durante todas as etapas deste trabalho;

à Dra. Luzinete Pereira Barbosa pelo auxílio com a preparação metalográfica das amostras.

ao Msc. Edson Pereira Soares e a todos os colegas do Laboratório de Materiais Magnéticos pelo auxílio e pelos momentos agradáveis de convivência ao longo desses dois anos;

à MSc. Juliana Pereira de Souza pela amizade, sugestões e auxílio com os programas utilizados para a análise dos resultados;

ao Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares – IPEN/CNEN-SP pela oportunidade concedida para realização deste trabalho;

ao CNPq pelo suporte financeiro na realização da pesquisa;

ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina – LCME/UFSC - pelas análises realizadas;

aos meus companheiros mestrandos, que fizeram com que essa jornada se tonasse mais leve e alegre: Tatiana Martinez, Jeferson Matsui, Mariana Lima,

Fernando Benitez, Aline Bugarin e Gleicy Lima, e minhas amigas Ana Paula Curcio e Sandra Portuense.

aos meus amados pais que me incentivaram, apoiaram e me deram o suporte desde o início, para que eu concluísse esse trabalho;

ao meu querido Rafael que além de me incentivar com carinho e bom humor, me auxiliou em todas as etapas dessa pesquisa com boa vontade e satisfação;

a minha família e a todos que contribuíram direta ou indiretamente para essa realização.

Muito obrigada!

*“Valeu a pena? Tudo vale a pena se alma não é pequena”
(Fernando Pessoa)*

INFLUÊNCIA DE ELEMENTOS DE LIGA NA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE ÍMÃS À BASE DE PrFeCoB

MELISSA RÖHRIG MARTINS DA SILVA

RESUMO

Os ímãs permanentes de terras-raras tem um papel relevante na indústria de dispositivos eletromagnéticos, principalmente no que se refere à produção de motores para veículos híbridos e elétricos e geradores para turbinas eólicas. Com a recente restrição chinesa a exportação de terras-raras, os altos preços e a necessidade de substituição do Dy nesses ímãs, há um interesse mundial por alternativas a essas questões. A adição de elementos de liga em ímãs permanentes de terras raras tem como objetivo a melhora das propriedades magnéticas. O presente trabalho avalia a influência do Ti, V, Cr, Ni, Zr, Nb e Mo na microestrutura e nas propriedades magnéticas de ímãs sinterizados. Os ímãs foram preparados via metalurgia do pó, a partir de pós obtidos pelo processo de decrepitação por hidrogênio (HD). Na produção do ímã $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{66,9}\text{Co}_{10,7}\text{B}_{5,7}\text{Cu}_{0,7}$, sem adição de elementos de liga, foi utilizada a mistura das ligas $\text{Pr}_{20}\text{Fe}_{73}\text{B}_5\text{Cu}_2$ (33% em peso) e $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6$ (67% em peso). Para avaliar a influência das adições foi utilizada a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{M}_{0,1}$, onde M = Ti, V, Cr, Ni, Zr, Nb e Mo (67% em peso). As ligas utilizadas e os ímãs produzidos foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raios-X (DRX), e as propriedades magnéticas foram obtidas por meio de Permeâmetro. O ímã com adição de Cr ($iH_c = 836 \text{ KA.m}^{-1}$) apresentou coercividade intrínseca 11,8% superior ao ímã sem adição de elemento de liga ($iH_c = 748 \text{ KA.m}^{-1}$). A maior remanência foi observada para o ímã com adição de Nb ($B_r = 1,04 \text{ T}$). Os ímãs com as adições de Ti, V e Zr apresentaram os maiores valores de produto de energia ($BH_{\text{máx}} = 145, 145 \text{ e } 144 \text{ KJ.m}^{-3}$, respectivamente). Já o ímã com adição de Mo apresentou o maior fator de quadratura ($FQ = 0,73$) entre todas as amostras, 28% superior ao ímã sem adição de elementos de liga.

INFLUENCE OF ALLOYING ELEMENTS ON THE MICROSTRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF PrFeCoB BASED MAGNETS

MELISSA RÖHRIG MARTINS DA SILVA

ABSTRACT

Rare earth permanent magnets perform an important role in the electromagnetic devices industry, particularly in the production of hybrid and electric vehicle engines and generators for wind turbines. With the recent Chinese restriction on the export of rare-earth elements, the increasing prices and the need to replace the Dy in the permanent magnets, there is a worldwide interest in alternatives to these issues. The addition of alloying elements on rare-earth permanent magnets is one of the methods used to improve the magnetic properties. This present work evaluates the influence of Ti, V, Cr, Ni, Zr, Nb and Mo as alloying elements on the microstructure and magnetic properties of sintered Pr-Fe-Co-B based permanent magnets. The permanent magnets were produced by the conventional powder metallurgy route using powder obtained by hydrogen-decrepitation (HD) method. In order to produce the magnet $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{66,9}\text{Co}_{10,7}\text{B}_{5,7}\text{Cu}_{0,7}$ without alloying elements the mixture of alloys method was employed, mixing two compositions: $\text{Pr}_{20}\text{Fe}_{73}\text{B}_5\text{Cu}_2$ (33% w.t) and $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6$ (67% w.t). With the purpose of evaluating the influence of the alloying elements, the $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{M}_{0,1}$ (where M= Ti, V, Cr, Ni Zr, Nb or Mo) (67% w.t) alloy was employed. The characterization of the alloys and the magnets was carried out using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and the magnetic properties were measured using a permeameter. The magnet with Cr addition ($iH_c = 836 \text{ KA.m}^{-1}$) presented intrinsic coercivity 11,8% higher in comparsion with the magnet without any addition ($iH_c = 748 \text{ KA.m}^{-1}$). The highest remanence was observed for the magnet with Nb addition ($B_r = 1.04 \text{ T}$). The magnets with additions of Ti, V and Zr produced the highest energy products ($BH_{\text{máx}} = 145, 145 \text{ and } 144 \text{ KJ.m}^3$ respectively). The magnet with Mo addition showed the highest squareness factor ($SF = 0.73$) among of all samples, 28% higher than the magnet without addition.

SUMÁRIO

Agradecimentos	ii
Resumo	v
Abstract	vi
Lista De Tabelas	ix
Lista De Figuras	x
Lista De Abreviaturas e Siglas.....	xiv
Lista De Símbolos	xv
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Breve Histórico Sobre o Magnetismo	1
1.2 Breve Histórico Sobre os Ímãs Permanentes.....	2
1.3 Aplicações e Contexto Atual	3
1.4 O Disprósio nos Ímãs Permanentes.....	6
2 OBJETIVO.....	6
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	7
3.1 O Magnetismo dos Materiais.....	7
3.1.1 Campo Magnético, Momento Magnético e Dipolo Magnético	7
3.1.2 Magnetização e Indução Magnética	8
3.1.3 Classificação Magnética dos Materiais	8
3.1.4 Domínios Magnéticos e Paredes de Bloch	11
3.1.5 Anisotropia Magnetocristalina	14
3.1.6 Ciclo de Histerese e Propriedades Magnéticas	16
3.2 Ímãs Permanentes de Terras-Raras-Ferro-Boro (TR-Fe-B).....	19
3.2.1 Os Ímãs de Pr-Fe-B.....	22
3.2.2 Substituições Químicas e Adição de Elementos de Liga	22
3.2.3 Influência dos Elementos Ti, V, Cr, Ni, Zr, Nb e Mo.....	24

3.3	Decrepitação por Hidrogênio (HD)	26
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1	Composição das Ligas e Ímãs	29
4.2	Processo de Produção dos Ímãs	30
4.2.1	Tratamento Térmico.....	30
4.2.2	Decrepitação por Hidrogênio (HD).....	32
4.2.3	Moagem	33
4.2.4	Secagem e Transferência	33
4.2.5	Alinhamento de Partículas e Compactação	34
4.2.6	Desidrogenação e Sinterização	34
4.3	Caracterização dos Ímãs.....	36
4.3.1	Caracterização Magnética	36
4.3.2	Densidade.....	36
4.3.3	Caracterização Metalográfica	37
4.3.4	Textura Cristalográfica	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1	Caracterização Magnética.....	38
5.2	Densidade	41
5.3	Microestrutura	42
5.4	Textura Cristalográfica	61
6	CONCLUSÕES.....	69
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reservas mundiais de terras-raras [14].....	5
Tabela 2: Composição química (% em massa), fornecida pelo fabricante, para as ligas utilizadas como matéria prima neste trabalho.....	30
Tabela 3: Propriedades magnéticas dos ímãs produzidos.	39
Tabela 4: Densidade dos ímãs produzidos.	41
Tabela 5: Valores obtidos de tamanho médio de grão para os ímãs produzidos.	60
Tabela 6: Valores obtidos de grau de alinhamento dos ímãs produzidos.	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Evolução dos ímãs permanentes entre os anos de 1910 a 2000 [9].	3
Figura 2: Configuração típica de uma turbina eólica com 2.3 MW com um gerador magnético [Adaptada - 9].	4
Figura 3: Ímãs permanentes aplicados em motores de veículos elétricos [Adaptada - 9].	4
Figura 4: Distribuição das reservas de terras-raras no Brasil [16].	5
Figura 5: Representação esquemática da orientação dos domínios de dipolo magnéticos em materiais ferromagnéticos (A), antiferromagnéticos (B) e ferrimagnéticos [5].	10
Figura 6: Acima o alinhamento paralelo dos dipolos e a baixo o alinhamento antiparalelo dos ímãs permanentes [5].	11
Figura 7: Representação dos domínios magnéticos orientados aleatoriamente em um material desmagnetizado em (a) e dos domínios magnéticos alinhados paralelamente em direção ao campo aplicado (H) em um material magnetizado em (b) (adaptada [21]).	12
Figura 8: Mudança de orientação de 180° na parede de domínio [20].	13
Figura 9: Configuração dos domínios de um material ferromagnético na presença de um campo magnetizante até o momento em que o material atinge a magnetização de saturação [23].	14
Figura 10: Representação da estrutura ccc do ferro com os eixos dados pelos três índices de Miller: [001] fácil, [110] e [111] difícil [5].	15
Figura 11: Ciclo de histerese típico de um material ferromagnético (adaptada [20]).	16
Figura 12: Curva de desmagnetização de um ímã permanente [5].	17
Figura 13: Representação da célula unitária tetragonal da fase Nd-Fe-B [24].	20
Figura 14: Microestrutura de um ímã permanente ideal [5].	21
Figura 15: Exemplo da microestrutura obtida por MEV em uma liga à base de PrFeCoB (a) antes e (b) após tratamento térmico para eliminação de ferro- α . [Fonte: a autora].	31
Figura 16: Aspecto da liga (a) no estado bruto de fusão e (b) após o processo HD.	33

Figura 17: Sistema de baixo custo para transferência do pó desenvolvido por Takiishi e colaboradores [51].	34
Figura 18: Perfil de aquecimento durante a etapa de sinterização.	35
Figura 19: Ímãs obtidos após o processamento descrito.	36
Figura 20: Curvas de desmagnetização dos ímãs com adição dos elementos Ti, V, Cr e Ni.....	38
Figura 21: Curvas de desmagnetização dos ímãs com adição dos elementos Zr, Nb e Mo.	39
Figura 22: Imagens obtidas por MEV de um ímã sem adição de elemento de liga. Em (a) magnificação de 250x e em (b) magnificação de 1000x com identificação das fases, onde Φ = fase matriz ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), μ = fase rica em Pr ($\text{Pr}_3(\text{FeCo})$) e η = fase de Laves ($\text{Pr}(\text{FeCo})_2$).	43
Figura 23: Imagens obtidas por MEV de um ímã com adição de Ti. Em (a) magnificação de 250x e em (b) magnificação de 1000x com identificação das fases, onde Φ = fase matriz ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), μ = fase rica em Pr ($\text{Pr}_3(\text{FeCo})$) e η = fase de Laves ($\text{Pr}(\text{FeCo})_2$).	44
Figura 24: Imagens obtidas por MEV de um ímã com adição de V. Em (a) magnificação de 250x e em (b) magnificação de 1000x com identificação das fases, onde Φ = fase matriz ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), μ = fase rica em Pr ($\text{Pr}_3(\text{FeCo})$) e η = fase de Laves ($\text{Pr}(\text{FeCo})_2$).	45
Figura 25: Imagens obtidas por MEV de um ímã com adição de Cr. Em (a) magnificação de 250x e em (b) magnificação de 1000x com identificação das fases, onde Φ = fase matriz ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), μ = fase rica em Pr ($\text{Pr}_3(\text{FeCo})$) e η = fase de Laves ($\text{Pr}(\text{FeCo})_2$).	46
Figura 26: Imagens obtidas por MEV de um ímã com adição de Ni. Em (a) magnificação de 250x e em (b) magnificação de 1000x com identificação das fases, onde Φ = fase matriz ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), μ = fase rica em Pr ($\text{Pr}_3(\text{FeCo})$) e η = fase de Laves ($\text{Pr}(\text{FeCo})_2$).	47
Figura 27: Imagens obtidas por MEV de um ímã com adição de Zr. Em (a) magnificação de 250x e em (b) magnificação de 1000x com identificação das fases, onde Φ = fase matriz ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), μ = fase rica em Pr ($\text{Pr}_3(\text{FeCo})$) e η = fase de Laves ($\text{Pr}(\text{FeCo})_2$).	48

Figura 28: Imagens obtidas por MEV de um ímã com adição de Nb. Em (a) magnificação de 250x e em (b) magnificação de 1000x com identificação das fases, onde Φ = fase matriz ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), μ = fase rica em Pr ($\text{Pr}_3(\text{FeCo})$) e η = fase de Laves ($\text{Pr}(\text{FeCo})_2$).	49
Figura 29: Imagens obtidas por MEV de um ímã com adição de Mo. Em (a) magnificação de 250x e em (b) magnificação de 1000x com identificação das fases, onde Φ = fase matriz ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), μ = fase rica em Pr ($\text{Pr}_3(\text{FeCo})$) e η = fase de Laves ($\text{Pr}(\text{FeCo})_2$).	50
Figura 30: Exemplo de identificação das fases presentes nas amostras por análise do padrão de difração de raios-X.....	51
Figura 31: Imagem obtida por MEV da amostra sem adição de elementos de liga, após ataque químico Marble, e seu respectivo gráfico de distribuição de diâmetro equivalente.....	52
Figura 32: Imagem obtida por MEV da amostra com adição de Ti, após ataque químico Marble, e seu respectivo gráfico de distribuição de diâmetro equivalente.	53
Figura 33: Imagem obtida por MEV da amostra com adição de V, após ataque químico Marble, e seu respectivo gráfico de distribuição de diâmetro equivalente.	54
Figura 34: Imagem obtida por MEV da amostra com adição de Cr, após ataque químico Marble, e seu respectivo gráfico de distribuição de diâmetro equivalente.	55
Figura 35: Imagem obtida por MEV da amostra com adição de Ni, após ataque químico Marble, e seu respectivo gráfico de distribuição de diâmetro equivalente.	56
Figura 36: Imagem obtida por MEV da amostra com adição de Zr, após ataque químico Marble, e seu respectivo gráfico de distribuição de diâmetro equivalente.	57
Figura 37: Imagem obtida por MEV da amostra com adição de Nb, após ataque químico Marble, e seu respectivo gráfico de distribuição de diâmetro equivalente.	58

Figura 38: Imagem obtida por MEV da amostra com adição de Mo, após ataque químico Marble, e seu respectivo gráfico de distribuição de diâmetro equivalente.	59
Figura 39: Padrão de difração obtido para a amostra sem adição de elementos de liga.	61
Figura 40: Padrão de difração obtido para a amostra com adição de Ti.	62
Figura 41: Padrão de difração obtido para a amostra com adição de V.	62
Figura 42: Padrão de difração obtido para a amostra com adição de Cr.	63
Figura 43: Padrão de difração obtido para a amostra com adição de Ni.	63
Figura 44: Padrão de difração obtido para a amostra com adição de Zr.	64
Figura 45: Padrão de difração obtido para a amostra com adição de Nb.	64
Figura 46: Padrão de difração obtido para a amostra com adição de Mo.	65
Figura 47: Relação entre as intensidades observada na amostra e as intensidades de uma amostra isotrópica versus o ângulo entre planos.	66
Figura 48: Representação gaussiana da relação apresentada na Fig. 47.	66
Figura 49: Relação entre o grau de alinhamento cristalográfico e a remanência nas amostras obtidas.	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FQ	Fator de quadratura.
HD	Decrepitação por hidrogênio (Hydrogen Decrepitation).
MAE	Moagem de alta energia.
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
TR	Elemento do grupo das terras-raras (série dos lantanídeos).
TR-Fe-B	Ímãs ou ligas compostos principalmente por um elemento terra-rara, ferro e boro.
TR ₂ Fe ₁₄ B	Fase matriz em ímãs com terras-raras.

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Ampère; Área.
B	Indução magnética ou densidade de fluxo.
$(BH)_{\text{máx}}$	Produto de energia máximo.
B_r	Remanência.
f	Fração volumétrica da fase magnética em um ímã.
H	Intensidade de campo magnético aplicado.
-H	Intensidade de campo magnético reverso.
H_A	Campo de anisotropia magnetocristalina.
H_c	Coercividade indutiva.
H_{ci}	Coercividade intrínseca.
H_k	Campo reverso aplicado para reduzir a remanência em 10%.
I_{obs}	Intensidade das reflexões (hkl) observada nas amostras anisotrópicas.
I/I_0	Intensidade relativa das reflexões (hkl) de um ímã isotrópico.
I	Intensidade de corrente.
J	Joule; Polarização magnética.
J_s	Polarização de saturação.
K	Kelvin
$K_1, K_2, K_3...$	Constantes anisotrópicas.
M	Magnetização.
M_s	Magnetização de saturação.
m	Metro; Momento magnético.
m_i	Massa imersa do ímã, em água deionizada, para determinação da densidade.
m_s	Massa seca do ímã para determinação da densidade.
m_u	Massa úmida do ímã para determinação da densidade.
P	Fator de empacotamento.
T	Tesla.

T_c	Temperatura de Curie.
V	Volume
$\langle \cos\theta \rangle$	Grau de alinhamento (orientação) cristalográfico.
Φ	Identificação da fase matriz ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$).
α	Ângulo entre o eixo c da estrutura tetragonal da fase $\text{TR}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e a direção do campo magnético aplicado pra orientação das partículas.
β	Ângulo de rotação da amostra em relação a um eixo normal a sua superfície.
η	Identificação da fase de Laves ($\text{Pr}(\text{FeCo}_2)$).
λ	Comprimento de onda.
μ	Identificação da fase rica em Pr (Pr_3FeCo); Permeabilidade magnética.
μ_0	Permeabilidade magnética no vácuo.
ρ	Densidade.
φ	Ângulo entre um plano (hkl) e o plano (00 l).
χ	Susceptibilidade magnética.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Breve Histórico Sobre o Magnetismo

Pode-se dizer que a história conhecida do magnetismo e dos materiais magnéticos começou a mais de 2500 anos com a descoberta de um minério (Fe_3O_4) que possuía propriedades de atração, ou seja, o primeiro material magnético conhecido pelo homem [1].

Na antiguidade, esse minério era amplamente encontrado em uma região conhecida por Magnésia, a Turquia do mundo moderno, e por isso o minério foi batizado de magnetita. Nessa época, também era conhecido pelos gregos, que um pedaço de ferro que tivesse sido atritado pela magnetita, se tornaria magnético [1].

Mais tarde, descobriu-se que a magnetita, quando moldada de forma a flutuar sobre as águas, viraria até apontar para o norte-sul. Com essa descoberta, utilizou-se a magnetita para atritar agulhas de ferro e a partir daí surgiu, o que hoje conhecemos como bússola [1].

O primeiro estudo científico sobre magnetismo, “*De Magnete*”, foi publicado em 1600 por William Gilbert. Neste trabalho, além de desmistificar muitos assuntos relacionados ao magnetismo, ele descreveu suas experiências e concluiu que a Terra é magnética, ou seja, um enorme ímã, e por isso a bússola se orienta para o norte-sul [2].

Por quase dois séculos depois do trabalho de Gilbert, não foram publicados artigos relevantes sobre magnetismo, e os ímãs eram compostos de aços magnetizados por atrito com a magnetita [1].

No ano de 1790, Alessandro Volta descobriu a pilha, o que possibilitou a geração de corrente elétrica. Em 1820, Hans Christian Ørsted descobriu que corrente elétrica produz campo magnético. Essa descoberta viabilizou os estudos do eletromagnetismo, área da física que relaciona eletricidade e magnetismo, além de possibilitar a obtenção do primeiro eletroímã em 1825 [3].

Os trabalhos que se seguiram, de grandes cientistas como, Coulomb, Ampère, Henry, Faraday, entre outros, tiveram grandes contribuições para o eletromagnetismo e em 1873, James Clerk Maxwell sintetizou esses estudos em um livro chamado “*Treatise on Electricity and Magnetism*” [4].

O avanço da mecânica quântica permitiu um melhor conhecimento do elétron, que é a partícula fundamental para o entendimento do magnetismo dos materiais. Em 1913, desenvolveu-se a teoria de Bohr que permite calcular o momento de dipolo magnético dos átomos a partir do átomo de Bohr [4, 5].

1.2 Breve Histórico Sobre os Ímãs Permanentes

A partir de 1920, o desenvolvimento de materiais magnéticos passou a evoluir mais rapidamente. Nessa época usavam-se ímãs compostos de aço endurecido por carbono ($(BH)_{\text{máx}} \approx 8 \text{ KJ.m}^{-3}$). Esses ímãs eram instáveis, fracos e apresentavam grandes perdas de energia devido a imperfeições de rede e discordâncias [6 - 10].

No início da década de 40 desenvolveu-se uma liga magnética denominada *alnico* - as iniciais dos elementos que a compunham: alumínio, níquel e cobalto ($(BH)_{\text{máx}} \approx 43 \text{ KJ.m}^{-3}$). Este foi considerado o primeiro ímã permanente, pois, apresentava uma combinação de propriedades como a anisotropia de forma e microestrutura [6 - 10].

Uma década mais tarde, a Phillips holandesa desenvolveu ímãs cerâmicos feitos de óxidos de ferro, de bário e de estrôncio, que foram denominados *ferrites* ou *ferritas*. Os ferrites ($(BH)_{\text{máx}} = 24 \text{ a } 36 \text{ KJ.m}^{-3}$) tornaram-se os ímãs mais utilizados comercialmente devido ao baixo custo de produção [6 - 10].

No final dos anos 60, foi desenvolvido por pesquisadores americanos o primeiro ímã permanente utilizando-se de ligas de terras-raras (TR) com metal de transição, SmCo_5 , ($(BH)_{\text{máx}} \approx 240 \text{ KJ.m}^{-3}$). As pesquisas foram intensificadas e, em 1983 chegou-se a liga de NdFeB ($(BH)_{\text{máx}} \approx 445 \text{ KJ.m}^{-3}$). Houve ainda interesse em desenvolver ímãs de PrFeB , pois além do praseodímio ter custo inferior ao do neodímio, os ímãs produzidos com ele têm a característica magnética de não reorientação dos spins a baixas temperaturas e maior campo anisotrópico [6 - 10].

Ao longo do século, as melhorias no processo de produção e a descoberta de novos materiais para essas aplicações, aumentaram os valores de propriedades magnéticas dos ímãs. Entre essas propriedades magnéticas, uma delas é o *Produto de Energia Máximo* ($(BH)_{\text{máx}}$), que é definido como sendo o valor de energia magnética por volume de material e é frequentemente utilizada para indicar a qualidade de um ímã. Com o passar dos anos os ímãs ficaram cada

vez menores e com altos valores de $(BH)_{\text{máx}}$, o que possibilitou a criação de dispositivos eletrônicos cada vez menores e mais eficientes [6 - 10].

A Fig.1 apresenta a evolução dos ímãs permanentes, relacionando o volume dos ímãs aos valores de $(BH)_{\text{máx}}$.

Figura 1: Evolução dos ímãs permanentes entre os anos de 1910 a 2000 [9].

1.3 Aplicações e Contexto Atual

Os ímãs permanentes são empregados em geradores, componentes eletrônicos de computadores e celulares, aparelhos elétricos, sensores, equipamentos médicos e outras aplicações, a fim de se obter dispositivos elétricos menores, mais leves e mais eficientes [11]. Uma das principais aplicações de ímãs permanentes de terras raras é na produção de energias renováveis, como por exemplo, na produção em alta escala de motores para veículos elétricos e de turbinas eólicas [12].

Em motores de veículos elétricos, por exemplo, são usados cerca de 200 gramas de neodímio e 30 gramas de disprosio. Em relação às turbinas eólicas, cada uma pode conter cerca de uma tonelada de neodímio [13].

As Fig.2 e Fig.3 apresentam dois exemplos das principais aplicações dos ímãs permanentes.

Figura 2: Configuração típica de uma turbina eólica com 2.3 MW com um gerador magnético [Adaptada - 9].

Figura 3: Ímãs permanentes aplicados em motores de veículos elétricos [Adaptada - 9].

A China é responsável por cerca de 90% das exportações de terras raras, e em um passado muito recente aumentou os preços e restringiu as exportações destes elementos, o que representou um risco ao abastecimento mundial. Com base nesse cenário, há uma busca mundial por fornecedores alternativos [12, 14].

O Brasil possui, as maiores reservas conhecidas depois da China, o que o torna um forte candidato a participar ativamente do mercado de extração e separação de terras raras e produção de ímãs permanentes [12, 14].

A Tab.1 apresenta as reservas mundiais de terras-raras e a Fig.4 apresenta a distribuição das reservas de terras-raras no Brasil.

Tabela 1: Reservas mundiais de terras-raras [15].

País	Reservas (t)
Estados Unidos	1.800.000
Austrália	3.200.000
Brasil	22.000.000
China	55.000.000
Índia	3.100.000
Malásia	30.000
Outros Países	41.000.000
Total Mundial	130.000.000

Figura 4: Distribuição das reservas de terras-raras no Brasil [16].

1.4 O Disprósio nos Ímãs Permanentes

O disprósio é um terra-rara pesado muito utilizado nos ímãs de Pr-Fe-B e Nd-Fe-B, pois permite o uso desses materiais em aplicações a temperaturas elevadas mantendo sua funcionalidade, principalmente para as aplicações em motores para carros elétricos e turbinas eólicas [13, 17, 18].

A indústria de ímãs permanentes de terras-raras é responsável por 95% da demanda de disprósio no mundo. Estudos estimam que nos próximos anos, se a demanda atual por disprósio se mantiver ou aumentar, as reservas atuais não suprirão as necessidades do mercado [17, 18].

Com base nesses estudos buscam-se alternativas ao uso do disprósio nos ímãs permanentes, visando principalmente obter ímãs que mantenham as mesmas características e o mesmo desempenho [17, 18].

O estudo do processamento e dos efeitos de elementos de liga, nas propriedades magnéticas e microestrutura de ímãs permanentes de terras raras pode contribuir como uma boa alternativa tecnológica para o problema da escassez de disprósio [17, 18].

2 OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo a obtenção de ímãs HD (hidrogenação- decrepitação) à base de PrFeCoBCuM, onde M = Ti, V, Cr, Ni, Zr, Nb, ou Mo, para estudar a influência desses elementos de liga na microestrutura e nas propriedades magnéticas.

3 REVISÃO DE LITERATURA

Para um melhor entendimento sobre os materiais magnéticos, propriedades magnéticas e o processamento dessa classe de materiais, torna-se necessária a revisão de alguns conceitos e classificações, além da revisão de trabalhos anteriores relacionados à adição de elementos de liga. A seguir serão abordados alguns tópicos que visam facilitar a compreensão do leitor.

3.1 O Magnetismo dos Materiais

3.1.1 Campo Magnético, Momento Magnético e Dipolo Magnético

Campos elétricos são formados por cargas elétricas estáticas ou em movimento. Entretanto, somente cargas elétricas em movimento formam campos magnéticos. Sendo assim, os campos magnéticos podem ser gerados por cargas elétricas percorrendo um fio condutor ou solenoide, ou pelo movimento intrínseco dos elétrons em um átomo [1, 5, 19, 20].

Se uma espira de área (A) é percorrida por uma corrente (i), o momento magnético (m) é dado pela equação [1]:

$$m = i \cdot A \quad (1)$$

Considerando o modelo atômico de Bohr, os elétrons em movimento em torno do núcleo atômico (movimento de translação) são uma fonte geradora de campo magnético. E o próprio movimento de rotação dos elétrons em relação ao seu próprio eixo (spin) também é uma fonte geradora de campo magnético. A combinação desses dois fenômenos resulta em momentos magnéticos e assim formam o campo magnético externo exibido por certos materiais, como por exemplo, os ímãs permanentes, mesmo na ausência de um campo externo aplicado [1, 5, 19, 20].

Ao dividirmos um ímã ao meio, este não se dividirá em dois polos (polo sul e polo norte) e cada uma das metades continuará com as mesmas características do ímã que lhe deu origem, ou seja, cada uma das metades continuará magnética e possuirá polos norte e sul. E se continuássemos dividindo cada metade, a mesma situação aconteceria, até que se chegaria a ímãs tão minúsculos que não

poderiam mais ser divididos. Esses são chamados de ímãs elementares ou ímãs atômicos. Isso faz com que a menor unidade fundamental do magnetismo seja o dipolo, pois diferentemente das cargas elétricas que podem ser separadas em “positivas” e “negativas”, os dipolos não podem ser separados [1, 5, 19, 20].

3.1.2 Magnetização e Indução Magnética

Matematicamente, a magnetização (M) de um corpo é dada pela relação entre o momento magnético e o seu volume, conforme a equação [2] [1, 5, 19, 20]:

$$M = m.V^{-1} \quad (2)$$

A magnetização de um corpo desmagnetizado depende de um campo externo aplicado (H). A soma do campo externo aplicado com o campo resultante da magnetização (M) é chamada de indução magnética ou densidade de fluxo (B). A equação [3] mostra a relação entre B , H e M [1, 5, 19, 20]:

$$B = \mu_0(H + M) \quad (3)$$

Onde B é dado em tesla (T), H e M em ampére por metro ($A.m^{-1}$) e $\mu_0 = 4\pi 10^{-7} T.m.A^{-1}$ [1, 5, 19, 20].

3.1.3 Classificação Magnética dos Materiais

Os materiais podem ser classificados de acordo com o seu comportamento em relação ao campo externo aplicado. As grandezas que classificam esse comportamento são chamadas de susceptibilidade magnética (χ) e permeabilidade magnética (μ). A primeira mensura a capacidade que um material possui em magnetizar-se e a segunda mensura o campo magnético no interior do material [1, 5, 19, 20].

A susceptibilidade magnética é dada pela equação [4] e a permeabilidade é dada pela equação [5]:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (4)$$

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (5)$$

Onde M é a intensidade de magnetização (Ampére por metro - $A.m^{-1}$), B é a indução magnética (Tesla - T) e H é o campo externo aplicado (Ampére por metro - $A.m^{-1}$) [1, 5, 19, 20].

Com base na susceptibilidade e permeabilidade magnética, os materiais são classificados conforme mostrado a seguir:

Materiais Diamagnéticos: Os materiais diamagnéticos possuem valores pequenos e negativos de susceptibilidade, $\chi \approx -10^{-5}$. Esses materiais não exibem campo magnético externo, pois, cada orbital possui elétrons circulando em direções opostas e dessa forma não se produz momento magnético. Entretanto, o movimento orbital dos elétrons ao redor do núcleo causa um campo magnético interno. Quando substâncias diamagnéticas são submetidas à presença de um campo externo, tendem a afastar-se da região onde esse campo é mais forte. Cobre, prata, ouro, berílio e bismuto são exemplos desses materiais [1, 5, 19, 20].

Materiais Paramagnéticos: Os valores de susceptibilidade magnética dos materiais paramagnéticos são pequenos e positivos, $\chi \approx 10^{-3}$ a 10^{-5} . Quando submetido à presença de um campo externo, esses materiais produzem um campo próprio, se magnetizam fracamente, mas na direção do campo aplicado. Diferentemente dos materiais diamagnéticos, que possuem orbitais com elétrons circulando em sentidos opostos e resultando em momento magnético nulo, os materiais paramagnéticos possuem quantidades ímpares de elétrons e esses elétrons desemparelhados causam o paramagnetismo [1, 5, 19, 20].

Materiais Ferromagnéticos: A susceptibilidade nesses materiais é positiva e muito maior que 1, $\chi \approx 50$ a 10.000. Possuem momentos magnéticos que se orientam paralelamente ao campo aplicado e mesmo após a retirada do campo externo, mantêm-se alinhados espontaneamente. Esses materiais perdem o

alinhamento, quando na presença de uma temperatura crítica conhecida como temperatura de Curie (T_c). O ferro, o cobalto e o níquel são exemplos dessa classe de materiais [1, 5, 19, 20].

Materiais Ferrimagnéticos: Essa classe de materiais é uma variação dos materiais ferromagnéticos. O que difere os materiais ferromagnéticos dos ferrimagnéticos, é que esses últimos apresentam dois tipos de momentos magnéticos, ou íons magnéticos, diferentes. Os momentos magnéticos se alinham nesses materiais de forma antiparalela, mas como possuem momentos magnéticos diferentes a resultante magnética não é nula. Os ferrites são exemplos desses materiais [1, 5, 19, 20].

Materiais Antiferromagnéticos: Essa classe também é uma variação dos ferromagnéticos. Os momentos magnéticos nesses materiais assumem orientação antiparalela, devido a interações de troca com átomos vizinhos. Isso resulta em um magnetismo externo muito pequeno ou nulo [1, 5, 19, 20].

A Fig.5 apresenta uma representação esquemática da orientação dos momentos de dipolo magnético em materiais ferromagnéticos e suas variações, os antiferromagnéticos e ferrimagnéticos.

Figura 5: Representação esquemática da orientação dos domínios de dipolo magnéticos em materiais ferromagnéticos (A), antiferromagnéticos (B) e ferrimagnéticos [5].

3.1.4 Domínios Magnéticos e Paredes de Bloch

Como mostrado anteriormente, os átomos em um material se comportam como minúsculos ímãs e são chamados de dipolos. As regiões onde os dipolos se alinham espontaneamente em uma mesma direção são conhecidas como *domínios magnéticos*. Essas regiões possuem volume microscópico e ocorrem somente em materiais ferromagnéticos como, por exemplo, os ímãs de terras-raras. Ao contrário dos ímãs macroscópicos que ao serem aproximados se alinham de forma antiparalela, ou seja, ocorre repulsão entre dois polos iguais, os dipolos se orientam paralelamente em um mesmo domínio [1, 5, 19, 20].

A Fig.6 apresenta uma representação esquemática da diferença de alinhamento dos dipolos e o alinhamento antiparalelo dos ímãs permanentes.

Figura 6: Acima o alinhamento paralelo dos dipolos e a baixo o alinhamento antiparalelo dos ímãs permanentes [5].

Em um material policristalino, quando cada região de domínio está disposta aleatoriamente em relação umas as outras, a resultante das forças é nula e o material está desmagnetizado. Ao ser exposto a um campo magnético externo, os domínios magnéticos se alinham em direção a esse campo e o material se magnetiza. Cada grão em um policristal pode conter mais que um domínio magnético [1, 5, 19, 20].

A Fig.7 apresenta uma representação esquemática de domínios magnéticos em um material no estado desmagnetizado e após a magnetização.

Figura 7: Representação dos domínios magnéticos orientados aleatoriamente em um material desmagnetizado em (a) e dos domínios magnéticos alinhados paralelamente em direção ao campo aplicado (H) em um material magnetizado em (b) (adaptada [21]).

Um material ferromagnético, com os domínios alinhados, pode perder a sua magnetização quando exposto a uma temperatura crítica chamada *Temperatura de Curie* (T_c). Isso acontece devido à agitação térmica que causa desalinhamento dos domínios. A temperatura de Curie do ferro, por exemplo, é de 1043K, enquanto que a temperatura de Curie do cobalto é 1404K [5, 20, 22].

A interface entre um domínio magnético e outro com direção oposta é chamada de *parede de domínio ou parede de Bloch*. Durante a magnetização de um material, O alinhamento ocorre de forma gradual, com a movimentação das paredes de Bloch conforme a intensidade do campo aplicado [5, 20, 22].

A Fig.8 é a representação esquemática de uma mudança de orientação de 180° na parede de domínio.

Figura 8: Mudança de orientação de 180° na parede de domínio [20].

Os domínios que estão orientados favoravelmente ao campo vão crescendo à custa dos domínios que estão orientados desfavoravelmente. Assim, os domínios vão mudando de forma e tamanho, até que prevaleça a presença de um único domínio magnético no material. Quando esse único domínio formado rotacionar no mesmo sentido do campo aplicado, diz-se que o material atingiu a magnetização de saturação (M_s) ou polarização de saturação (J_s) [5, 20, 23].

Quando atingimos a magnetização de saturação em um material ferromagnético e retiramos o campo aplicado, é possível observar que a densidade de fluxo magnético (B) não se reduz a zero, ou seja, o material continuará a exibir campo magnético externo [5, 20, 23].

A Fig.9 esquematiza o crescimento e rotação dos domínios magnéticos quando um material está na presença de um campo externo até a magnetização de saturação.

Figura 9: Configuração dos domínios de um material ferromagnético na presença de um campo magnetizante até o momento em que o material atinge a magnetização de saturação [23].

3.1.5 Anisotropia Magnetocristalina

A anisotropia é um conceito que significa ter propriedades diferentes em diferentes direções. Quando se trata de um material magnético, o conceito de anisotropia magnetocristalina surge. Este conceito se refere à preferência dos ímãs atômicos (dipolos elementares) de um material magnético em se alinhar conforme certos eixos cristalinos do material. Ou ainda, diz-se que o material possui anisotropia magnetocristalina quando a sua energia interna depende da direção de magnetização espontânea [5, 8].

Tomamos como exemplo o ferro, que se cristaliza no sistema cúbico, logo, apresenta três eixos cristalográficos, conforme Fig.10. O eixo de magnetização preferencial (ou eixo de fácil magnetização) no sistema cúbico ou hexagonal é ao longo do eixo c da estrutura cristalina. Para movimentar os ímãs atômicos do eixo preferencial para o eixo menos favorável (ou eixo de difícil magnetização) é necessária uma quantidade de energia. A diferença de energia entre a magnetização na direção preferencial e na direção de difícil magnetização é chamada de energia anisotrópica magnetocristalina [5, 8].

A anisotropia magnetocristalina é a razão pela qual, certos materiais retêm a magnetização [5, 8]

Figura 10: Representação da estrutura ccc do ferro com os eixos dados pelos três índices de Miller: [001] fácil, [110] e [111] difícil [5].

Para um cristal, a anisotropia é geralmente expressa em termos de constantes anisotrópicas (K_1 , K_2 e K_3 , por exemplo). Um cristal com apenas uma direção fácil de magnetização, a energia anisotrópica é expressa pela equação [6] [5, 8]:

$$E = K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta + \dots \quad (6)$$

Onde K_1 e K_2 são as constantes anisotrópicas e θ é o ângulo entre o eixo de fácil magnetização e o eixo c da estrutura cristalina. De forma geral, consideram-se apenas o primeiro termo K_1 . Outra quantidade utilizada para descrever a anisotropia é o campo anisotrópico (H_A), que é o campo necessário para movimentar a magnetização do eixo fácil para outro eixo. É descrito pela equação [7] [5, 8]:

$$H_A = \frac{2K_1}{\mu_0 M_S} \quad (7)$$

Onde M_s é a magnetização de saturação para a direção especificada a uma temperatura determinada [5, 8].

3.1.6 Ciclo de Histerese e Propriedades Magnéticas

Um material ferromagnético, quando na presença de um campo magnético externo variante (H), pode ser representado por um gráfico de indução magnética (B) em função desse campo. Esse gráfico é chamado de *ciclo de histerese* [20].

A Fig.11 representa o ciclo de histerese de um material ferromagnético.

Figura 11: Ciclo de histerese típico de um material ferromagnético (adaptada [20]).

No primeiro quadrante do ciclo de histerese é possível observar uma curva tracejada que representa o processo de magnetização de saturação. O ponto (a) indica que $H = 0$ e que o material possui domínios magnéticos desalinhados. Aumentando-se a intensidade do campo aplicado chega-se ao ponto (b), que representa a magnetização de saturação (M_s). Cessando a aplicação do campo externo, chega-se ao ponto (c), que representa o campo magnético remanescente no material, uma propriedade conhecida como remanência (B_r) [1, 20].

Se aplicado um campo com a mesma intensidade, porém com polaridade oposta, chamado de campo reverso ou campo desmagnetizante ($-H$), chega-se ao ponto (d) no segundo quadrante do ciclo de histerese. Esse ponto indica o campo necessário para reduzir a indução magnética à zero, e é conhecido como coercividade (iH_c) [1, 20].

Ao persistir a aplicação do campo reverso, chega-se ao ponto (e) que é a magnetização de saturação, porém com polaridade oposta àquela observada no ponto (a). Analogamente, todo o processo se repete em (f) e (g), e forma-se o ciclo de histerese completo [1, 20].

A Fig.12 apresenta com detalhes a curva de desmagnetização inscrita no segundo quadrante do ciclo de histerese com a indicação das propriedades magnéticas que podem ser obtidas a partir dela.

Figura 12: Curva de desmagnetização de um ímã permanente [5].

Da curva de desmagnetização, além da remanência e da coercividade, pode-se obter também o produto de energia máximo ($(BH)_{\text{máx}}$), coercividade indutiva (bH_c) e fator de quadratura (FQ) [1, 5, 20].

O significado de cada uma dessas propriedades é apresentado a seguir:

Remanência (B_r): essa propriedade indica o campo magnético residual ou retido em um material que tenha sido magnetizado até sua saturação, após a retirada do campo externo [1, 5, 20].

A remanência depende da magnetização de saturação (M_s), que é uma propriedade intrínseca de cada material, da orientação cristalográfica média ($\langle \cos \theta \rangle$) dos grãos magnéticos, da relação entre a densidade teórica e a densidade real (P) e da fração volumétrica de grãos magnéticos (f). A unidade da remanência no S.I é o Tesla (T) [1, 5, 20].

A remanência é dada pela equação [8]:

$$B_r = \langle \cos \theta \rangle f P \mu_0 M_s \quad (8)$$

Onde $\mu_0 = 4\pi 10^{-7} \text{ T.m.A}^{-1}$ é a permeabilidade no vácuo

Coercividade Intrínseca (H_c): indica a resistência que o material oferece quando submetido a um campo reverso. Quanto maior o valor de coercividade intrínseca mais difícil será desmagnetizar o ímã permanente. A coercividade intrínseca é dada pela equação [9] e a unidade no S.I é Ampère por metro (A.m^{-1}) [1, 5, 20].

$$\mu_0 H_c = c \mu_0 H_A - N \mu_0 M_s \quad (9)$$

Onde c e N são fatores microestruturais e H_A é o campo anisotrópico. Sendo assim, os fatores microestruturais como tamanho de grão e separação entre eles afetam consideravelmente a coercividade [1, 5, 20].

Coercividade Indutiva (H_c): corresponde ao campo necessário para reduzir o indução magnética à zero [1, 5, 20].

Produto de Energia Máximo ($(BH)_{\text{máx}}$): este valor indica o valor máximo de energia magnética armazenada em um ímã. Obtêm-se pela multiplicação dos valores de indução magnética pelo campo desmagnetizante, na curva de

desmagnetização. É inversamente proporcional ao volume do material e, é com frequência, usado como parâmetro de qualidade de um ímã [1, 5, 20].

Fator de Quadratura (FQ): é um indicador da estabilidade de um ímã face à desmagnetização, revelando a qualidade do mesmo. Em termos físicos, o significado desta propriedade indica qual é o número de grãos magnéticos que reverteram sua magnetização devido ao campo magnético reverso aplicado. Esta propriedade está intimamente relacionada à microestrutura, podendo ser afetada por fatores tais como gradientes de tamanho de grão presentes na amostra e a presença de fases magneticamente moles. A homogeneização da microestrutura exerce um impacto positivo no fator de quadratura, elevando os valores do mesmo [1, 5, 20].

O fator de quadratura é obtido, na curva de desmagnetização, pela equação [10]:

$$FQ = \frac{H_k}{iH_c} \quad (10)$$

Onde H_k representa o valor do campo desmagnetizante, responsável pela redução de 10% da remanência [1, 5, 20].

3.2 Ímãs Permanentes de Terras-Raras-Ferro-Boro (TR-Fe-B)

Na década de 60, os ímãs de terras raras utilizados eram os de composição binária Sm-Co. Esses ímãs apresentavam excelentes propriedades magnéticas se comparados aos seus antecessores (alnicos e ferrites) e temperatura de Curie superior a 873K. Porém, com a crise do cobalto na década de 70, os valores desse elemento aumentaram consideravelmente e o samário era, entre os elementos terra-raras, o menos abundante. Além disso, os ímãs de Sm-Co apresentavam valores de remanência relativamente baixos ($\approx 0,9$ T) [24, 25].

Para serem utilizados como ímãs permanentes, os materiais precisam ter características como alto valor de magnetização de saturação, elevada temperatura de Curie e mecanismos que levem a altos valores de coercividade intrínseca [24, 25].

Estudos levaram a composição ferromagnética terciária Nd-Fe-B em 1983. Os ímãs com essa composição exibiram propriedades superiores aos ímãs de Sm-Co e como seus constituintes tinham custos inferiores, essa classe de ímãs logo substituiu o antecessor em muitas aplicações. Uma das limitações dos ímãs TR-Fe-B para alguns tipos de aplicações é a temperatura de Curie ser inferior ($T_c \approx 585\text{K}$) aos ímãs de Sm-Co [24, 25].

Os ímãs de Nd-Fe-B possuem estrutura cristalina tetragonal - grupo espacial $P4/mnm$, e os parâmetros de rede são: $a = 8,80 \text{ \AA}$, $c = 12,15 \text{ \AA}$ e $V = 940,90 \text{ \AA}^3$ [26]

A figura 13 apresenta a célula unitária da fase magnética $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Figura 13: Representação da célula unitária tetragonal da fase Nd-Fe-B [24].

A microestrutura em ímãs de terras-raras é composta de duas fases principais: a fase matriz, conhecida por Φ ($\text{TR}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) que é a fase ferromagnética e a fase não magnética rica em terra-rara. Porém, na prática, normalmente é

identificado uma terceira fase, conhecida como fase rica em boro η ($\text{Nd}_{1+x}\text{Fe}_4\text{B}_4$). Variações nas condições de processamento e a adição de elementos de liga podem resultar na formação de outras fases [5].

A fase matriz deve conter grãos com tamanho médio entre 3 a 8 μm e com uma mesma orientação cristalográfica. Essa fase é responsável pelas propriedades magnéticas exibidas pelo material. A fase rica em terra-rara age como uma fase de isolamento nos contornos de grão da fase matriz. Essa fase de isolamento deve ser suficientemente fina para somente isolar um grão do outro, pois caso a quantidade dessa fase seja muito elevada, maior será a diluição da fase Φ e menor será a remanência [5].

A Fig.14 apresenta a microestrutura ideal de um ímã permanente.

Figura 14: Microestrutura de um ímã permanente ideal [5].

No caso de grãos que se toquem, ou seja, que não possuem a fase rica em terra-rara em seus contornos, como é o caso dos grãos Φ_1 e Φ_2 na microestrutura ideal apresentada, a movimentação das paredes de Bloch é favorecida o que permite a passagem de domínios magnéticos reversos de um grão para o outro e leva ao decréscimo de coercividade [5].

3.2.1 Os Ímãs de Pr-Fe-B

Os ímãs de Pr-Fe-B apresentam similaridades com o sistema Nd-Fe-B. O átomo de Pr substitui o átomo de Nd na estrutura cristalina. Os parâmetros de rede da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($a = 8,80 \text{ \AA}$, $c = 12,23 \text{ \AA}$ e $V = 947,09 \text{ \AA}^3$) são aproximados aos parâmetros de rede da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Outros parâmetros importantes da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, como magnetização de saturação ($M_s = 1,56 \text{ T}$), densidade ($\rho = 7,54 \text{ g.cm}^{-3}$), campo anisotrópico ($H_A = 7,5 \text{ T}$) e temperatura de Curie ($T_c = 565 \text{ K}$) também apresentam valores muito aproximados para esses dois sistemas [26].

Além da microestrutura, estudos mostraram que os diagramas de fases dos sistemas Pr-Fe-B e Nd-Fe-B também são semelhantes [27].

3.2.2 Substituições Químicas e Adição de Elementos de Liga

As substituições químicas dos elementos das ligas TR-Fe-B por outros elementos e a adição de elementos de liga têm por objetivo estudar a influência das substituições nas propriedades magnéticas, sem mudar a estrutura cristalina tetragonal do composto [28].

Ímãs a base de TRFeB com alta performance podem ser produzidos a partir de várias rotas de processamento e com diversas composições. Tanto a composição quanto a rota de processamento influenciam na microestrutura, como por exemplo, tamanho e distribuição dos grãos, orientação cristalográfica, distribuição das fases, entre outros parâmetros [29].

Além da fase magneticamente dura ($\text{TR}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) e da fase não magnética rica em terra-rara, como previsto no modelo de microestrutura ideal de um ímã TRFeB, os parâmetros de processo, as substituições químicas e as adições de elementos de liga, podem formar várias fases secundárias não magnéticas ou magneticamente moles que alteram os valores de propriedades magnéticas [29].

Geralmente classificam-se os elementos substituintes em dois tipos: os que substituem os elementos terras-raras na estrutura (S1), e os que substituem o ferro (S2). Os elementos substituintes mudam principalmente as propriedades intrínsecas, como a polarização magnética espontânea, a temperatura de Curie e a anisotropia magnetocristalina [29].

Estudou-se então a substituição do Nd pelo Pr, e verificou-se que as propriedades eram muito parecidas nos dois compostos, apenas com pequenas

variações nos parâmetros de rede e com a vantagem do Pr ter custo inferior ao do Nd, apesar de este último ser mais abundante [27, 28, 29].

Faria, em um dos seus trabalhos concluiu que o aumento na concentração de Pr induz ao aumento de coercividade confirmando que o isolamento dos grãos de fase matriz leva a maiores valores dessa propriedade. Em outro trabalho, Faria e colaboradores verificaram que a coercividade aumentou com o aumento de 13,9% at para 14,9% at de Pr, com decréscimo de remanência [30, 31].

Outros estudos com a substituição parcial do Fe por Co levaram a maiores valores de temperatura de Curie. Pedziwiatr e colaboradores mostram que na estrutura TR-Fe-B existem 56 átomos de Fe e concluem que a substituição do Fe por até 16 átomos de Co pode elevar a temperatura de Curie em até 50K. Além disso, cada átomo a mais de Co substituindo o Fe pode gerar um aumento de 11K por átomo na temperatura de Curie. Entretanto, muitas vezes essa substituição pode não ser economicamente viável [32].

Shimoda e colaboradores, usando uma liga ternária de Pr-Fe-B ($\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$) estudaram a substituição do Fe por Cu e concluíram que as propriedades magnéticas chegaram a um valor máximo quando a concentração de Cu estava entre 1,5% at e 2,0% at [33, 34].

A substituição do boro por outro elemento causaria mudança na estrutura cristalina, uma vez que ele é o elemento que da base à estrutura tetragonal. O único elemento possível na substituição seria o carbono [24].

Em relação às adições de elementos de liga na estrutura dos ímãs do tipo TR-Fe-B, os elementos de adição também podem ser classificados em dois tipos: os que formam fases no interior dos grãos e os que atuam nos contornos [29].

Quando os elementos de adição formam fases no interior do grão alteram-se propriedades intrínsecas como polarização espontânea, anisotropia magneto-cristalina e temperatura de Curie. Mas, quando os elementos de liga agem nos contornos de grão alteram as interações dipolares de longa distância, interações magnetoestáticas e interações de troca de acoplamento a curta distância entre grãos da fase magnética [24].

Independentemente do tipo de processamento empregado, as adições de elementos de liga podem induzir mudanças microestruturais e até mesmo promover ou favorecer a formação de novas fases e assim, alterar propriedades

magnéticas. Os elementos de liga adicionados podem formar fases não magnéticas e magneticamente moles nas regiões de contorno ou no interior do grão. Em ambos os casos, as adições normalmente aumentam a coercividade e a resistência à corrosão [28, 24].

A técnica de misturas de ligas é utilizada para se obter o controle das substituições e adições, além de permitir melhores ajustes da composição e consequentemente das propriedades magnéticas. A composição das ligas utilizadas e o tipo de processamento empregado determinam a microestrutura final de um ímã [35, 36, 37].

3.2.3 Influência dos Elementos Ti, V, Cr, Ni, Zr, Nb e Mo

Em um trabalho de revisão sobre ímãs sinterizados a base de NdFeCoB, Fidler e Schrefl, dividem os elementos de liga, ou dopantes em dois tipos: os do tipo 1 ($M1 = \text{Al, Cu, Zn, Ga, Ge, Sn}$) que formam fases binárias M1-Nd ou ternárias M1-Fe-Nd, e os do tipo 2 ($M2 = \text{Ti, Zr, V, Mo, Nb, W}$) que formam fases binárias M2-B ou ternárias M2-Fe-B [29].

A adição de elementos de liga pode alterar a microestrutura por dois caminhos distintos [29]:

- O primeiro acontece quando o elemento adicionado tem solubilidade com a fase matriz na temperatura de sinterização e é parcialmente dissolvido nela. Esse é o caso da maioria dos elementos M1. Eles substituem os átomos de Fe e mudam propriedades intrínsecas, como por exemplo, campo anisotrópico e polarização espontânea [29]
- O segundo é o caso dos elementos M2, que tem baixa solubilidade com a fase matriz na temperatura de sinterização e por isso formam precipitados. O principal efeito desses elementos dopantes é a formação de fases intergranulares [29].

Nesse mesmo trabalho, verificaram que os dopantes M1 formaram fases que substituíram parte da fase rica em Nd e essa substituição levou ao aumento da resistência a corrosão dos ímãs. Já os dopantes M2, como V, Mo, W e Nb, precipitaram na fase matriz e formaram fases intergranulares de boreto como $(\text{V,Fe})_3\text{B}_2$, $(\text{Mo,Fe})_3\text{B}_2$, NbFeB e WFeB. Os elementos Ti e Zr formaram precipitados TiB_2 e ZrB_2 , respectivamente [29].

A dopagem com os elementos M1 fez com que as propriedades magnéticas da fase Nd(Fe,Co,M1)_2 fossem alteradas e a coercividade aumentada [29].

Nos ímãs dopados com os elementos M2, a formação da fase magneticamente mole Nd(Fe,Co)_2 foi suprimida e a fase intergranular rica em Nd foi parcialmente substituída pela fase Nd_3Co . O principal efeito dessas adições foi o aumento da coercividade e da resistência à corrosão [29].

Ku e colaboradores estudaram as adições de Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co e Ni no sistema NdFeB e concluíram que elementos substitucionais ao Fe causaram mudanças nas interações magnéticas do tipo 3d na estrutura da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Tais mudanças promoveram alterações na temperatura de Curie, na anisotropia magnetocristalina e no momento magnético [38].

As adições de Sc, Co e Ni geraram aumento na temperatura de Curie sendo que a amostra com adição de Ni foi a que apresentou o maior valor. Já as adições de Ti, V, Cr e Mn causaram diminuição na temperatura de Curie. Segundo os autores, isso pode ser justificado, pela variação das distâncias interatômicas entre os átomos de Fe na estrutura da fase magnética, causadas pelas adições de elementos com raios atômicos diferentes [38].

Wang e colaboradores investigaram a influência dos elementos Ti, Zr, Cr e Mo em ímãs nanocristalinos NdYFeB . Relataram que o ímã com adição de Zr apresentou o maior valor de produto de energia máximo enquanto que o ímã com adição de Mo apresentou os melhores valores de coercividade intrínseca. Em relação às amostras com Ti e Cr, as adições de Ti resultaram em propriedades magnéticas com valores superiores aos valores das amostras com Cr [39].

Jiang e colaboradores, investigaram a influência de Cu e Nb nas propriedades mecânicas e na microestrutura de ímãs NdFeCoB . Concluíram que nem o Cu e nem o Nb substituem o Fe na fase matriz, porém ambos formam novas fases. O Cu se dissolve na fase rica em Nd e promove preferencialmente a formação de uma fase de formato triangular Nd(FeCo)Cu . Já o Nb forma fase intermetálica rica em boro Nb(FeCo)B [40].

Segundo Przybyl e colaboradores, a presença de Ni em fases amorfas aumenta a saturação de magnetização das mesmas e eventualmente melhora a remanência [41].

A diferença de propriedades magnéticas está relacionada com a alteração de propriedades intrínsecas do material, como por exemplo, o campo anisotrópico, produzidas pela influência das diferentes solubilidades dos elementos de liga no interior dos grãos da fase magnética. Os elementos de liga como Ti, Zr, Mo e Cr causam mudanças no campo anisotrópico da fase matriz. [38, 39].

Em um de seus trabalhos, Rango e colaboradores, investigaram a adição de Zr em ligas de NdFeB. Por medidas termomagnéticas e pela técnica *X-ray Absorption Fine Structure* (XAFS) localizaram o Zr nessas ligas e verificaram que a maior parte do Zr adicionado forma fase ZrB₂. Forma-se, como consequência da saída do B para formação da fase ZrB₂, a fase Nd₂Fe₁₇ precipitada na fase rica em Nd. Essa fase pode inibir o crescimento de grão da fase matriz e pode também inibir a difusão de hidrogênio [42].

3.3 Decrepitação por Hidrogênio (HD)

O processo de decrepitação por hidrogênio (HD) é um dos principais passos na produção de ímãs permanentes sinterizados. O uso do hidrogênio no processamento de ímãs permanentes de terras-raras foi proposto em 1979 por Harris e colaboradores. Os primeiros ímãs produzidos utilizando hidrogênio eram de SmCo₅, e posteriormente para os compostos do tipo Sm₂Co₇. Após a descoberta dos compostos terras-raras-ferro-boro, muitos estudos foram realizados com o propósito de estudar o comportamento da absorção de hidrogênio das mesmas [43, 44].

Estes estudos foram conduzidos avaliando a absorção de hidrogênio pela liga Nd₁₅Fe₇₇B₈. O hidrogênio foi inicialmente absorvido pela fase rica em Nd, localizada nos contornos de grão, e posteriormente pela fase magnética, gerando a expansão da célula unitária. Essa expansão promoveu a formação de trincas intra e intergranulares, causando a decrepitação do material [43 - 50].

As reações provenientes deste processo para compostos do tipo TR-Fe-B são descritas nas equações [11] e [12] [43 - 50].

Nas reações acima, x e y variam de acordo com a pressão de H₂ e temperatura empregados no processo [43 - 50].

Posteriormente, durante a etapa de aquecimento até a sinterização, ocorre a dessorção do hidrogênio absorvido da etapa anterior. Essa dessorção ocorre primeiramente pela fase matriz, e em seguida pela fase rica em terra-rara. Em relação à fase rica em terra-rara, esta dessorção ocorre em duas etapas, sendo a primeira relativa à conversão do trihidreto de terra-rara em dihidreto de terra-rara, e a segunda, finalmente pela dessorção total do dihidreto de terra-rara. As reações provenientes deste processo são descritas pelas equações [13], [14] e [15] [43 - 50].

Outros compostos à base de terras-raras foram estudados para avaliar o efeito da absorção de hidrogênio. Pourarian e colaboradores estudaram os compostos TR₂FE₁₄B (TR= Ce, Pr, Nd, Sm ou Y), e constataram que tais materiais se comportam de forma semelhante [45]. Esses compostos absorvem de 4,4 a 6 átomos de H₂ por fórmula unitária, e exibem uma expansão volumétrica variando entre 4% e 6% [43 - 50].

O processo HD apresenta muitas vantagens, sendo elas [43 - 50]:

- A liga torna-se friável em um curto espaço de tempo, eliminando possíveis dificuldades associadas à dureza da amostra, ou seja, a moagem é facilitada e pode ser feita em menor tempo quando comparada com uma liga sem HD;
- Durante o aquecimento na etapa de sinterização, a dessorção de hidrogênio produz uma atmosfera redutora; que previne a oxidação;

- O controle do tamanho, forma e distribuição das partículas torna-se melhor com o processo HD.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A infraestrutura para a realização deste trabalho encontra-se disponível no *Laboratório de Materiais Magnéticos* e na *Divisão de Caracterização de Materiais* do *Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM)* desta instituição – *IPEN*.

4.1 Composição das Ligas e Ímãs

As ligas utilizadas neste estudo foram adquiridas no estado bruto de fusão da *Less Common Metal Ltd.*, empresa especializada na produção de ligas com terras-raras, sediada no *Valley Road Business Park*, Birkenhead, Inglaterra. A composição, em porcentagem atômica (% at), das ligas utilizadas na produção dos ímãs a base de PrFeCoB foram as seguintes:

- $\text{Pr}_{20}\text{Fe}_{73}\text{B}_5\text{Cu}_2$
- $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6$
- $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Ti}_{0,1}$
- $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{V}_{0,1}$
- $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Cr}_{0,1}$
- $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Ni}_{0,1}$
- $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Zr}_{0,1}$
- $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$
- $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Mo}_{0,1}$

Na produção do ímã $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{66,9}\text{Co}_{10,7}\text{B}_{5,7}\text{Cu}_{0,7}$, sem adição de elementos de liga, foi utilizada a mistura das ligas $\text{Pr}_{20}\text{Fe}_{73}\text{B}_5\text{Cu}_2$ (33% em peso) e $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6$ (67% em peso).

Para avaliar a influência dos elementos de liga foi utilizada a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{M}_{0,1}$, onde M = Ti, V, Cr, Ni, Zr, Nb, ou Mo (67% em peso). A composição final dos ímãs com adições foi $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{66,83}\text{Co}_{10,7}\text{B}_{5,7}\text{Cu}_{0,7}\text{M}_{0,07}$.

Segundo a empresa fabricante, durante o processo de produção das ligas utilizadas como matéria prima nesse trabalho, ocorreu contaminação com:

- Silício (0,01 a 0,04% em massa) e Alumínio (0,02 a 0,2% em massa), devido à interação das ligas com cadinhos de fusão e resfriamento;

- Neodímio (0,2 a 0,7% em massa), devido à dificuldade de separação do elemento praseodímio, uma vez que, na natureza esses dois elementos são encontrados no mesmo minério.

A tabela 2 apresenta a composição química de cada liga (% em massa), fornecida pelo fabricante.

Tabela 2: Composição química (% em massa), fornecida pelo fabricante, para as ligas utilizadas como matéria prima neste trabalho.

Liga	Pr	Fe	Co	B	Cu	M
$\text{Pr}_{20}\text{Fe}_{73}\text{B}_5\text{Cu}_2$	39,62	56,23	0,84	0,78	1,77	-
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6$	30,01	54,56	14,31	1,01	-	-
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Ti}_{0,1}$	29,83	54,76	14,25	0,98	-	0,070
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{V}_{0,1}$	30,09	54,37	14,40	1,01	-	0,070
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Cr}_{0,1}$	30,29	54,08	14,44	0,96	-	0,076
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Ni}_{0,1}$	30,08	54,41	14,35	1,00	-	0,110
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Zr}_{0,1}$	30,06	54,32	14,42	1,01	-	0,110
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	30,35	54,11	14,34	0,96	-	0,140
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Mo}_{0,1}$	30,35	53,89	14,51	1,00	-	0,160

4.2 Processo de Produção dos Ímãs

Os pós foram obtidos pelo processo de decrepitação por hidrogênio (HD) e os ímãs foram preparados via metalurgia do pó. As etapas empregadas são detalhadas a seguir.

4.2.1 Tratamento Térmico

As ligas de composição $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6$ e $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{M}_{0,1}$ foram tratadas termicamente para eliminação de ferro- α . Para tal, fez-se a britagem manual das ligas, em fragmentos com dimensão inferior ao diâmetro do cadinho utilizado para o tratamento térmico ($\phi = 15 \text{ mm}$ – aço inoxidável 316L). O tratamento foi

realizado em forno com sistema a vácuo na ordem de 0,01Pa, à 1100°C por 20 horas.

A liga $\text{Pr}_{20}\text{Fe}_{73}\text{B}_5\text{Cu}_2$, por não conter fases de ferro- α , foi utilizada sempre sem tratamento térmico.

A influência do ferro- α nos ímãs permanentes é prejudicial, causando decréscimo significativo nos valores de propriedades magnéticas, como já é amplamente conhecido na literatura.

A Fig.15 apresenta um exemplo da microestrutura de uma liga à base de PrFeCoB antes e após tratamento térmico para eliminação de ferro- α . As imagens foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

(a)

(b)

Figura 15: Exemplo da microestrutura obtida por MEV em uma liga à base de PrFeCoB (a) antes e (b) após tratamento térmico para eliminação de ferro- α . [Fonte: a autora].

4.2.2 Decrepitação por Hidrogênio (HD)

Após a etapa de tratamento térmico, as ligas foram pesadas e utilizadas conforme proporção estequiométrica para que se obtivessem ímãs de 15g com as composições anunciadas anteriormente.

Cada amostra de 15g foi envolvida em uma folha de aço inoxidável, alocada em um cadinho ($\phi = 15$ mm – aço inoxidável 316L) e inserida em um vaso de hidrogenação.

Introduziu-se hidrogênio (H_2) com pressão de 0,2 MPa, que foi absorvido pela liga, formando hidretos e causando trincas no material. Com o início da reação é possível observar diminuição na pressão de hidrogênio injetada inicialmente e aumento de temperatura no vaso de hidrogenação, indicando que o hidrogênio é absorvido pela liga por uma reação exotérmica.

Após esse processo o material torna-se friável, o que facilita a obtenção de pós finos.

A Fig.16 apresenta o aspecto da liga antes e após o processo HD.

(a)

(b)

Figura 16: Aspecto da liga (a) no estado bruto de fusão e (b) após o processo HD.

4.2.3 Moagem

O pó resultante do processo HD foi transferido para um pote de moagem de aço inoxidável contendo esferas de moagem do mesmo material. A proporção utilizada de esferas de moagem : massa de amostra foi de 10:1.

A moagem foi feita em meio líquido com 20 ml de ciclohexano para evitar oxidação e aglomeração do material.

Utilizou-se um moinho planetário de alta energia (MAE) (*Pulverisette 5*), por 75 minutos à 200 rpm.

4.2.4 Secagem e Transferência

Ao término da moagem, um dispositivo de secagem foi acoplado ao pote de moagem, e esse sistema foi conectado a uma bomba de vácuo (*Edwards* - modelo 5). Então, a secagem foi feita por cerca de 40 minutos.

Após a evaporação do ciclohexano, adaptou-se ao pote de moagem um dispositivo, desenvolvido por Takiishi e colaboradores, que possibilita a transferência do pó para um molde de borracha, sob atmosfera inerte [51].

A Fig.17 apresenta o sistema de transferência do pó.

Figura 17: Sistema de baixo custo para transferência do pó desenvolvido por Takiishi e colaboradores [51].

4.2.5 Alinhamento de Partículas e Compactação

Feita a transferência do pó para o molde, o material foi submetido a um campo pulsado de 6 T em um magnetizador (LDJ modelo 450-20C), para alinhamento das partículas do pó com o campo aplicado.

O alinhamento orienta de forma paralela os eixos de fácil magnetização das partículas, tornando o material anisotrópico e melhorando os valores de propriedades magnéticas dos ímãs.

O pó alinhado foi submetido à prensagem isostática de 200 MPa.

4.2.6 Desidrogenação e Sinterização

O compactado verde foi alocado em um cadinho de aço inoxidável e inserido em uma retorta do mesmo material, conectada a um sistema de vácuo constituído

por uma bomba mecânica acoplada a uma bomba difusora (*Edwards* – modelo *SB63*). Todo o processo de sinterização ocorre sob vácuo de 0,01Pa.

A desidrogenação do material foi feita antes da sinterização do mesmo, em dois estágios. O primeiro estágio ocorre em cerca de 200°C, onde o H_2 é liberado da fase matriz ($Pr_2Fe_{14}B$). Até 320°C a taxa de aquecimento é de 7°/minuto, permanecendo o material nesta temperatura por 20 minutos para recuperação do vácuo.

O segundo estágio ocorre em cerca de 700°C, onde o H_2 é liberado da fase rica em praseodímio, contornos de grãos. De 320°C até 800°C a taxa de aquecimento permanece em 7°/minuto, permanecendo o material em 800°C por 20 minutos, também para recuperação do vácuo.

Por fim a temperatura é elevada até 1060°C a uma taxa de 5°C/minuto e permanece nesta temperatura para sinterização por uma hora.

A Fig.18 apresenta o perfil de aquecimento durante a etapa de sinterização.

Figura 18: Perfil de aquecimento durante a etapa de sinterização.

Após a sinterização obteve-se o ímã conforme a Fig.19.

Figura 19: Ímãs obtidos após o processamento descrito.

4.3 Caracterização dos Ímãs

Os ímãs foram caracterizados em relação as suas propriedades magnéticas, densidade, microestrutura e textura cristalográfica. Os equipamentos utilizados e os métodos empregados nas caracterizações são apresentados a seguir.

4.3.1 Caracterização Magnética

Utilizando um *Permeâmetro LDJ* modelo *BH-5000*, realizou-se a caracterização magnética dos ímãs produzidos. Este equipamento fornece os valores de remanência (B_r) e coercividade intrínseca (iH_c), por meio do segundo quadrante do ciclo de histerese, também chamado de curva de desmagnetização.

Outras propriedades magnéticas importantes para avaliação da qualidade de um ímã, também são obtidas a partir de cálculos baseados nesta mesma curva de desmagnetização. São elas: coercividade indutiva (bH_c), produto de energia máximo ($(BH)_{\text{máx}}$) e fator de quadratura (FQ).

4.3.2 Densidade

Para a determinação da densidade dos ímãs, utilizou-se o método de Arquimedes. A balança utilizada foi a *Shimadzu* modelo *AX200*. Por este método

mediu-se a massa da amostra seca (m_s), úmida (m_u) e imersa (m_i) em água deionizada e calculou-se a densidade pela equação [16]:

$$\rho = \left(\frac{m_s}{m_u - m_i} \right) \rho_{\text{Água}} \quad (16)$$

4.3.3 Caracterização Metalográfica

Utilizaram-se técnicas convencionais de embutimento em resina, lixamento e polimento, para a caracterização metalográfica dos ímãs. Para revelar contornos de grão, as amostras foram atacadas com solução *Marble* (20 ml de água deionizada + 20 ml de ácido clorídrico + 4g de sulfato de cobre).

As imagens foram obtidas por um microscópio eletrônico de varredura (MEV), *Jeol* modelo *JSM-6390LV* com tensão de aceleração de 15 keV.

Após a obtenção das micrografias, utilizou-se um analisador de imagens, *ImageJ*, para estimar o tamanho médio de grãos e seus respectivos desvios. Analisou-se, no mínimo, 600 grãos para cada ímã.

4.3.4 Textura Cristalográfica

Para a quantificação do grau de alinhamento cristalográfico por difração de raios-X, utilizou-se um difratômetro *Rigaku* modelo *Multiflex*. A radiação utilizada foi de $\text{CuK}\alpha$ (comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) com $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$, passo $0,08^\circ$ e tempo de contagem de 4 segundos por ponto.

A partir da identificação dos planos cristalinos no padrão de difração de raios-X das amostras, fez-se um gráfico apresentando a relação entre a razão da intensidade de uma reflexão (hkl) de um ímã anisotrópico e a intensidade apresentada por um ímã isotrópico versus o ângulo formado entre certo plano (hkl) e um plano $(00l)$. Os dados foram ajustados para uma distribuição gaussiana, e a integração da curva fornece um valor que simboliza o grau de alinhamento ($\langle \cos\theta \rangle$), onde $\langle \cos\theta \rangle = 0,5$ indica alinhamento aleatório e $\langle \cos\theta \rangle = 1$ indica totalmente alinhado [52, 53].

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização Magnética

As curvas de desmagnetização dos ímãs produzidos, inscritas no segundo quadrante do ciclo de histerese, são apresentadas nas Fig.20 e Fig.21.

Para melhor avaliação da quadratura, optou-se pela apresentação das curvas divididas em dois grupos, a saber:

- O primeiro grupo, representado pela Fig.20, apresenta as curvas de desmagnetização dos ímãs com as adições dos elementos do 4º período da tabela periódica (Ti, V, Cr e Ni);
- O segundo grupo, representado pela Fig.21, apresenta as curvas de desmagnetização dos ímãs com as adições dos elementos do 5º período da tabela periódica (Zr, Nb e Mo).

Os resultados de propriedades magnéticas, calculados a partir das curvas de desmagnetização, são apresentados na Tab.3.

Figura 20: Curvas de desmagnetização dos ímãs com adição dos elementos Ti, V, Cr e Ni.

Figura 21: Curvas de desmagnetização dos ímãs com adição dos elementos Zr, Nb e Mo.

Tabela 3: Propriedades magnéticas dos ímãs produzidos.

Amostra	B_r (T)	iH_c (KA.m ⁻¹)	bH_c (KA.m ⁻¹)	$(BH)_{máx}$ (KJ.m ⁻³)	FQ (razão)
sem adição	0,96	748	557	134	0,57
adição de ^{22}Ti	0,99	780	581	145	0,66
adição de ^{23}V	0,99	740	573	145	0,71
adição de ^{24}Cr	0,92	836	581	134	0,60
adição de ^{28}Ni	0,89	812	565	127	0,57
adição de ^{40}Zr	1,01	724	565	144	0,70
adição de ^{41}Nb	1,04	621	517	138	0,72
adição de ^{42}Mo	0,96	732	581	141	0,73

Como é possível observar na Tab.3, existem duas classes de elementos estudados: os que pertencem ao 4º período na tabela periódica ($Z = 22, 23, 24$ e 28) e os que pertencem ao 5º período ($Z = 40, 41$ e 42). Segundo a literatura, não

existe uma correlação linear entre as propriedades magnéticas e o número atômico/ raio atômico dos elementos adicionados [28].

Nota-se que os ímãs com adição de Cr e Ni apresentaram os menores valores de remanência e em contrapartida os maiores valores de coercividade. Analogamente, a adição de Nb resultou no maior valor de remanência e no menor valor de coercividade. Essa relação inversamente proporcional é esperada nessa classe de materiais, pois existe correlação entre essas propriedades [5,28].

Com exceção dos elementos Cr e Ni, todos os outros elementos de liga propiciaram aumento ou mantiveram o valor de remanência, em relação ao ímã sem adição.

Outra propriedade que apresentou mudanças significativas com as adições foi o fator de quadratura (FQ). Esta propriedade magnética está diretamente relacionada à microestrutura, pois a distribuição de tamanho médio de grão, formato do grão e heterogeneidades na superfície dos grãos exercem um papel relevante no perfil da curva de desmagnetização e, conseqüentemente, no fator de quadratura [53].

Fisicamente, este fator indica a quantidade de grãos magnéticos do material que reverteram sua polarização devido à aplicação de um campo desmagnetizante. O ímã ideal apresentaria uma curva perfeitamente quadrada, indicando que todos os seus grãos magnéticos reverteram sua polarização com um mesmo valor de campo reverso [5].

O maior fator de quadratura foi obtido na amostra com adição de Mo (FQ = 0,73), resultando em um aumento percentual de 28% quando comparado ao ímã sem adição (FQ = 0,57). Em relação às outras amostras, a adição de Mo, praticamente não afetou de forma considerável as outras propriedades magnéticas.

Os elementos de liga agem de formas distintas na microestrutura. As adições de Cr ou Ni são conhecidas na literatura por substituírem os átomos de Fe na estrutura causando mudanças em propriedades intrínsecas como, por exemplo, a polarização espontânea, anisotropia magnetocristalina e temperatura de Curie (T_c), ou na formação de intermetálicos magneticamente moles, como a fase de Laves, Pr-(Fe-Cr, Ni)_2 , que deterioram a qualidade dos ímãs [54].

Os baixos valores de remanência apresentados pelos ímãs com essas adições podem ser atribuídos às variações em propriedades intrínsecas causadas por esses elementos. Uma vez que a anisotropia magnetocristalina pode ter sido influenciada pelo Cr e o Ni, os valores de grau de alinhamento para essas amostras e consequentemente a remanência, segundo a equação 8 ($B_r = \langle \cos\theta \rangle f P \mu_0 M_s$), podem ter sofrido decréscimo em seus valores.

Já os elementos como Ti, V, Zr, Nb e Mo formam compostos binários do tipo M-B ou ternários do tipo M-Fe-B (onde M = Ti, V, Zr, Nb e Mo) [54].

5.2 Densidade

A Tab.4 apresenta os resultados obtidos para densidade das amostras e a relação em porcentagem com a densidade teórica ($7,53 \text{ g.cm}^{-3}$).

Tabela 4: Densidade dos ímãs produzidos.

Amostra	Densidade (g.cm^{-3})	Relação com a teórica (%)
sem adição	7,02	93
adição de Ti	7,31	97
adição de V	7,23	96
adição de Cr	6,87	91
adição de Ni	7,04	93
adição de Zr	7,24	96
adição de Nb	7,22	96
adição de Mo	7,28	97

A densidade de um ímã é uma medida importante, pois é um indicativo da qualidade da sinterização além de estar fortemente relacionada com a remanência. Neste caso, os menores valores observados de densidade foram para as amostras com as adições de Cr e Ni, que apresentaram os menores valores de remanência, como era esperado.

5.3 Microestrutura

As Fig.22–Fig.29 apresentam as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos ímãs produzidos.

(a)

(b)

Figura 22: Imagens obtidas por MEV de um ímã sem adição de elemento de liga. Em (a) magnificação de 250x e em (b) magnificação de 1000x com identificação das fases, onde Φ = fase matriz ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), μ = fase rica em Pr ($\text{Pr}_3(\text{FeCo})$) e η = fase de Laves ($\text{Pr}(\text{FeCo})_2$).

(a)

(b)

Figura 23: Imagens obtidas por MEV de um ímã com adição de Ti. Em (a) magnificação de 250x e em (b) magnificação de 1000x com identificação das fases, onde Φ = fase matriz ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), μ = fase rica em Pr ($\text{Pr}_3(\text{FeCo})$) e η = fase de Laves ($\text{Pr}(\text{FeCo})_2$).

(a)

(b)

Figura 24: Imagens obtidas por MEV de um ímã com adição de V. Em (a) magnificação de 250x e em (b) magnificação de 1000x com identificação das fases, onde Φ = fase matriz ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), μ = fase rica em Pr ($\text{Pr}_3(\text{FeCo})$) e η = fase de Laves ($\text{Pr}(\text{FeCo})_2$).

(a)

(b)

Figura 25: Imagens obtidas por MEV de um ímã com adição de Cr. Em (a) magnificação de 250x e em (b) magnificação de 1000x com identificação das fases, onde Φ = fase matriz ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), μ = fase rica em Pr ($\text{Pr}_3(\text{FeCo})$) e η = fase de Laves ($\text{Pr}(\text{FeCo})_2$).

(a)

(b)

Figura 26: Imagens obtidas por MEV de um ímã com adição de Ni. Em (a) magnificação de 250x e em (b) magnificação de 1000x com identificação das fases, onde Φ = fase matriz ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), μ = fase rica em Pr ($\text{Pr}_3(\text{FeCo})$) e η = fase de Laves ($\text{Pr}(\text{FeCo})_2$).

(a)

(b)

Figura 27: Imagens obtidas por MEV de um ímã com adição de Zr. Em (a) magnificação de 250x e em (b) magnificação de 1000x com identificação das fases, onde Φ = fase matriz ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), μ = fase rica em Pr ($\text{Pr}_3(\text{FeCo})$) e η = fase de Laves ($\text{Pr}(\text{FeCo})_2$).

(a)

(b)

Figura 28: Imagens obtidas por MEV de um ímã com adição de Nb. Em (a) magnificação de 250x e em (b) magnificação de 1000x com identificação das fases, onde Φ = fase matriz ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), μ = fase rica em Pr ($\text{Pr}_3(\text{FeCo})$) e η = fase de Laves ($\text{Pr}(\text{FeCo})_2$).

(a)

(b)

Figura 29: Imagens obtidas por MEV de um ímã com adição de Mo. Em (a) magnificação de 250x e em (b) magnificação de 1000x com identificação das fases, onde Φ = fase matriz ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), μ = fase rica em Pr ($\text{Pr}_3(\text{FeCo})$) e η = fase de Laves ($\text{Pr}(\text{FeCo})_2$).

As micrografias apresentaram a microestrutura típica de ímãs TR-Fe-B, com suas três principais fases: fase matriz ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B} - \Phi$), fase rica em Pr ($\text{Pr}_3(\text{FeCo}) - \mu$) e fase de Laves ($\text{Pr}(\text{FeCo})_2 - \eta$). As fases foram identificadas por análise do padrão de difração de raios-X, utilizando o software Crystallographica Search Match, conforme o exemplo apresentado na Fig.30. Nessas amostras não foram observadas mudanças de fases com as adições.

As Fig.31 – Fig.38 apresentam as micrografias obtidas por MEV das mesmas amostras, porém, desta vez usando o ataque químico Marble para revelação dos contornos de grão, e os seus respectivos histogramas de frequência do diâmetro equivalente.

Figura 30: Exemplo de identificação das fases presentes nas amostras por análise do padrão de difração de raios-X.

Figura 31: Imagem obtida por MEV da amostra sem adição de elementos de liga, após ataque químico Marble, e seu respectivo gráfico de distribuição de diâmetro equivalente.

Figura 32: Imagem obtida por MEV da amostra com adição de Ti, após ataque químico Marble, e seu respectivo gráfico de distribuição de diâmetro equivalente.

Figura 33: Imagem obtida por MEV da amostra com adição de V, após ataque químico Marble, e seu respectivo gráfico de distribuição de diâmetro equivalente.

Figura 34: Imagem obtida por MEV da amostra com adição de Cr, após ataque químico Marble, e seu respectivo gráfico de distribuição de diâmetro equivalente.

Figura 35: Imagem obtida por MEV da amostra com adição de Ni, após ataque químico Marble, e seu respectivo gráfico de distribuição de diâmetro equivalente.

Figura 36: Imagem obtida por MEV da amostra com adição de Zr, após ataque químico Marble, e seu respectivo gráfico de distribuição de diâmetro equivalente.

Figura 37: Imagem obtida por MEV da amostra com adição de Nb, após ataque químico Marble, e seu respectivo gráfico de distribuição de diâmetro equivalente.

Figura 38: Imagem obtida por MEV da amostra com adição de Mo, após ataque químico Marble, e seu respectivo gráfico de distribuição de diâmetro equivalente.

Utilizando o analisador de imagens ImageJ (versão 1.50i) foram realizadas as análises de tamanho de grão com base nas micrografias das amostras que receberam ataque químico com solução Marble.

A Tab.5 apresenta os valores obtidos para tamanho médio de grão e seus respectivos desvios.

Tabela 5: Valores obtidos de tamanho médio de grão para os ímãs produzidos.

Amostra	Diâmetro médio (μm)	Desvio padrão ($\pm \mu\text{m}$)
sem adição	5,66	3,01
adição de Ti	5,43	2,91
adição de V	5,68	3,17
adição de Cr	4,75	3,07
adição de Ni	5,12	2,83
adição de Zr	5,94	3,32
adição de Nb	4,92	2,84
adição de Mo	5,12	2,93

As amostras sem adição e com adição de Zr apresentaram valores muito aproximados de tamanho médio de grão (5% de diferença entre elas), indicando que a adição de Zr, muito provavelmente, não alterou parâmetros microestruturais. Já as adições de Nb e Mo promoveram redução de 13% e 9,5%, respectivamente, do tamanho médio de grão, indicando que esses elementos atuaram como controladores de crescimento de grãos na microestrutura.

O tamanho médio de grãos ideal para ímãs permanentes compreende uma faixa entre 3 e 7 μm [10], e todas as amostras analisadas apresentaram valores dentro deste intervalo, porém, a distribuição é heterogênea, como é possível avaliar pelos valores de desvio padrão.

Essa ampla faixa de distribuição nos valores, é refletida nos baixos valores de propriedades magnéticas, pois o ideal seria que grande parte dos grãos compreendesse também esse intervalo de 3 a 7 μm .

A heterogeneidade na distribuição de tamanho de grão caracteriza-se como um tipo de defeito que favorece a formação de domínios reversos e diminuem a coercividade, desempenhando um papel oposto ao esperado [5, 10]

5.4 Textura Cristalográfica

A quantificação do grau de alinhamento cristalográfico pela técnica de difração de raios-X tem sido utilizada em ímãs permanentes de terras-raras de forma satisfatória, pois apresenta concordância com a técnica de figura de polo. A vantagem de se utilizar esta técnica é que em relação à técnica de figuras de polo, além de se obter resultados mais rapidamente, não é necessário nenhum arranjo experimental especial para obter-se o grau de alinhamento [52, 53].

Os padrões de difração foram obtidos conforme foi detalhado no item 4.3.4 e são apresentados nas Fig.39 – Fig.46.

Figura 39: Padrão de difração obtido para a amostra sem adição de elementos de liga.

Figura 40: Padrão de difração obtido para a amostra com adição de Ti.

Figura 41: Padrão de difração obtido para a amostra com adição de V.

Figura 42: Padrão de difração obtido para a amostra com adição de Cr.

Figura 43: Padrão de difração obtido para a amostra com adição de Ni.

Figura 44: Padrão de difração obtido para a amostra com adição de Zr.

Figura 45: Padrão de difração obtido para a amostra com adição de Nb.

Figura 46: Padrão de difração obtido para a amostra com adição de Mo.

Utilizou-se a ficha JCPDS – ICDD nº 40 – 1156 (referente à fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ em um ímã isotrópico), para a identificação dos planos cristalinos das amostras. A partir dessa identificação, plotou-se um gráfico do tipo $I_{\text{obs}}/(I/I_0)$ versus φ (onde I_{obs} = é a intensidade das reflexões (hkl) observada nas amostras, (I/I_0) = é a intensidade das reflexões (hkl) de um ímã isotrópico e φ = é o ângulo entre os planos (hkl) e o plano (00 ℓ) de cada amostra, que neste caso é o plano (006)).

As Fig.47 e Fig.48 exemplificam os gráficos obtidos pela relação descrita acima.

Figura 47: Relação entre as intensidades observada na amostra e as intensidades de uma amostra isotrópica versus o ângulo entre planos.

Figura 48: Representação gaussiana da relação apresentada na Fig. 47.

Após o ajuste dos dados para uma distribuição gaussiana, fez-se a integração da mesma, resultando em um valor que representa o grau de alinhamento da amostra, utilizando a expressão [17].

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\alpha) \sin(\alpha) \cos(\alpha) d\alpha}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\alpha) \sin(\alpha) d\alpha} \quad (17)$$

Os valores obtidos de grau de alinhamento das amostras estão listados na Tab.6.

Tabela 6: Valores obtidos de grau de alinhamento dos ímãs produzidos.

Amostra	Textura Cristalográfica
sem adição	0,79
adição de Ti	0,68
adição de V	0,89
adição de Cr	0,82
adição de Ni	0,59
adição de Zr	0,89
adição de Nb	0,85
adição de Mo	0,86

O grau de alinhamento em um ímã está diretamente relacionado com a remanência, como pode ser visto pela equação [8] enunciada no tópico 3.1.6. A Fig. 49 apresenta a relação obtida para as amostras em estudo.

Figura 49: Relação entre o grau de alinhamento cristalográfico e a remanência nas amostras obtidas.

É possível observar que as amostras com as adições de V, Cr, Zr, Nb e Mo apresentaram aumento no grau de alinhamento em relação à amostra sem adição. Nas amostras com V e Zr o aumento no grau de alinhamento chegou a 12,7%.

Já nas amostras com adição de Ti e Ni houve decréscimo na orientação cristalográfica. Entre elas, a amostra com Ni reduziu o grau de alinhamento em 25,3% em relação à amostra sem adição de elemento de liga.

Analisando-se os padrões de difração nota-se que o grupo de amostras com os elementos Zr, Nb e Mo apresentou um aumento na intensidade de reflexão dos planos do tipo (00 ℓ) em relação à amostra sem adição, e mantiveram a intensidade referente ao plano (105).

O plano (105) mesmo não sendo um plano correspondente à direção de fácil magnetização, aparece no padrão de difração dos ímãs permanentes de PrFeB pois 70% de sua intensidade de reflexão corresponde à reflexões de planos do tipo (00 ℓ). Os planos do tipo (00 ℓ) estão orientados com o eixo c da estrutura tetragonal da fase magnética $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, e é chamado de eixo de fácil magnetização [52, 53].

6 CONCLUSÕES

As adições de Cr e Ni se mostraram prejudiciais à remanência, em relação à amostra sem adição. As amostras com esses elementos de adição também apresentaram os menores valores de densidade, 91% e 93%, respectivamente, e a amostra com Ni os menores valores de produto de energia máximo $((BH)_{Máx} = 127 \text{ KJ.m}^{-3})$, fator de quadratura ($FQ = 0,57$) e grau de alinhamento cristalográfico ($\langle \cos\Phi \rangle = 0,59$).

Apesar de essas amostras apresentarem os maiores valores de coercividade, pode-se dizer que esses elementos não são eficientes para elevar os valores de propriedades magnéticas consideravelmente, pois, busca-se uma combinação equilibrada das propriedades magnéticas para que haja eficiência na aplicação dos ímãs.

Os ímãs com as adições de Ti e V, apresentaram os mesmos valores de remanência ($Br = 0,99 \text{ T}$) e produto de energia máximo $((BH)_{Máx} = 145 \text{ KJ.m}^{-3})$. Entretanto, os valores de grau de alinhamento se mostraram distintos para essas amostras ($\langle \cos\Phi \rangle = 0,68$ para a amostra com Ti e $\langle \cos\Phi \rangle = 0,89$ para a amostra com V) uma vez que, em relação à amostra sem adição ($\langle \cos\Phi \rangle = 0,79$), um apresentou decréscimo e o outro acréscimo.

O Zr é conhecido na literatura por ser um elemento refinador da microestrutura, porém neste estudo a amostra com a adição deste elemento apresentou o maior valor de tamanho médio de grão ($5,94 \mu\text{m}$) e o maior valor de desvio padrão dessa medida ($3,32 \mu\text{m}$).

As adições de Zr, Nb e Mo se mostraram benéficas à remanência, fator de quadratura, densidade e grau de alinhamento em relação à amostra sem adição. As adições de Zr e Nb apresentaram os maiores valores de remanência: $1,01 \text{ T}$ e $1,04 \text{ T}$, respectivamente. Já o maior fator de quadratura foi obtido com a adição de Mo ($FQ = 0,73$). Para essas três amostras obtiveram-se valores aproximados de tamanho médio de grão e desvio padrão, indicando que esses elementos agem de forma semelhante na microestrutura.

Neste trabalho, obtiveram-se resultados aproximados em grande parte das propriedades estudadas devido ao baixo teor de elementos de liga na composição final dos ímãs.

De acordo com os resultados obtidos, o processamento pode ser um fator determinante para a melhora nos valores de propriedades magnéticas finais dos ímãs, uma vez que o mesmo pode ser otimizado à composição da liga de partida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CULLITY, B.D.; Introduction to Magnetic Materials, Massachusetts, Addison-Wesley, 1972.
- [2] PUMFREY, S.; TILLEY, D.; William Gilbert: Forgotten Genius, Physics Word, p. 15-16, 2003.
- [3] MARTINS, R.A.; Ørsted e a Descoberta do Eletromagnetismo, Cadernos de História e Filosofia da Ciência, v 10, pág. 89-114, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 1986.
- [4] FUSCO, A.G.; Estudo da Influência do Zircônio e Gálio nas Propriedades Magnéticas e na Microestrutura do Ímãs Permanentes à Base de Praseodímio; Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2006.
- [5] FARIA, R.N.; LIMA, L.F.C.P.; Introdução ao Magnetismo dos Materiais, São Paulo, Livraria da Física, 2005.
- [6] COEY, J.M.D.; Rare-Earth Iron Permanent Magnets, Oxford, Clarendon Press, 1996.
- [7] PARKER, R.J.; Advances in Permanent Magnetism, New York, Wiley, 1990.
- [8] BUSCHOW, K.H.J.; New Permanent Magnet Materials, Materials Science Reports, v 1, p. 1-64, 1986.
- [9] KILNER, J.; SKINNER, S.; IRVINE, S.; EDWARDS, P.; Functional Materials For Sustainable Energy Applications, Woodhead Publishing Series in Energy, n 35, 2012.

[10] GUTFLEISCH, O.; WILLARD, M. A.; BRÜCK, E.; CHEN, C. H.; SANKAR, S. G.; LIU, J. P.; Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, lighter, and More Energy Efficient, *Advanced Materials*, v 23, p. 821-842, 2011.

[11] KNOBEL, M.; Aplicações do Magnetismo, *Revista Ciência Hoje*, v 36 (215), pág. 18-26, São Paulo. 2005.

[12] NETO, J.B.F.; LANDGRAF, F.J.G.; ETT, G.; SANTOS, C.A.L.; SILVA, A.L.N.; SILVEIRA, J. R.; MARTINS, F.Y.M.; LUZ, M.S.; WENDHAUSEN, P.; Didymium Obtainment from Rare Earth Oxides Produced in Araxá, Brazil, The 24th International Workshop on Rare-Earth and Future Permanent Magnets and their Applications (REPM 2016), pág. 38-44, Darmstadt, Germany, 2016.

[13] GOONAN, T.G.; Rare Earth Elements – End Use and Recyclability, U.S. Geological Survey Scientific Investigation Report 2011- 5094, 15 p. available only at <http://pubs.usgs.gov/sir/2011/5094/>.

[14] TSE, P.K.; China's Rare-Earth Industry, U.S. Geological Survey Scientific Investigation Report 2011-1046, available only <https://pubs.usgs.gov/of/2011/1042/of2011-1042>.

[15] U.S. Geological Survey, 2015, Mineral Commodity Summaries 2015: U.S. Geological Survey, 196 p., <http://dx.doi.org/10.3133/70140094>.

[16] Usos e Aplicações de Terras Raras no Brasil: 2012-2030. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2013.

[17] HOENDERDAAL, S.; ESPINOZA, L.T.; WEIDENANN, F.M.; GRAUS, W.; Can a Dysprosium Shortage Threaten Green Energy Technologies?, *Energy*, 49, p. 344 - 355, 2013.

[18] CAMPOS, M. F.; RODRIGUES, D.; CASTRO, J. A. Recent Developments in the Brazilian Rare Earth Industry, The 24th International Workshop on Rare-Earth

and Future Permanent Magnets and their Applications (REPM 2016), pág. 523-533 Darmstadt, Germany, 2016.

[19] HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; Fundamentos de Física, Volume 3, Eletromagnetismo, LTC, Rio de Janeiro, 2009

[20] JILES, D. Introduction to Magnetism and Magnetic Materials, Chapman and Hall, London, 1998.

[21] NETO, T.M.; Estudo Microestrutural e Propriedades Magnéticas em Ímãs Permanentes Sinterizados à Base de PrFeCoBNb com Adições de Elementos de Liga; Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2006.

[22] KITTEL, C.; Introdução à Física do Estado Sólido, Editora Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, 1978.

[23] Jr. CALLISTER, W.D.; RETSHWISCH, D.G.; Materials Science and Engineering an Introduction, Eighth Edition, John Wiley and Sons, 2009.

[24] HERBST, J.F.; $R_2Fe_{14}B$ Materials: Intrinsic Properties and Technological Aspects, Physics Department, General Motors Research Laboratories, Warren, Michigan, 1991.

[25] SAGAWA, M.; FUJIMURA, S.; TOGAWA, N.; MATSUURA, Y.; New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe (invited); Journal Applied Physics, v. 55, p. 2083 - 2087, 1984.

[26] HERBST, J.F.; YELON, W. B.; Crystal and magnetic structure of $Pr_2Fe_{14}B$ and $Dy_2Fe_{14}B$, Journal Applied Physics, v. 57, p. 2343 - 2345, 1985.

[27] NEIVA, A.C.; TSCHIPTSCHIN, A. P.; MISSEL, F.P.; Phase Diagram of the Pr-Fe-B- System Journal of Alloys and Compounds, v. 217, p. 273 - 282, 1995.

- [28] GALEGO, E.; Estudo de Ligas e Ímãs Preparados pelo Processo Hidrogenação, Desproporção, Dessorção e Recombinação (HDDR) à Base de Pr-Fe-B com adição de Dopantes e Elementos de Liga, Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2008.
- [29] FIDLER, J.; SCHREFL, T.; Overview of Nd-Fe-B Magnets and Coercivity (invited), Journal of Applied Physics, v. 79, p. 5029 - 5034, 1996.
- [30] FARIA, R.N.; The Structures and Properties of Pr/Nd-Fe-B-(Cu) Permanent Magnets and Alloys, Tese de PhD, University of Birmingham, 1993.
- [31] FARIA, R. N.; BROWN, D.N.; HARRIS, I.R.; The Influence of Alloying Additions and Process Parameters on the Magnetic Properties of PrFeB-based Bonded Magnets, Journal of Alloys and Compounds, v. 296, p. 219 – 222, 2000.
- [32] PEDZIWIATR, A.T.; JIANG, S.Y.; WALLACE, W.E.; Structure and Magnetism of The $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x$ System, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 62, p. 29 – 35, 1986.
- [33] SHIMODA T.; AKIOKA K.; KOBAYASHI O.; YAMAGAMI T.; High-Energy Cast Pr-Fe-B Magnets, Journal of Applied Physics, v. 64, p. 5290 -5292, 1988.
- [34] SHIMODA T., AKIOKA K., KOBAYASHI O.; YAMAGAMI T. Hot-Working Behavior of cast Pr-Fe-B Magnets, IEEE Transactions On Magnetism, v. 25, p 4099-4104, 1989.
- [35] ANGELO, J.D.; Estudo Das Propriedades E Microestrutura De Ímãs Permanentes De Terras Raras E Metais De Transição Preparados Pelo Processo De Decrepitação Hidrogênio, Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2005.

[36] FARIA, R.N.; TAKIISHI, H.; LIMA, L.F.C.P.; COSTA, I. Praseodymium-based Hd-sintered Magnets Produced Using a Mixture of Cast Alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 237, p. 261 – 266, 2001.

[37] FARIA, R.N. The Influence of Zirconium Addition and process Parameters on the Magnetic Properties of Pr-Fe-B Sintered Magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 238, p. 56 – 64, 2002.

[38] KU, H.C.; YEN, L. S. Magnetic Properties of The New Permanent Magnet Compounds $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{M}_{0.1})\text{B}$ ($\text{M} = \text{Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni}$). *Journal of the Less-Common Metals*, v. 127, p. 43 – 48, 1987.

[39] WANG, C.; CHEN, J.J.; LI, Y.; LUO, C.L.; CHEN, W.Z. Magnetic Properties, Microstructure and Corrosion Behavior of $\text{Nd}_{10}\text{Y}_1\text{Fe}_{85-x}\text{Nb}_{3.5}\text{Ti}_{0.5}\text{B}_x$ ($x = 14 - 22$) and $\text{Nd}_{10}\text{Y}_1\text{Fe}_{69}\text{Nb}_{3.5}\text{M}_{0.5}\text{B}_{16}$ (Ti, Zr, Cr, Mo) Bulk Nanocrystalline Magnets. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 555, p. 16 – 21, 2013.

[40] JIANG, S.Y.; WALLACE, W.E.; Crystallographic and Magnetic Properties of $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x$ Alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 61, p. 257 – 259, 1986.

[41] PRZYBYL, A.; PAWLIK, K.; PAWLIK, P.; GEBARA, P. WYSLOCKI, J.J. Phase Composition and Magnetic Properties of (Pr, Dy)-Fe-Co-(Ni, Mn)-B-Zr-Ti Alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v 536, p 333 – 336, 2012.

[42] RANGO, P.; GENIN, F.N.; FRUCHART, D.; TRAVERSE, A.; RIVOIRARD, S.; POPA, I. Localization of Zr in Nd-Fe-B Alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 226-230, p. 1377 – 1378, 2001.

[43] McGUINNESS, P.J.; HARRIS, I.R.; ROZENDAAL, E.; OMEROD, J.; WARD, M. The production of a Nd-Fe-B permanent magnet by a hydrogen decrepitation/attritor milling route. *Journal of Materials Science*, v.21, p.4107-4110, 1986.

- [44] HARRIS, I.R.; NOBLE, C.; BAILEY, T. The hydrogen decrepitation of an $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ magnetic alloy. *Journal of the Less Common Metals*, v.106, L1-L4, 1985.
- [45] POURARIAN, F.; HUANG, M.Q.; WALLACE, W.E. Influence of hydrogen on the magnetic characteristics of $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (R= Ce, Pr, Nd, Sm or Y) systems. *Journal of the Less Common Metals*, v.120, p.63-70, 1986.
- [46] HARRIS, I.R.; MCGUINNESS, P.J. Hydrogen: its use in the processing of NdFeB-type magnets and in the characterization of NdFeB-type alloys and magnets. In: 11th International Workshop on Rare-Earth and Their Applications, Pittsburgh, 1990, p.29-47.
- [47] HARRIS, I.R.; MCGUINNESS, P.J.; JONES, D.G.R.; ABELL, J.S. Nd-Fe-B Permanent Magnets: Hydrogen Absorption/Desorption Studies (HADS) on $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. *Physica Scripta*, v.T19, p.435-440, 1987.
- [48] ISNARD, O.; YELON, W.B.; MIRAGLIA, S.; FRUCHART, D. Neutron-diffraction study of the insertion scheme of hydrogen in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. *Journal of Applied Physics*, v.78 (3), p.1892-1898, 1995.
- [49] MOTTRAM, R.S.; YARTYS, V.; GUEGAN, P.W.; HARRIS, I.R. Application of hydrogen vibration milling in the process of NdFeB and (Nd,Pr)FeB permanent magnets. *International Journal of Hydrogen Energy*, v24 (2-3), p.257-261, 1999.
- [50] KIANVASH, A.; HARRIS, I.R. The production of a $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ sintered magnet by the hydrogen decrepitation/hydrogen vibration milling route. *Journal of Alloys and Compounds*, v.282 (1-2), p.213-219, 1999.
- [51] TAKIISHI, H.; LIMA, L.F.C.P.; FARIA, R.N. The production of rare-earth sintered magnets by a low-cost powder technique. *Powder Technology*, v.127 (3), p.223-225, 2002.

[52] CASTRO, A.R.M.; Textura Cristalográfica e Avaliação de Domínios Magnéticos em Ímãs de PrFeB; Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2001.

[53] PÉRIGO, E.A.; Estudo das Correlações entre Microestrutura, Propriedades Magnéticas e Fator de Quadratura em Ímãs Sinterizados de PrFeB e NdFeB Processados com Hidrogênio, Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2009.

[54] KRONMÜLLER,H; PARKIN, S.; Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials; John Wiley & Sons, 2007.