INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E DA
MICROESTRUTURA EM ÍMÃS PERMANENTES À BASE DE
Pr-Fe-B-Co-Nb OBTIDOS PELOS PROCESSOS HD E HDDR**

ÉLINER AFFONSO FERREIRA

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

Orientador:
Dr. Hidetoshi Takiishi

**SÃO PAULO
2008**

À minha mãe Elisabeth e ao meu pai Vagner, pelo amor, carinho, incentivo, formação e principalmente pelo esforço dedicado para que eu não desistisse nos momentos mais complicados dessa árdua caminhada.

Aos meus irmãos Hagner e Haiser, pela ajuda, amizade, alegria e força que nunca deixou e nunca deixará de existir entre nós.

À minha avó Tereza pela força e incentivo recebido e acima de tudo pelo carinho e amor de sempre.

À minha madrinha Fátima e ao meu padrinho Raul pelo apoio, carinho e alegria.

Às minhas tias Ângela e Rosemeire, ao meu tio Domingos, sem esquecer também do meu primo, Vinícius e da minha prima, Letícia, pelo carinho, amizade e incentivos recebidos.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Hidetoshi Takiishi pela orientação, amizade, paciência e compreensão ao longo deste trabalho.

Ao Dr. Rubens Nunes de Faria pela amizade e Co-orientação.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Magnéticos: Msc. Edson Soares, Msc. Élio Perigo, Dra. Luzinete Barbosa, Msc. Suelanny Carvalho, Msc. Lia Zarpelon, Msc. Alexandre Fusco, José Hélio, Bruno Gomes, Júlio César, Gabriel Galdino pelo companheirismo e incentivo na realização deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN) pela oportunidade concedida

À CNPq e a FAPESP pelo apoio financeiro.

A todos os colegas dos demais Centros do IPEN e da Universidade de São Paulo (USP) que direta ou indiretamente ajudaram na realização deste trabalho: Viviam Takahashi (Poli-Materiais), Cecília Kober (Poli-Materiais), Daniel Toffoli (IPEN-CLA), Reinaldo Vargas (IPEN-CCTM), Rubens Chiba (IPEN-CCTM), Rodrigo Alves (IPEN-CCTM), Rodrigo Mesquita (IPEN-CCTM), Tamiye Goia (IPEN-CCTM), e ao Glauson, Nildemar e Celso (IPEN-MEV).

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E DA MICROESTRUTURA EM ÍMÃS PERMANENTES À BASE DE Pr-Fe-B-Co-Nb OBTIDOS PELOS PROCESSOS HD E HDDR

ÉLINER AFFONSO FERREIRA

RESUMO

Ímãs sinterizados foram produzidos utilizando o pó obtido pelo processo de Hidrogenação, Desproporção, Dessorção e Recombinação (Processo HDDR). O processo HDDR na produção de ímãs sinterizados foi adotado visando uma redução no tempo de moagem e investigar seu efeito nas propriedades magnéticas e na microestrutura. As ligas utilizadas nesse trabalho apresentaram a seguinte composição: $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ ($x = 0; 4; 8; 10; 12; 16$) e $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{72,5}\text{B}_5\text{Cu}_{2,0}$ (utilizada como aditivo de sinterização). O pó HDDR foi utilizado para produzir ímãs sinterizados com uma mistura dessas ligas (liga principal + aditivo), nas seguintes proporções: 80 % em peso da liga principal e 20% em peso do aditivo de sinterização ($\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{72,5}\text{B}_5\text{Cu}_{2,0}$). O processo de decrepitação por hidrogênio (Processo HD) na produção de ímãs também foi utilizado nesse trabalho para efeito de comparação (tempos de moagem: 20, 15, 10 e 5 horas). A temperatura e o tempo de sinterização foram mantidos constantes para todos os ímãs (1050 ° C por 60 minutos). O ímã sinterizado produzido pelo processo HD apresentou melhor remanência (1220 mT). Esse ímã foi fabricado com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ utilizando um tempo de 20 horas de moagem. A melhor coercividade intrínseca foi obtida com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ em ambos os processos, de 1020 mT para o processo D (5 horas de moagem) e de 1190 mT para o processo HD (20 horas de moagem). As microestruturas dos ímãs permanentes foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por dispersão de energia de raios-X (EDS).

MICROSTRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF Pr-Fe-B-Co-Nb SINTERED MAGNETS PRODUCED FROM HD AND HDDR POWDER

ÉLINER AFFONSO FERREIRA

ABSTRACT

Sintered magnets have been produced with powder obtained using the hydrogenation, disproportionation, desorption and recombination (HDDR) process. The HDDR process for the production of the sintered magnets has been adopted in an attempt to reduce the milling time and to investigate its effect on the magnetic properties and microstructure. Commercial cast ingot alloys based on the compositions $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}$ ($x = 0; 4; 8; 10; 12; 16$) and $\text{Pr}_{20.5}\text{Fe}_{72.5}\text{B}_5\text{Cu}_{2.0}$ (sintering aid) have been employed in this investigation. The HDDR powder was used to produce sintered magnets with a mixture of these alloys (alloy main + sintering aid), in the following proportion: 80%wt of the main alloy and 20%wt of the sintering aid. Standard hydrogen decrepitation (HD) magnets have also been included in this work for a comparison (milling time: 20, 15, 10, 5 hours). The sintering temperature and time were kept constant for all magnets (1050°C for 1 hour). The sintered magnet produced using the process HD exhibited the best remanence (1220 mT). It was prepared with the $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75.9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}$ alloy using a milling time of 20 hours. The best intrinsic coercivity was achieved with the $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75.9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}$ magnet in both processes, namely: 1020 mT for the HDDR process with 5 hours of milling time and 1190 mT for the HD process with 20 hours of milling time. The microstructures of the permanent magnets have been investigated by scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray analysis.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Histórico sobre Magnetismo e Materiais Magnéticos.....	1
1.2 - Aplicações e Mercado Mundial de Materiais Magnéticos.....	5
1.3 - Processos de Produção de Ímãs Permanentes.....	6
2 - OBJETIVOS.....	8
3 - REVISÃO DA LITERATURA.....	9
3.1 - Magnetismo.....	9
3.1.1 - Dipolos Magnéticos e Momento Magnético.....	9
3.1.2 - Campo Magnético, Magnetização e Indução Magnética.....	9
3.1.3 - Domínios Magnéticos.....	10
3.1.4 - Susceptibilidade Magnética.....	11
3.1.5 - Classificação Magnética dos Materiais.....	12
3.1.6 - Medidas na Curva de Desmagnetização.....	13
3.1.7 - Propriedades Magnéticas.....	14
3.1.8 - Sistema de Unidades Magnéticas.....	15
3.2 - Ímãs sinterizados de Terras Raras-Ferro-Boro (TR-Fe-B).....	16
3.3 - Anisotropia e Microestrutura de ímãs à base de Pr-Fe-B.....	20
3.3.1 - Anisotropia.....	20
3.3.2 - Microestrutura.....	21
3.4 - Tamanho de Grão nos ímãs à base de Tr-Fe-B.....	24
3.5 - Influência do Co nos ímãs Pr-Fe-B-Co.....	25
3.6 - Processo de Decrepitação por Hidrogênio (HD).....	26
3.7 - Processo H.D.D.R.....	28
4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	31
4.1 - Tratamento térmico das ligas.....	31
4.2 - Ímãs Sinterizados $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ ($x = 4$ ou 12) Via Processo HD.....	31
4.2.1 – Processo de Decrepitação por Hidrogênio (HD).....	33
4.2.2 – Moagem.....	34
4.2.3 - Secagem e Transferência.....	35
4.2.4 - Orientação do Pó Magnético.....	36
4.2.5 – Compactação.....	37
4.2.6 – Sinterização.....	38

4.2.7 - Medidas de Densidade e Caracterização Magnética.....	38
4.2.8 - Caracterização Microestrutural.....	40
4.3 - Ímãs Sinterizados $Pr_{14}Fe_{bal}Co_xB_6Nb_{0,1}$ ($x = 4$ ou 12) Via Processo HD/HDDR.....	40
4.3.1 - Processo HDDR.....	45
4.4 - Ímãs Sinterizados $Pr_{14}Fe_{bal}Co_xB_6Nb_{0,1}$ ($x = 0 ; 8 ; 10$ ou 16) Via Processo HD.....	46
4.5 - Ímãs Sinterizados $Pr_{14}Fe_{bal}Co_xB_6Nb_{0,1}$ ($x = 0 ; 8 ; 10$ ou 16) Via Processo HD/HDDR.....	46
 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	 47
5.1 - Ímãs Sinterizados $Pr_{14}Fe_{bal}Co_xB_6Nb_{0,1}$ ($x = 4$ ou 12).....	47
5.1.1 - Propriedades Magnéticas dos Ímãs $Pr_{14}Fe_{bal}Co_xB_6Nb_{0,1}$ ($x = 4$ ou 12).....	47
5.1.2 - Densidade dos Ímãs Permanentes $Pr_{14}Fe_{bal}Co_xB_6Nb_{0,1}$ ($x = 4$ ou 12).....	55
5.1.3 - Caracterização microestrutural das ligas de $Pr_{14}Fe_{bal}Co_xB_6Nb_{0,1}$ ($x = 4$ ou 12).....	62
5.1.4 - Caracterização microestrutural dos ímãs permanentes de $Pr_{14}Fe_{bal}Co_xB_6Nb_{0,1}$ ($x = 4$ ou 12).....	66
5.1.5 - Tamanho de grão dos ímãs permanentes de $Pr_{14}Fe_{bal}Co_xB_6Nb_{0,1}$ ($x = 4$ ou 12).....	78
5.2 - Ímãs Sinterizados $Pr_{14}Fe_{bal}Co_xB_6Nb_{0,1}$ ($x = 0$ ou 16).....	91
5.2.1 - Caracterização microestrutural dos pós-magnéticos das ligas de $Pr_{14}Fe_{bal}Co_xB_6Nb_{0,1}$ ($x = 0$ a 16) obtidos via HDDR.....	91
5.2.2 - Propriedades Magnéticas e Densidade dos ímãs $Pr_{14}Fe_{bal}Co_xB_6Nb_{0,1}$ ($x = 0$ a 16).....	96
5.2.3 - Caracterização microestrutural dos ímãs permanentes de $Pr_{14}Fe_{bal}Co_xB_6Nb_{0,1}$ ($x = 0$ a 16) obtidos via HD e HD/HDDR.....	103
5.2.4 - Tamanho de grão dos ímãs permanentes de $Pr_{14}Fe_{bal}Co_xB_6Nb_{0,1}$ ($x = 0$ a 16) obtidos via HD e HD/HDDR.....	109
 6 - CONCLUSÕES.....	 116
 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 118

Índice de Figuras

Figura 1 - Evolução do $(BH)_{\text{máx}}$ ao longo do século XX.....	4
Figura 2 - Evolução no peso e dimensão dos ímãs permanentes.....	4
Figura 3 - Aplicação de ímãs permanentes em um automóvel.....	5
Figura 4 - Representação esquemática dos domínios magnéticos de material ferromagnético..	11
Figura 5 - Curva de desmagnetização típica de um ímã de Pr-Fe-B.....	14
Figura 6 - Anisotropia magnetocristalina do ferro CCC.....	20
Figura 7- Microestrutura de um ímã ideal.....	22
Figura 8 - Estrutura cristalina do $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	23
Figura 9 - Princípio de funcionamento da decrepitação por hidrogênio.....	28
Figura 10 - Etapas do processo de fabricação dos ímãs via Processo Padrão (HD).....	32
Figura 11 - Sistema de decrepitação por hidrogênio.....	34
Figura 12 - Pote de moagem de aço inoxidável.....	34
Figura 13 - Sistema de Secagem do pó durante o bombeamento do ciclohexano.....	35
Figura 14 - Sistema de transferência do pó.....	36
Figura 15 - Sistema de magnetização LDJ 450-20C.....	37
Figura 16 - Sistema de compactação isostática.....	37
Figura 17 – Permeâmetro LDJ BH-5000.....	39
Figura 18 - Etapas do processo de fabricação dos ímãs via Processo A.....	41
Figura 19 - Etapas do processo de fabricação dos ímãs via Processo B.....	42
Figura 20 - Etapas do processo de fabricação dos ímãs via Processo C.....	43
Figura 21 - Etapas do processo de fabricação dos ímãs via Processo D.....	44
Figura 22 - Sistema utilizado na preparação de pós HDDR.....	45
Figura 23 – Curvas de remanência (B_r) dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 4$ ou 12) via Processo HD em função do tempo de moagem.....	47
Figura 24 – Curvas de remanência (B_r) dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 4$ ou 12) via Processo HDDR em função dos processos A, B, C e D.....	48
Figura 25 – Curvas de Coercividade Intrínseca ($\mu_0 iH_c$) dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 4$ ou 12) via Processo HD em função do tempo de moagem.....	49

Figura 26 – Curvas de coercividade intrínseca ($\mu_0 i H_c$) dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 4$ ou 12) via Processo HDDR em função dos processos A, B, C e D.....	49
Figura 27 – Curvas de coercividade indutiva ($\mu_0 b H_c$) dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 4$ ou 12) via Processo HD em função do tempo de moagem.....	51
Figura 28 – Curvas de coercividade indutiva ($\mu_0 b H_c$) dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 4$ ou 12) via Processo HDDR em função dos processos A, B, C e D.....	51
Figura 29 – Curvas do produto de energia máximo ($\text{BH}_{\text{máx}}$) dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 4$ ou 12) via Processo HD em função do tempo de moagem.....	52
Figura 30 – Curvas do produto de energia máximo ($\text{BH}_{\text{máx}}$) dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 4$ ou 12) via Processo HDDR em função dos processos A, B, C e D.....	53
Figura 31 – Curvas do fator de quadratura (FQ) dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 4$ ou 12) via Processo HD em função do tempo de moagem.....	54
Figura 32 – Curvas do fator de quadratura (FQ) dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 4$ ou 12) via Processo HDDR em função dos processos A, B, C e D.....	54
Figura 33 – Curvas de densidade dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 4$ ou 12) via Processo HD em função do tempo de moagem.....	55
Figura 34 – Curvas de densidade dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 4$ ou 12) via Processo HDDR (processos A, B, C e D) em função do tempo de moagem.....	55
Figura 35 – Micrografias obtidas por MEV da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$: (a) antes do Tratamento Térmico e, (b) após o Tratamento Térmico.....	63
Figura 36 - Micrografias obtidas por MEV da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$: (a) antes do Tratamento Térmico e (b) após o Tratamento Térmico.....	64
Figura 37 – Micrografias obtidas por MEV dos ímãs permanentes de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos pelo processo Padrão HD : (a) 20 horas de moagem; (b) 15 horas de moagem.....	67

Figura 38 – Micrografias obtidas por MEV dos ímãs permanentes de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos pelo processo Padrão HD : (a) 10 horas de moagem; (b) 5 horas de moagem.....	68
Figura 39 – Micrografias obtidas por MEV dos ímãs permanentes de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos utilizando a técnica HDDR: (a) Processo A ; (b) Processo B.....	69
Figura 40 – Micrografias obtidas por MEV dos ímãs permanentes de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos utilizando a técnica HDDR: (a) Processo C; (b) Processo D.....	70
Figura 41 – Micrografias obtidas por MEV dos ímãs permanentes de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos pelo processo Padrão HD: (a) 20 horas de moagem; (b) 15 horas de moagem.....	72
Figura 42 – Micrografias obtidas por MEV dos ímãs permanentes de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos pelo processo Padrão HD: (a) 10 horas de moagem; (b) 5 horas de moagem.....	73
Figura 43 – Micrografias obtidas por MEV dos ímãs permanentes de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos utilizando a técnica HDDR: (a) Processo A; (b) Processo B.....	74
Figura 44 – Micrografias obtidas por MEV dos ímãs permanentes de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos utilizando a técnica HDDR: (a) Processo C; (b) Processo D.....	75
Figura 45 – Micrografias obtidas por MEV, após ataque químico, dos ímãs permanentes de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos pelo processo Padrão HD : (a) 20 horas de moagem; (b) 15 horas de moagem	80
Figura 46 – Micrografias obtidas por MEV, após ataque químico, dos ímãs permanentes de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos pelo processo Padrão HD : (a) 10 horas de moagem; (b) 5 horas de moagem	81
Figura 47 – Micrografias obtidas por MEV, após ataque químico, dos ímãs sinterizados obtidos com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos pelo processo Padrão HD : (a) 20 horas de moagem; (b) 15 horas de moagem.....	82
Figura 48 – Micrografias obtidas por MEV, após ataque químico, dos ímãs sinterizados obtidos com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos pelo processo Padrão HD : (a) 10 horas de moagem; (b) 5 horas de moagem	83

Figura 49 – Variação do tamanho médio de grão em função do tempo de moagem dos ímãs obtidos com as ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ e $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos pelo Processo HD..84

Figura 50 – Micrografias obtidas por MEV, após ataque químico, dos ímãs permanentes de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos utilizando a técnica HDDR: (a) Processo A ; (b) Processo B.... 86

Figura 51 – Micrografias obtidas por MEV, após ataque químico, dos ímãs permanentes de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos utilizando a técnica HDDR: (a) Processo C ; (b) Processo D.... 87

Figura 52 – Micrografias obtidas por MEV, após ataque químico, dos ímãs sinterizados obtidos com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos utilizando a técnica HDDR: (a) Processo A; (b) Processo B 88

Figura 53 – Micrografias obtidas por MEV, após ataque químico, dos ímãs sinterizados obtidos com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos utilizando a técnica HDDR: (a) Processo C; (b) Processo D 89

Figura 54 – Variação do tamanho médio de grão dos ímãs obtidos com as ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ e $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ em função dos processos A, B, C, D..... 90

Figura 55 - Micrografias obtidas por MEV dos pós-magnéticos produzidos pelo processo HDDR: (a) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ - 820°C; (b) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ - 880°C..... 92

Figura 56 - Micrografias obtidas por MEV dos pós-magnéticos produzidos pelo processo HDDR: (a) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{Co}_8\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ - 840°C; (b) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{Co}_{10}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ - 820°C..... 93

Figura 57 - Micrografias obtidas por MEV dos pós-magnéticos produzidos pelo processo HDDR: (a) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ - 840°C; (b) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ - 840°C..... 94

Figura 58 - Micrografias obtidas por MEV dos pós-magnéticos produzidos pelo processo HDDR: (a) $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{72,5}\text{B}_5\text{Cu}_{2,0}$ - 820°C e (b) $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{72,5}\text{B}_5\text{Cu}_{2,0}$ - 840°C..... 95

Figura 59 - Micrografia obtida por MEV do pó-magnético produzido pelo processo HDDR com a liga $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{72,5}\text{B}_5\text{Cu}_{2,0}$ - 880°C..... 96

Figura 60 – Variação da remanência (B_r) dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0$ a 16) via processo HD e via processo D em função do teor de cobalto (%at.)..... 97

Figura 61 – Variação da coercividade intrínseca ($\mu_0 i H_c$) dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0$ a 16) via processo HD e via processo D em função do teor de cobalto (%at.)	97
Figura 62 – Variação da Coercividade Indutiva ($\mu_0 b H_c$) dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0$ a 16) via processo HD e via processo D em função do teor de cobalto (%at.).....	99
Figura 63 – Variação do Produto de Energia Máximo ($BH_{\text{máx}}$) dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0$ a 16) via processo HD e via processo D em função do teor de cobalto (%at.).....	99
Figura 64 – Variação do fator de quadratura (FQ) dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0$ a 16) via processo HD e via processo D em função do teor de cobalto (%at.).....	100
Figura 65 – Variação da densidade dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0$ a 16) via processo HD e via processo D em função do teor de cobalto (%at.).....	101
Figura 66 – Micrografias obtidas por MEV dos ímãs permanentes produzidos pelo processo HD com 20 horas de moagem: (a) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$; (b) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{Co}_8\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	104
Figura 67 – Micrografias obtidas por MEV dos ímãs permanentes produzidos pelo processo HD com 20 horas de moagem: (a) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{Co}_{10}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$; (b) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	105
Figura 68 – Micrografias obtidas por MEV dos ímãs permanentes produzidos pelo processo D: (a) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$; (b) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{Co}_8\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	106
Figura 69 – Micrografias obtidas por MEV dos ímãs permanentes produzidos pelo processo D: (a) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{Co}_{10}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$; (b) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	107
Figura 70 – Micrografias obtidas por MEV, após ataque químico, dos ímãs permanentes produzidos pelo processo HD com 20 horas de moagem: (a) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$; (b) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{Co}_8\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	110
Figura 71 – Micrografias obtidas por MEV após ataque químico dos ímãs permanentes produzidos pelo processo HD com 20 horas de moagem: (a) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{Co}_{10}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$; (b) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	111
Figura 72 – Micrografias obtidas por MEV, após ataque químico, dos ímãs produzidos pelo processo D: (a) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$; (b) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{Co}_8\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	112

Figura 73 – Micrografias obtidas por MEV, após ataque químico, dos ímãs produzidos pelo processo D: (a) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{Co}_{10}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$; (b) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ 113

Figura 74 – Variação do tamanho médio de grão dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0$ a 16) obtidos pelo processo HD com 20 horas de moagem e pelo processo D com 5 horas de moagem 114

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Conversão dos sistemas de unidades magnéticas.....	16
Tabela 2 – Variação do tamanho de grãos com o tempo de moagem para os ímãs $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ sinterizados.....	25
Tabela 3 – Composição química das ligas (“brutas de fusão”).....	31
Tabela 4 – Propriedades magnéticas e densidade dos ímãs HD de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ processados entre 5 a 20 horas de moagem.....	56
Tabela 5 – Propriedades magnéticas e densidade dos ímãs HD de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ processados entre 5 a 20 horas de moagem.....	57
Tabela 6 – Propriedades magnéticas e densidade dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ obtidos com o processo HDDR e com as 4 novas rotas.....	57
Tabela 7 – Propriedades magnéticas e densidade dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ obtidos com o processo HDDR e com as 4 novas rotas.....	58
Tabela 8 – Perda percentual das propriedades magnéticas dos ímãs Co_4 obtidos pelo processo HD com os tempos de moagem de 15, 10, e 5 horas em relação ao ímã de 20 horas de moagem.....	59
Tabela 9 – Perda Percentual das propriedades magnéticas dos ímãs Co_4 obtidos pelos novos processos (A, B, C, D) em relação ao ímã de 20 horas de moagem do processo HD (padrão).....	59
Tabela 10 – Perda percentual das propriedades magnéticas dos ímãs Co_{12} obtidos pelo processo HD com os tempos de moagem de 15, 10, e 5 horas em relação ao ímã de 20 horas de moagem.....	60
Tabela 11 – Perda percentual das propriedades magnéticas dos ímãs Co_{12} obtidos pelos novos processos (A, B, C, D) em relação ao ímã de 20 horas de moagem do processo HD (padrão).....	61

Tabela 12 – Composição química das fases determinadas por EDS, sem considerar o teor de Boro, da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, sem e após o tratamento térmico.....	65
Tabela 13 – Composição química das fases determinadas por EDS, sem considerar o teor de Boro, da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, sem e após o tratamento térmico.....	65
Tabela 14 – Composição química das fases determinadas por EDS dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos pelo processo Padrão (HD).....	71
Tabela 15 – Composição química das fases determinadas por EDS dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos pelos processos A, B, C e D.....	71
Tabela 16 – Composição química das fases determinadas por EDS dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos pelo processo Padrão (HD).....	76
Tabela 17 – Composição química das fases determinadas por EDS dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos pelos processos A, B,C e D.....	76
Tabela 18 – Tamanho médio de grão e desvio padrão dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ e $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ obtidos pelo Processo HD com os respectivos tempos de moagem.....	84
Tabela 19 – Tamanho médio de grão e desvio padrão dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ e $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ obtidos pelos processos A, B, C, D.....	90
Tabela 20 - Temperaturas de dessorção/recombinação utilizadas na produção de pós HDDR com as ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ ($x = 0$ a 16).....	91
Tabela 21 – Propriedades magnéticas e densidade dos ímãs HD de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0$ a 16), com 20 horas de moagem.....	102

Tabela 22 – Propriedades magnéticas e densidade dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0$ a 16) obtidos pelo processo D, com 5 horas de moagem..... 102

Tabela 23 – Composição química das fases determinadas por EDS dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0$; 8; 10 ou 16) produzidos pelo processo HD, com 20 horas de moagem..... 108

Tabela 24 – Composição química das fases determinadas por EDS dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0$; 8; 10 ou 16) produzidos pelo processo D, com 5 horas de moagem..... 108

Tabela 25 – Tamanho médio de grão ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0$ a 16) via processo HD com 20 horas de moagem e via processo D com 5 horas de moagem..... 114

1 - INTRODUÇÃO

1.1 – Histórico sobre Magnetismo e Materiais Magnéticos

Os primeiros relatos sobre materiais magnéticos ocorreram na Grécia em 600 a.C com a descoberta de um minério natural de ferro (óxido de ferro $[\text{Fe}_3\text{O}_4]$) chamado “LODESTONE”, também denominada magnetita (Parker, 1990).

O fenômeno da capacidade que certos materiais têm de atrair partículas de ferro, recebeu o nome de magnetismo, palavra de origem grega do termo Magnésia, que é oriunda da região da Ásia Menor, onde existiam os maiores depósitos de magnetita do antigo mundo (Parker, 1990).

Durante muitos anos, vários filósofos e cientistas tentaram encontrar uma explicação para o fato de um ímã se orientar na direção norte-sul da terra (Coey, 1996).

A primeira utilização dos ímãs se deu por volta de 1200 a.c aplicada em uma bússola para uso em navegação. Mas, a tecnologia para produzir ímãs só se deu 500 anos depois e estes tinham propriedades magnéticas muito baixas e, o aço, utilizado na confecção do ímã era facilmente desmagnetizado (Coey, 1996).

O livro “De Magnet”, escrito em 1600 pelo Dr. William Gilbert, traz os primeiros estudos sobre o fenômeno, e discute as propriedades de atração e repulsão entre determinados materiais, reconhecendo também que o próprio planeta Terra é um enorme ímã (Faria, 1993).

O desenvolvimento dos materiais magnéticos ocorreu mais rapidamente no início do século XX, em 1920, com os ímãs fabricados a base de aço, endurecidos por carbono ou trabalhados a frio. As imperfeições destes materiais, na forma de discordâncias causam um aumento na perda de energia, e esta perda se dá na

forma de fricção interna durante o processo de magnetização, e são justamente essas imperfeições que permitem o aumento da histerese do material. Por isso, os ímãs dessa época eram totalmente instáveis e fracos (Coey, 1996).

Em 1930, surgiram novos materiais à base de Alumínio-Níquel-Cobalto chamados “ALNICO”, que ampliaram as aplicações dos materiais magneticamente duros, pois foram desenvolvidos combinando propriedades como a anisotropia (facilidade de se atingir a magnetização de saturação em determinados eixos cristalográficos) e a microestrutura, sendo por este motivo considerado o primeiro ímã permanente. Suas propriedades magnéticas são alta remanência, baixa coercividade e produto de energia máxima da ordem de 103 kJ/m^3 . Estes ímãs são produzidos por fundição ou por metalurgia do pó, podendo ser aplicados em máquinas rotatórias e motores elétricos (Coey, 1996).

Em 1950, a Philips holandesa desenvolveu a ferrita (ímãs cerâmicos do tipo $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ e $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{16}$), materiais magneticamente duros, produzidos em larga escala pela técnica de metalurgia do pó para atender a demanda em aplicações de baixo custo. Estes ímãs são utilizados em alto-falantes e ímãs de fixação (Coey, 1996).

A partir de 1970, os melhores valores do produto de energia foram obtidos utilizando-se ligas de terras raras com metais de transição.

O primeiro ímã desse tipo foi desenvolvido por Velge e Buschow, (pesquisadores da Philips nos EUA) no final dos anos 60. O ímã era composto por samário-cobalto (SmCo_5), material magneticamente duro, com um produto de energia da ordem de 223 kJ/m^3 (Coey, 1996).

Impulsionado pela crise do cobalto, na década de 70, desenvolveu-se um material magneticamente duro à base de terras raras, ferro e boro (TR-Fe-B) e, com a intensificação das pesquisas chegou-se à liga de NdFeB (neodímio-ferro-

boro) em 1983. Este ímã permanente foi desenvolvido inicialmente pela General Motors (EUA). Este material ultrapassou rapidamente o samário-cobalto devido às suas propriedades magnéticas serem superiores, e também por não apresentar restrições quanto ao fornecimento de matéria prima, tendo em vista que o neodímio existe em maior abundância que o samário, e o ferro é mais barato que o cobalto (Parker, 1990).

As principais limitações dos ímãs de Nd-Fe-B são: baixa temperatura de Curie ($T_c = 313\text{ }^{\circ}\text{C}$) e a baixa resistência à corrosão.

Ímãs permanentes do tipo TR-Fe-B têm sido objeto de pesquisas com o intuito de melhorar as suas propriedades magnéticas. Por este motivo houve muito interesse em desenvolver ímãs de Pr-Fe-B, pois, em alguns aspectos, estes apresentam melhores características magnéticas, como ausência de reorientação de spins a baixas temperaturas quando comparados com os ímãs de Nd-Fe-B. No Nd-Fe-B a reorientação dos spins ocorre em temperaturas na ordem de -123°C , enquanto o PrFeB não exhibe reorientação dos spins até $-268,8^{\circ}\text{C}$ e possui um campo anisotrópico (H_a) maior, quando comparado ao composto NdFeB. Em baixas temperaturas o PrFeB apresenta maior estabilidade, o que é importante para aplicações em baixas temperaturas (Boltich et al., 1984 e Kown et al., 1992). Além das vantagens citadas, atualmente o custo do praseodímio como matéria-prima é inferior em relação ao neodímio (Faria, 1993).

A Figura 1 mostra a evolução do produto de energia máximo $[(BH)_{\text{Máx}}]$ ao longo do século XX (Birmingham, 2008-A). A Figura 2 mostra a evolução no peso e dimensão dos ímãs permanentes em relação à mesma energia magnética (Birmingham, 2008-B)

Figura 1 - Evolução do $(BH)_{\max}$ dos ímãs permanentes ao longo do século XX.
(Birmingham, 2008-A)

Figura 2 - Evolução no peso e dimensão dos ímãs permanentes. Todos os ímãs acima possuem a mesma energia magnética (Birmingham, 2008-B).

1.2 – Aplicações e Mercado Mundial de Materiais Magnéticos

Ímãs permanentes de Pr-Fe-B têm uma larga aplicação industrial na utilização de peças miniaturizadas, como por exemplo: na fabricação de relógios analógicos, microfones, alto falantes, motores elétricos, instrumentação e detecção eletrônica (radares), sensores, suporte magnético para ultracentrífugas, componentes para computadores, indústrias automobilísticas e de aeronaves. O mercado mundial de ímãs permanentes é da ordem de US\$ 1 bilhão ao ano, mas o mercado de bens que dependem dos ímãs é dezenas de vezes mais elevado (Rezende,1998). A Figura 3 mostra a aplicação de ímãs permanentes em um automóvel (Knobel,1998) .

Figura 3 - Aplicação de ímãs permanentes em um automóvel (Knobel,1998).

Os principais produtos que utilizam ímãs de Pr-Fe-B são os discos-rígidos de computadores (Hard-Disk) e os tomógrafos de ressonância magnética nuclear. Motores e acionadores são os maiores consumidores dos ímãs produzidos atualmente (Coey, 1995 e Coey, 2002).

O mercado de ímãs de Alnico vem caindo constantemente sendo substituído pelos demais. Os ímãs de ferrite são os mais usados no mundo e no Brasil, pelo seu baixo custo e propriedades razoáveis. Estes apresentam produto de energia entre 24 e 36 kJ/m³, podendo ser utilizados em alto-falantes e, cada vez mais, em pequenos motores para uso em automóveis. Os ímãs de samário-cobalto, com produto de energia entre 140 e 240 kJ/m³ também têm sido substituídos, em várias aplicações, pelos ímãs de praseodímio-ferro-boro (Pr-Fe-B) com produto de energia entre 200-380 kJ/m³ (Fusco, 2006).

A China, atualmente, domina o mercado mundial de ímãs de terras-ferro-boro. Possui as maiores reservas de minérios de terras-raras e investiu muito no desenvolvimento desses ímãs (Trout, 2002).

1.3 – Processos de Produção de Ímãs Permanentes

Os processos mais utilizados na produção de ímãs permanentes são: metalurgia do pó convencional e solidificação rápida. Novas técnicas também foram desenvolvidas com o objetivo de melhorar as propriedades magnéticas e diminuir o custo de produção (Harris, 1987 e Ragg et al, 1997).

Uma dessas técnicas foi à aplicação de hidrogênio no processo de obtenção de ímãs permanentes de terras raras. Atualmente, o processo de decrepitação por hidrogênio (HD), é utilizado para obtenção de ímãs permanentes de terras raras sinterizados (Faria e Lima, 2005).

Nesta etapa, o material gerado pela absorção intersticial do hidrogênio sofre uma expansão da rede cristalina gerando tensões e levando a decrepitação da liga, tornando-a friável. Após esta etapa o material é moído, alinhado em um campo magnético e sinterizado (Harris, 1987).

Recentemente, foi desenvolvida uma nova técnica para produção de ímãs permanentes sinterizados de terras raras, de baixo custo, em escala de laboratório, utilizando uma nova técnica de transferência de pós (Takiishi et al., 2002).

Outra linha de ímãs permanentes é o consolidado com resina, que tem como finalidade diminuir custos de produção sem diminuir consideravelmente seu desempenho, uma vez que não há necessidade da etapa de sinterização.

O processo de hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (HDDR), desenvolvido por Nakayama e Takeshita em 1989, é um novo método que vem se tornando muito atrativo na produção de pós magneticamente coercitivos, utilizados na fabricação de ímãs permanentes consolidados com resina. Este processo HDDR ainda encontra-se em um estágio inicial de exploração comercial. Este processo é influenciado por um grande número de variáveis que estão inter-relacionadas e grandes esforços vêm sendo dedicados ao estudo do complexo processamento destes materiais.

Recentemente ímãs permanentes preparados via HDDR com praseodímio, ferro e cobalto mostraram ser mais fáceis de se produzir (Faria et al., 1999). O desenvolvimento deste processo HDDR na produção de ímãs permanentes de Pr-Fe-B tem como finalidade aumentar o consumo desse tipo de material, pois nesse processo não há necessidade da etapa de sinterização, ocasionando uma diminuição de custos e produtos finais com boas propriedades magnéticas (Faria et al., 1999 - B).

2 – Objetivos

Este trabalho teve como objetivo produzir ímãs sinterizados com pós obtidos pelos processos HD e HDDR utilizando mistura de ligas magnéticas com as composições: $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0$ a 16) (80% em peso) e $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{72,5}\text{B}_5\text{Cu}_{2,0}$ (20% em peso).

Na primeira parte deste trabalho foi estudada a influência da variação do tempo de moagem (5; 10; 15; 20 horas) na produção de ímãs HD sinterizados utilizando mistura de ligas magnéticas com as composições: $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 4$ ou 12) (80% em peso) e $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{72,5}\text{B}_5\text{Cu}_{2,0}$ (20% em peso). Nesta etapa, também foi utilizado o processo HDDR na produção de pós de 4 formas distintas (Processos A, B, C e D), utilizando as mesmas composições com a finalidade de reduzir o tempo de moagem do processo de produção.

Na segunda parte foram utilizados os melhores resultados das propriedades magnéticas obtidos na etapa inicial para a produção de ímãs sinterizados com as seguintes composições: $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0$; 8; 10 ou 16) (80% em peso) e $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{72,5}\text{B}_5\text{Cu}_{2,0}$ (20% em peso).

3- REVISÃO DA LITERATURA

3.1 - Magnetismo

3.1.1 – Dipolos Magnéticos e Momento Magnético

Dividindo-se um ímã permanente ao meio, nenhuma das duas metades resultantes perde o magnetismo ou se torna um monopolo (pólo isolado), ao contrário, cada uma delas se transforma em um novo ímã permanente, apresentando os respectivos pólos norte e sul em suas extremidades. Dividindo em pedaços cada vez menores chegar-se-ia a ímãs minúsculos, mas ainda com as mesmas características do ímã original. Assim, cada um desses ímãs, embora de dimensões e poder reduzidos, ainda apresentaria dois pólos magnéticos (dipolo). Estes ímãs elementares foram inicialmente denominados ímãs moleculares ou atômicos e, posteriormente, de dipolos magnéticos. Não existe uma carga ou pólo magnético isolado, ou seja, não há nenhuma maneira de dividir o dipolo magnético em pólos separados, portanto, o dipolo é a menor unidade fundamental do magnetismo (Faria e Lima, 2005).

Por exemplo, se uma espira tem área (A) e é percorrida por uma corrente (i), o momento de dipolo magnético é, como mostra a equação 3.1:

$$m = i \cdot A \quad (3.1)$$

3.1.2 – Campo Magnético, Magnetização e Indução Magnética

Um campo magnético é gerado por uma carga elétrica em movimento ou é produzido por um ímã permanente. Neste caso o campo é gerado pelo movimento orbital e pelo spin dos elétrons nos átomos (Faria e Lima, 2005).

A magnetização (M) ocorre quando um campo magnético é aplicado ao material e, conseqüentemente, ocorre um alinhamento dos momentos magnéticos, que também gera um campo magnético (Faria e Lima, 2005).

A magnetização (M) de um corpo é dada pela relação entre o momento magnético (m) e o seu volume (V), pela equação (3.2):

$$M = m/V \quad (3.2)$$

A magnetização de um determinado material depende de um campo aplicado externamente (H). A soma do campo aplicado externamente (H) com o campo resultante da magnetização (M) designa-se indução magnética, ou densidade de fluxo, e é indicado pelo símbolo B, como mostra a equação (3.3):

$$B = \mu_0(H+M) \quad (3.3)$$

No SI a unidade de B é weber por metro quadrado (Wb/m²) ou tesla (T), e o de H e M é o ampère por metro (A/m), $\mu_0 = 4\pi 10^{-7}$ Tm/A.

3.1.3 – Domínios Magnéticos

Materiais ferromagnéticos podem existir, tanto no estado magnetizado, quanto no desmagnetizado, e isto se deve ao arranjo (alinhamento) dos momentos magnéticos atômicos no material. Cada átomo se comporta como um minúsculo ímã permanente e, espontaneamente, se alinha paralelamente a seus vizinhos em regiões dentro do material. Estas regiões, nas quais predomina um só alinhamento magnético, são chamadas domínios magnéticos, representados na Figura 4 (Faria e Lima, 2005).

Figura 4 - Representação esquemática dos domínios magnéticos de material ferromagnético (Faria e Lima, 2005).

3.1.4 – Susceptibilidade Magnética

É a grandeza que caracteriza um material magnético segundo sua resposta a um campo magnético aplicado. A susceptibilidade magnética (χ) é o quociente entre a intensidade de magnetização (M) e o campo magnético aplicado (H), como mostrado na equação (3.4) (Faria e Lima, 2005):

$$\chi = M/H \quad (3.4)$$

Materiais paramagnéticos possuem susceptibilidade positiva (10^{-5} a 10^{-3}) enquanto que os diamagnéticos, ao contrário, possuem susceptibilidade negativa (-10^{-6} a -10^{-5}). Materiais antiferromagnéticos exibem uma pequena susceptibilidade positiva de mesma ordem de grandeza que os materiais paramagnéticos.

3.1.5 - Classificação Magnética dos Materiais

Apesar das propriedades magnéticas serem associadas aos materiais metálicos (principalmente o ferro) todas as substâncias as possuem, porém em escala variável. Considerando esta análise, existem 5 classificações possíveis (Faria e Lima, 2005):

A) Materiais ferromagnéticos: Possuem campos magnéticos de origem atômica que se alinham paralelamente ao campo aplicado externamente, criando um campo magnético total dentro do material muito maior do que o aplicado. Acima de uma temperatura crítica conhecida como temperatura de Curie o material se torna paramagnético. Exemplos são o ferro, cobalto e níquel.

B) Materiais ferrimagnéticos: Os materiais ferrimagnéticos possuem dois tipos diferentes de íons magnéticos que se orientam antiparalelamente, mas, como existem dois tipos de íons com momentos magnéticos bem distintos, a magnetização resultante não é nula. A resultante magnética é naturalmente inferior à do ferromagnetismo, mas ainda assim, encontram-se aplicações práticas para estes materiais chamados de ferrites. Um outro exemplo de material ferrimagnético é a magnetita.

C) Materiais antiferromagnéticos: Nos materiais antiferromagnéticos, existe uma interação de troca entre átomos vizinhos que força os momentos magnéticos a assumir orientações antiparalelas e, portanto, as substâncias com este comportamento apresentam um magnetismo externo muito pequeno ou mesmo nulo. Exemplos são o óxido de manganês e óxido de ferro (FeO).

D) Materiais Diamagnéticos: Materiais diamagnéticos não apresentam um momento magnético externamente, ou seja, pólos magnéticos como um ímã permanente, mas, quando submetidos a um campo externo, sempre respondem

com uma tendência de se afastarem da região em que este campo é mais forte e, por este motivo, diz-se que possuem magnetismo negativo. Quando na presença deste campo produzem seu próprio campo magnético, mas sempre com uma polaridade oposta. Neste aspecto diferem completamente dos ímãs permanentes que além de possuírem um campo magnético próprio mesmo na ausência de um campo externo, podem ser atraídos ou repelidos pelo campo magnético, de acordo com sua polaridade magnética. Exemplos de materiais diamagnéticos são o cobre e o hélio.

E) Materiais Paramagnéticos: Estes materiais se tornam magnetizados na mesma direção do campo magnético aplicado e a quantidade de magnetização é proporcional ao campo magnético aplicado. Os efeitos são difíceis de serem medidos exceto em situações de temperaturas extremamente baixas ou campos magnéticos de alta intensidade. Exemplos são o alumínio e o sódio.

3.1.6 – Medidas na Curva de Desmagnetização

A obtenção da curva de desmagnetização é realizada aplicando-se um campo H , em sentido inverso ao de saturação inicial, até que seja ultrapassado o campo coercivo do material. Esta é a curva de histerese no segundo quadrante. Na Figura 5 estão apresentadas as curvas $M \times H$ e $B \times H$. A partir da curva $M \times H$ podem ser determinados, a indução remanente (B_r), o campo coercivo intrínseco (iH_c) e o H_k . O H_k é um índice de retangularidade do segundo quadrante da curva de histerese. O produto energético máximo de $B \times H$, representado por $(BH)_{\text{máx}}$, e a coercividade indutiva ou força coerciva bH_c são obtidos traçando a curva $B \times H$ (Faria e Lima, 2005).

Figura 5 - Curva de desmagnetização típica de um ímã de Pr-Fe-B (Faria e Lima, 2005).

3.1.7 – Propriedades Magnéticas

As propriedades que são determinadas através da caracterização magnética de um ímã permanente estão relacionadas abaixo:

A) Remanência (B_r): Campo magnético produzido por um material magnetizado, ou o campo retido quando há eliminação do campo externo aplicado. Sua unidade de medida no S.I. é Tesla (T) .

B) Coercividade Intrínseca ($\mu_0 i H_c$): Coercividade ou campo coercivo é a resistência a um campo desmagnetizante (contrário ou reverso). Quanto maior a coercividade mais difícil um ímã permanente se desmagnetizar. Sua unidade de medida no SI é Tesla (T).

C) Coercividade Indutiva ($\mu_0 H_c$): Campo necessário para reduzir a indução magnética a zero. Sua unidade de medida no SI é Tesla (T).

D) Produto de energia máximo $((BH)_{\max})$: Máxima energia que pode ser armazenada em um certo volume de material, ou seja, é a referência da energia de um ímã permanente. Sua unidade de medida no SI é kJ/m^3 .

E) Fator de Quadratura (FQ): Propriedade que mede a estabilidade magnética de um ímã. Quanto mais próximo de 1, maior será a estabilidade de um ímã quando submetido a um campo magnético. Fisicamente, FQ representa o número de grãos magnéticos que já reverteu sua magnetização devido à aplicação de um campo desmagnetizante. Um ímã permanente de boa qualidade apresenta FQ superior a 0,9. O Fator de Quadratura não possui unidade de medida, é adimensional.

3.1.8 - Sistema de Unidades Magnéticas

A área de materiais magnéticos, como em outras áreas científicas, possui dois sistemas de unidades atualmente em uso: o SI (Sistema Internacional de unidades) e o Sistema CGS. Embora o SI esteja sendo utilizado com maior frequência em trabalhos de âmbito internacional, é possível encontrar publicações no sistema CGS (Castro,2001).

A conversão de ambos os sistemas é demonstrada a seguir na Tabela 1.

Tabela 1 - Conversão dos sistemas de unidades magnéticas.

Propriedade magnética	Sistema CGS	Sistema Internacional	Conversão
B	Gauss	Tesla	1 Tesla = 10^4 Gauss
H	Oersted	Ampère/metro	1 Oersted = 79,577 Ampère/metro
(BH)_{máx}	Gauss-Oersted (GOe)	kJ/m^3	1 MGOe = 8 kJ/m^3
$\mu_0 H$	Oersted (Oe)	Tesla	1 Tesla = 10^4 Oe

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

Os primeiros ímãs de Terras Raras a serem pesquisados foram os de Samário-Cobalto (Sm-Co), na década de 60, que apresentaram produto de energia $(BH)_{\text{máx}}$ da ordem de 223 kJ/m^3 e temperatura de Curie (T_c) superior a 600°C . Estas propriedades magnéticas eram superiores as dos seus antecessores, os ímãs de Alnico e Ferrites. Estes ímãs de Sm-Co tinham como desvantagem o alto custo devido às matérias primas e, este fato, impulsionado pela crise do cobalto, na década de 70, levou ao desenvolvimento de novos materiais, principalmente da família TR-Fe.

Em 1983, ímãs à base de Nd-Fe-B foram descobertos por Sagawa et al., 1984-A. Durante o estágio inicial das pesquisas o produto de energia máximo desses ímãs era da ordem de 280 kJ/m^3 . Além das propriedades magnéticas

serem superiores as dos ímãs de Sm-Co, este novo material apresentou menor custo de produção e maiores reservas das matérias primas necessárias na produção destes ímãs.

Foram desenvolvidas, nesse mesmo período, ligas isotrópicas de Nd-Fe-B e Pr-Fe-B preparadas por solidificação rápida (“melt spun”) (Croat et al., 1984). Estes materiais apresentaram boas propriedades magnéticas com $(BH)_{\text{máx}}$ de 110 kJ/m³ e a curva de magnetização em função da temperatura revelou uma Temperatura de Curie (T_c) de 312°C.

Jiang et al. (1988) estudaram ímãs sinterizados produzidos pelo processo HD, a partir das ligas de $\text{Pr}_{14}\text{TbFe}_{79}\text{B}_6$, sob atmosfera de argônio (Ar). Verificaram que nestas condições há aparecimento de poros nos ímãs e, conseqüentemente, ocorre diminuição dos valores de remanência e densidade. Para estes ímãs as melhores propriedades magnéticas foram: $B_r = 1,13$ T; $H_c = 1,04$ T; $BH_{\text{máx}} = 228,8$ kJ/m³. A densidade obtida foi de 6,93 g/cm³.

McGuinness et al. (1988), produziram ímãs permanentes utilizando uma combinação do processo HD e moagem por jateamento de partículas (“Jet Milling”). O procedimento na produção de ímãs com a liga $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ (NEOMAX) e a liga de alta coercividade $\text{Nd}_{14,5}\text{Dy}_{1,5}\text{Fe}_{76}\text{NbB}_7$ mostrou que esta combinação foi de grande qualidade. Os ímãs produzidos pelo processo HD/JM apresentaram excelente coercividade quando sinterizados na temperatura entre 980 e 1040°C. Para temperaturas mais elevadas houve um aumento no tamanho de grão, reduzindo a coercividade dos ímãs.

Paik et al. (1989), estudaram o efeito do teor de boro nas propriedades magnéticas e microestruturais dos ímãs permanentes sinterizados à base de (Ce, Pr, Nd)₁₇Fe_{83-x}B_x, (x=1 a 7). A temperatura de sinterização foi de 1060°C para as ligas de Nd-Fe-B, de 1040°C para as ligas de Pr-Fe-B e 1000°C para as ligas de Ce-Fe-B. Os resultados mostraram que os ímãs de Pr-Fe-B, com adições de 2 a 5

%at. de B, apresentaram melhor coercividade que as ligas de Nd-Fe-B. O produto de energia, a remanência e a magnetização de saturação dos ímãs sinterizados aumentaram com o aumento de B e a coercividade máxima foi obtida com 3 % at. de B para as ligas de Pr-Fe-B.

Faria et al. (1992), estudaram o efeito do tratamento térmico realizado na liga $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$, bruta de fusão, sob as propriedades magnéticas dos ímãs HD sinterizados. Verificaram que o ímã preparado com a liga após o tratamento térmico, de 24 horas a 1000 °C, apresentou melhor remanência, produto de energia e fator de quadratura do que o ímã preparado com a liga sem tratamento térmico (bruta de fusão). Neste trabalho mostraram também que, a coercividade intrínseca, após atingir um máximo de 2,0 T, diminui rapidamente com o aumento do tempo de moagem.

Posteriormente, foi verificado que a coercividade intrínseca e remanência podem ser aumentadas para os ímãs HD sinterizados preparados com a liga $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$ (Faria et al., 1994). Este aumento nas propriedades magnéticas foi obtido após tratamento térmico a alta temperatura, de 1000°C por 24 horas, realizado após a sinterização. Esta melhora na coercividade, após tratamento térmico, foi atribuído a um melhor isolamento magnético dos grãos da fase matriz .

Faria et al. (1996), estudaram o efeito do tempo de moagem, de 09 a 45 horas, nas propriedades magnéticas dos ímãs de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ preparados pelo processo HD. Verificaram que há um aumento substancial da coercividade intrínseca para os tempos de 18 a 27 horas de moagem. Após tratamento térmico, a 1000°C, observaram que a remanência e produto de energia aumentaram para todos os ímãs preparados neste trabalho.

Em 1997, foram produzidos ímãs à base de Nd-Fe-B com grande aumento no produto de energia, ampliando desta forma suas aplicações industriais. Ímãs com valores no produto de energia de 430 kJ/m^3 foram obtidos em laboratório e, industrialmente, com valores em torno de 360 kJ/m^3 . Entretanto, algumas propriedades como, baixa estabilidade térmica e baixa resistência à corrosão limitaram suas aplicações (Kim e Camp, 1997).

No fim da década de 90 foram produzidos ímãs HD sinterizados de $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ utilizando moinho vibratório (“vibration milling”) para moagem da liga sob atmosfera de hidrogênio, com a finalidade de diminuir o teor de oxigênio nos ímãs. Os resultados mostraram que houve uma melhora nas propriedades magnéticas e na densidade dos ímãs, quando comparados com os obtidos por moagem por jateamento de partículas e moinho de bolas. Esta melhora das propriedades foi atribuída à menor absorção de oxigênio pelo pó produzido sob atmosfera de hidrogênio, resultando em um aumento da molhabilidade da fase líquida no contorno de grão durante a etapa de sinterização (Kianvash e Harris, 1999).

Faria et al. (2001), produziram ímãs HD sinterizados através da mistura de ligas magnéticas em proporções iguais, utilizando as composições: $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{75,5}\text{B}_8\text{Zr}_{0,5}$, $\text{Pr}_{13}\text{Fe}_{80,5}\text{B}_6\text{Zr}_{0,5}$ e $\text{Pr}_{12,6}\text{Fe}_{68,7}\text{Co}_{11,6}\text{B}_6\text{Zr}_{0,5}\text{Ga}_{1,0}$. Esta técnica de produzir ímãs permanentes com misturas de ligas magnéticas tem por finalidade obter melhor controle da composição final dos ímãs após a sinterização, bem como, melhorar suas propriedades magnéticas. As ligas com adição de Zircônio (0,5 %at.) tiveram o efeito de melhorar o fator de quadratura do ímã, mas, com diminuição da coercividade intrínseca. Adições de cobalto e gálio melhoraram um pouco a coercividade intrínseca. O aumento no produto de energia verificado nos ímãs produzidos pela mistura de ligas magnéticas, quando comparados com ímãs produzidos sem mistura, foi atribuído ao aumento da fração volumétrica da fase matriz $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

3.3 - Anisotropia e Microestrutura de ímãs à base de Pr-Fe-B

3.3.1 – Anisotropia

As propriedades finais de um material magneticamente duro estão associadas diretamente com a microestrutura. Relacionando a estrutura cristalina e as propriedades magnéticas considera-se o fato de que em materiais ferromagnéticos policristalinos, grãos de diferentes orientações atingirão a magnetização de saturação, M_s , para diferentes intensidades de campo magnético. Ou seja, a magnetização de saturação ocorrerá mais facilmente quando a direção do campo coincidir com eixos cristalográficos. A anisotropia magnetocristalina do ferro CCC está mostrada na Figura 6 (Cullity, 1972).

Figura 6 - Anisotropia magnetocristalina do ferro CCC. O ferro magnetiza-se mais facilmente nas direções $\langle 100 \rangle$ do que nas direções $\langle 111 \rangle$ (Cullity, 1972).

Observa-se que a magnetização de saturação ocorrerá mais facilmente nas direções $\langle 100 \rangle$ do que para as direções $\langle 111 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$, ou seja, os grãos com orientações coincidentes com a de fácil magnetização atingirão a saturação com

campos mais fracos do que em outras direções. O trabalho gasto na rotação, devido a esta anisotropia, é denominado energia de anisotropia magnetocristalina (Fusco, 2006).

A energia anisotrópica é armazenada em um cristal quando ele é magnetizado até a saturação. Se o trabalho realizado sobre o cristal for determinado até a saturação pode-se igualar a energia e o trabalho e assim determina-se as constantes anisotrópicas (Cullity, 1972). O campo anisotrópico, H_A , é dado pela equação (2.4) (Faria e Lima, 2005):

$$H_A = 2K_1/M_s \quad (3.5)$$

Sendo, K_1 a constante anisotrópica e M_s a magnetização de saturação.

Considerando um grão, se sua forma for esférica, ao ser aplicado um campo, não há uma direção preferencial de orientação. Mas, se a forma não for esférica a direção de fácil magnetização será ao longo do maior eixo. Assim, a forma pode ser uma fonte de anisotropia magnética chamada anisotropia de forma (Cullity, 1972).

3.3.2 – Microestrutura

Um ímã ideal é constituído somente por duas fases: a fase ferromagnética (Φ) e a fase não ferromagnética. A primeira, quando magnetizada, produz o campo magnético externo. A segunda, deve promover um perfeito isolamento dos grãos da fase Φ , pela formação de uma camada fina, conforme mostrado esquematicamente na Figura 7, para um ímã à base de terras raras. Naturalmente, a quantidade de fase não ferromagnética deve ser suficiente só para isolar um grão do outro pois, quanto maior a quantidade desta fase, maior será a diluição da fase Φ e menor a remanência (Faria e Lima, 2005).

Figura 7- Microestrutura de um ímã ideal (Faria e Lima, 2005).

Os grãos da fase matriz (ϕ) devem ter um tamanho médio de 3 a 8 μm e uma única orientação cristalográfica. Na prática, ímãs permanentes à base de terras raras exibem uma microestrutura com mais de duas fases e, isto influencia a coercividade e remanência desses materiais. Análises metalográficas revelam que as microestruturas dos ímãs com a composição $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ apresentam, pelo menos, três fases principais: a fase (ϕ) tetragonal $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, a fase (η) rica em boro $\text{Pr}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ e a fase rica em terra rara (Faria e Lima, 2005).

A fase (ϕ) $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ é magneticamente dura e responsável pelas propriedades magnéticas apresentadas por este tipo de ímã permanente. A Figura 8 mostra sua estrutura cristalina (Faria et al., 1993). A fase $\text{Pr}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ é paramagnética à temperatura ambiente e está presente na microestrutura destes ímãs. A fase rica em terra rara é, normalmente, mencionada como a fase não magnética que está distribuída ao redor dos grãos e promove o isolamento perfeito da fase matriz, proporcionando, assim, uma boa coercividade.

Figura 8 - Estrutura cristalina do $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Faria et al., 1993).

Sagawa et al. (1984-B), determinaram a estrutura cristalina do composto ternário (TR-Fe-B) por difração de raios X. A simetria da rede apresentada para o composto $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ é tetragonal (grupo espacial $P4_2/mnm$) e cada célula unitária contém quatro fórmulas unitárias por molécula ou 68 átomos. Os parâmetros de rede são: $a = 0,882 \text{ nm}$ e $c = 1,225 \text{ nm}$, a magnetização de saturação $1,43 \text{ T}$ e o momento magnético por fórmula unitária de $29,3 \mu_B/\text{F.U.}$ Seu campo anisotrópico magnético de 10 MA/m e a temperatura de Curie de $291 \text{ }^\circ\text{C}$.

Jinghua et al. (1987), determinaram a estrutura cristalina do $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ como sendo tetragonal do grupo espacial $P4_2/mnm$ e os parâmetros de rede foram: $a = 0,8808 \text{ nm}$ e $c = 1,2244 \text{ nm}$. A estrutura cristalina do $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ foi à mesma do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e os átomos de Pr ocupam as posições dos átomos de Nd. A densidade calculada foi $7,513 \text{ g/cm}^3$ e a determinada de $7,510 \text{ g/cm}^3$.

3.4 - Tamanho de Grão nos ímãs à base de Tr-Fe-B

No fim da década de 80 foi estudado o efeito do tamanho e da distribuição do grão sobre a coercividade intrínseca e na curva de histerese dos ímãs à base de Nd-Fe-B. Foi demonstrado que a coercividade intrínseca varia com o tamanho de grão. O aumento da temperatura de sinterização provoca um aumento do tamanho médio de grão, diminuindo bastante a coercividade intrínseca do ímã. Verificou-se também que, se a distribuição do tamanho de grão não for uniforme, aparecerão dobras (“kinks”) na curva de desmagnetização (curva de histerese) no segundo quadrante, destes ímãs. Foi mostrado também que a coercividade, para o mesmo volume magnético, varia com o inverso do logaritmo da média do número de defeitos na superfície dos grãos que constituem o ímã (Ramesh and Srikrishna, 1988).

Em 1992 foi estudado o efeito da distribuição do tamanho de grão nas propriedades magnéticas dos ímãs sinterizados do tipo (Nd, Dy)-(Fe, Co) (Szymura et al., 1992). Foi concluído que: i) as propriedades magnéticas, em especial a coercividade, decrescem com o aumento do tamanho do grão; ii) com o aumento da temperatura de sinterização cresce o número de grãos grandes e anormais reduzindo as propriedades magnéticas; iii) a distribuição heterogênea do tamanho de grãos causa dobras (“kinks”) na curva de desmagnetização e sua magnitude aumenta com o aumento da fração de volume dos grãos grandes.

Soares (2005) também encontrou, para ímãs de composição $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, uma diminuição do tamanho de grãos com o tempo de moagem e o respectivo aumento da coercividade até 27 horas. A diminuição da coercividade acima de 27 h foi atribuída à oxidação. Na Tabela 2 estão apresentados os resultados da variação do tamanho de grãos e da coercividade.

Tabela 2 – Variação do tamanho de grãos com o tempo de moagem para os ímãs $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ sinterizados (Soares, 2005).

Tempo de moagem (h)	9	18	27	36
Tamanho médio do grão (μm)	3,8	3,6	3,1	2,8
$\mu_0 iH_c$ (T)	1,00	1,44	1,50	1,37
Densidade (g/cm^3)	7,28	7,33	7,37	7,32

3.4 – Influência do Co nos ímãs Pr-Fe-B-Co

Os ímãs permanentes de TR-Fe-B são responsáveis por uma fração significativa do mercado mundial de materiais magnéticos devido à sua alta anisotropia magneto cristalina e alta magnetização de saturação da fase $\text{TR}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Onelli et al.,1994). Entretanto, sua baixa temperatura de Curie impede a sua aplicação em temperaturas superiores a 120°C (Matsuura et al.,1985).Adições de cobalto têm se mostrado como uma forma de superar esse obstáculo, mas o aumento da temperatura de Curie está associado com um decréscimo na coercividade (Onelli et al.,1994) (Yamamoto et al.,1987).

A perda de coercividade foi associada com decréscimos locais na anisotropia magneto cristalino nos contornos de grãos ou a fatores responsáveis por uma alta desmagnetização localizada. Defeitos de contorno de grãos como, por exemplo, de grãos nanocristalinos e fase magneticamente mole, intergranular, são as causas mais relatadas para o decréscimo da coercividade. Ambos os mecanismos têm sido propostos para explicar o efeito do cobalto e a fase magneticamente mole tem sido considerada como sendo a fase de Laves $\text{TR}(\text{FeCo})_2$ (Hirosawa et al,1989) (Onelli et al.,1994) (Yang et al.,1990).

Adições de cobalto em ligas TR-Fe aumentam o teor da fase de Laves, $\text{TR}(\text{FeCo})_2$ reduzindo a fração volumétrica da fase rica em terras raras e da fase

matriz (Ângelo,2005). Tratamentos térmicos previnem a formação e o crescimento da fração volumétrica de boretos e da fase de Laves. O aumento do teor de cobalto reduz a fração atômica da fase $TR_2(FeCo)_{14}B$ e da fase rica em terras raras e o decréscimo na magnetização de saturação da fase $TR_2(FeCo)_{14}B$ pode ser compensada por uma correta formulação na adição de cobalto. A perda de coercividade pode ser explicada pela redução da fração volumétrica da fase rica em terras raras envolvendo os grãos da fase matriz (Onelli et al.,1994).

Barbosa et al. (2004) estudaram a influência de Co na T_c de ligas magnéticas de $Pr_{14}Fe_{79,9-x}Co_xB_6Nb_{0,1}$ ($x = 0$ a 16) e constataram que a T_c cresce a uma taxa de $10^\circ C / \% \text{ at.}$ Verificaram que ao prepararem ímãs HDDR com estas ligas, a adição de 4 %at. de Co eleva a coercividade, porém, ela cai a partir de 8 % at.

Angelo et al. (2004) estudaram a influência do Co em ímãs sinterizados à base de $Pr_{14}Fe_{79,9-x}Co_xB_6Nb_{0,1}$ e verificaram um aumento da coercividade até 4 %at. e uma queda após essa concentração. Esse comportamento tem sido atribuído à presença de uma fase magneticamente mole com T_c abaixo da temperatura ambiente.

3.5 – Processo de Decrepitação por Hidrogênio (HD)

O uso de hidrogênio no processamento de ímãs de TR foi proposto inicialmente por Harris e colaboradores em 1979. Os primeiros trabalhos se basearam na fabricação de ímãs de $SmCo_5$ e, após a descoberta dos magnetos de $TRFeB$, estudos demonstraram que tais ligas reagem rapidamente com hidrogênio (Harris, 1987).

O processo de decrepitação por hidrogênio (HD), primeira etapa do processamento de ímãs sinterizados, é utilizado por diversos fatores (Harris,1987):

- a) A liga é transformada rapidamente em um material friável. Possíveis dificuldades associadas com a amostra são totalmente eliminadas;
- b) A dessorção do hidrogênio durante o aquecimento na etapa de sinterização produz um ambiente antioxidante;
- c) O processo HD permite um melhor controle do tamanho e distribuição das partículas na etapa de moagem.

As reações provenientes deste processo para compostos NdFeB são descritas nas equações 3.6 e 3.7 embora seja esperado que estas permaneçam as mesmas para ímãs à base de PrFeB (Faria e Lima, 2005). O símbolo ΔH indica que as reações são exotérmicas:

onde y depende da temperatura e pressão.

onde x depende da temperatura e pressão.

A funcionalidade desta etapa está intrinsecamente ligada à natureza reativa da liga utilizada na presença de hidrogênio. Considerando a amostra sob atmosfera de H_2 , a absorção do hidrogênio inicia-se pela fase rica em praseodímio, localizada no contorno de grãos. Em seguida, ocorre a hidrogenação da fase magneticamente dura $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Há uma expansão do reticulado cristalino causando o rompimento das ligações atômicas, decrepitando o material como apresentada na Figura 9 (Birmingham, 2008-C).

Figura 9 - Princípio de funcionamento da decrepitação por hidrogênio (Birmingham,2008-C).

Apesar da formação do hidreto demonstrado na equação 3.7, a estrutura cristalina da fase magnética permanece inalterada, com um acréscimo nos parâmetros de rede (a e c) de acordo com a absorção de hidrogênio. Entretanto, o valor da relação c/a é a mesma quando comparada com a estrutura original, indicando uma expansão isotrópica em ambas as direções (Faria,1993).

3.6 - Processo H.D.D.R

Ímãs permanentes podem ser fabricados por metalurgia do pó usando uma resina ou um material polimérico para a consolidação do pó em um corpo rígido. A finalidade principal é a diminuição de custos na produção, pois, elimina-se a etapa de sinterização. Inúmeras aplicações não necessitam de ímãs com excelentes propriedades magnéticas como as fornecidas por um material sinterizado. Um método muito promissor, para a produção de pó magnético, é o processo de

hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (HDDR), desenvolvido por Nakayama e Takeshita em 1989.

Neste processo o material é hidrogenado duas vezes, primeiro à temperatura ambiente depois a uma temperatura elevada. Assim, a primeira etapa consiste no processo de decrepitação por hidrogênio, exatamente como descrito para os ímãs sinterizados. Na segunda etapa, o material decrepitado é aquecido, na presença de hidrogênio, a uma temperatura de aproximadamente 800°C, na qual ocorre a reação de desproporção da fase matriz conforme equação 3.8 (Faria e Lima, 2005).

A variável δ depende da pressão e da temperatura a que o sistema se encontra. Na terceira etapa, de dessorção do hidrogênio (temperatura de 800-900°C), os constituintes da reação realizada sob vácuo se recombina para formar novamente a fase matriz ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), que é termodinamicamente estável, mas, com um tamanho de grão em torno de 0,3 μm . A reação de recombinação é dada pela equação 3.9 (Faria e Lima, 2005):

O tempo de permanência do material à temperatura de recombinação afetará as propriedades magnéticas e o grau de homogeneização do pó re combinado. O tempo total de tratamento HDDR terá efeitos sobre as propriedades magnéticas do pó re combinado, grau de homogeneização/desproporção e sobre os fatores de custo de produção. A temperatura à qual o sistema é submetido a vácuo terá efeito sobre as propriedades magnéticas do pó re combinado e na distribuição do tamanho de grão do pó re combinado (Silva, 2007).

4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**4.1 - Tratamento térmico das ligas**

As ligas utilizadas nesse trabalho, inicialmente, foram submetidas a um tratamento térmico sob vácuo entre 10^{-4} e 10^{-5} mbar, a 1070 °C por 20 horas. A liga $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{72,5}\text{B}_5\text{Cu}_{2,0}$, utilizada na mistura como aditivo, não foi submetida a esse tratamento térmico. A análise química das ligas (brutas de fusão), segundo o fornecedor (LCM – Less Common Metals), pode ser observada na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição química das ligas (“brutas de fusão”).

Composição Nominal (%at)	Composição (% peso)						
	Pr	Fe	Co	B	Nb	Al	Cu
$\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{72,5}\text{B}_5\text{Cu}_{2,0}$	39,62	56,23	-	0,99	-	0,16	1,77
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	30,11	68,68	-	0,97	0,14	0,10	-
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	30,05	65,16	3,58	0,97	0,15	0,09	-
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{Co}_8\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	30,29	61,27	7,15	0,96	0,15	0,09	-
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{Co}_{10}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	30,47	59,20	9,03	1,02	0,16	0,12	-
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	30,14	57,80	10,83	0,98	0,15	0,10	-
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	30,35	54,11	14,34	0,96	0,14	0,10	-

4.2 - Ímãs Sinterizados de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (x = 4 ou 12) Via Processo HD

A primeira parte deste trabalho foi a produção de ímãs sinterizados via HD utilizando mistura de ligas com a seguinte composição $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde x = 4 ou 12) (80% em peso) e $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{B}_5\text{Cu}_{2,0}$ (20% em peso) preparados pela rota de metalurgia do pó.

As ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ e $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ foram utilizadas inicialmente porque se obteve melhores propriedades magnéticas em ímãs

produzidos pelo processo HDDR (Silva, 2007). A liga com 4 %at. de Co apresentou melhor coercividade intrínseca e a com 12 %at. melhor remanência.

Na Figura 10 está demonstrada a rota de produção de ímãs sinterizados pelo processo HD (Padrão) com 4 tempos de moagem diferentes (5, 10, 15, 20 horas) para um total de 15 g da mistura de ligas. Nessa etapa o objetivo foi estudar a influência da variação do tempo de moagem na produção de ímãs HD sinterizados e utilizar esses resultados como parâmetro para o prosseguimento do trabalho.

Figura 10 - Etapas do processo de fabricação dos ímãs via Processo Padrão (HD).

4.2.1 – Processo de Decrepitação por Hidrogênio (HD).

Aproximadamente 15 g da mistura de ligas do material com a composição $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{ba1}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 4$ ou 12) (80% em peso) e $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{72,5}\text{B}_5\text{Cu}_{2,0}$ (20% em peso) foi colocada dentro do cadinho e, todo o conjunto foi inserido dentro de um vaso de aço inoxidável 316L.

Com o sistema lacrado, foi realizada uma limpeza pelo bombeamento dos gases presentes com o auxílio de uma bomba de vácuo mecânica de dois estágios (EDWARDS modelo E2M2 acoplada a um medidor Pirani EDWARDS modelo 78/1) conforme mostrado na Figura 11. Após limpeza do sistema, a retorta foi submetida a um vácuo de aproximadamente 10^{-1} bar e, depois, hidrogênio foi adicionado ao sistema até a pressão de 1 bar. O sistema foi aquecido a uma temperatura de aproximadamente 80 °C para que ocorra a reação de hidrogenação.

Após o início da reação, que ocorreu depois de um curto período de contato da liga com H_2 , há uma queda da pressão no interior do vaso de hidrogenação seguido de um aquecimento da retorta (reação exotérmica), de 80 °C até aproximadamente 150 °C.

Com a diminuição da pressão interna devido à reação, foi introduzido H_2 para manter a pressão inicial de 1atm. O tempo total para a estabilização do processo foi de 30 minutos. Após esta etapa, a retorta foi resfriada até a temperatura ambiente e foi feito vácuo, para retirar o cadinho da retorta.

Figura 11 - Sistema de decrepitação por hidrogênio. (1) Cilindro de hidrogênio; (2) bomba de vácuo; (3) medidor Pirani; (4) retorta

4.2.2 - Moagem

A próxima etapa do processo, seguindo o diagrama de blocos apresentado na Figura 10, foi à moagem do pó HD da mistura das ligas. O material foi colocado em um pote de moagem de aço inoxidável (Figura 12) juntamente com esferas de aço e ciclohexano.

Figura 12 - Pote de moagem de aço inoxidável – (1) Pote de moagem; (2) Tampa do pote de moagem; (3) Válvula esférica

4.2.3 - Secagem e Transferência

Finalizado o processo de moagem, foram realizadas a secagem e transferência do material para a prensagem. Foi adaptado um dispositivo ao moinho para secagem e transferência do pó e, com o auxílio de uma bomba de vácuo mecânica foi realizada a limpeza do sistema até uma pressão de 2×10^{-1} mbar. Em seguida a válvula esférica (parte número 3 na Figura 13) presente sobre o pote moedor foi aberta, liberando a passagem do ciclohexano.

Figura 13 - Sistema de secagem do pó durante o bombeamento do ciclohexano. (1) Bomba de vácuo; (2) Medidor Pirani; (3) Válvula Esférica; (4) Dispositivo de Secagem e Transferência do pó; (5) Tampa de Vedação; (6) Cilindro de N₂.

Foi feito vácuo durante aproximadamente 1 hora para retirar o ciclohexano, até o sistema atingir uma pressão final de 10^{-1} mbar, mostrando a finalização do processo, ou seja, a evaporação total do ciclohexano. Depois foi introduzido gás inerte (N₂) a pressão de 980 mbar, para evitar a oxidação do material.

Para a transferência do pó do moinho foi adaptado um funil acoplado a um molde de borracha. A Figura 14 mostra o sistema de transferência do pó.

Figura 14 - Sistema de transferência do pó. (1) Pote moedor; (2) Dispositivo de transferência do pó; (3) Molde de borracha; (4) Cilindro de N₂; (5) Sistema de vácuo.

Uma vez o molde de borracha completamente preenchido pelo pó, este foi fechado por uma tampa e o conjunto foi acondicionado em outro recipiente de borracha. Para finalizar foi feito vácuo neste recipiente, evitando a contaminação do material com o ar.

4.2.4 - Orientação do Pó Magnético

O material hidrogenado e moído foi então alinhado magneticamente com um pulso magnético de alta intensidade. Para isto, a amostra foi colocada no magnetizador (LDJ modelo 450-20C – Figura 15) sobre a qual atuou um campo magnetizante de 6 T, orientando as partículas magnéticas.

Figura 15 - Sistema de magnetização LDJ 450-20C.

4.2.5 - Compactação

Após a orientação das partículas, foi realizada a compactação isostática da amostra (a pressurização da câmara foi de 200 MPa). O sistema utilizado está apresentado na Figura 16.

Figura 16 - Sistema de compactação isostática. (1) Controles do equipamento; (2) vaso de pressurização.

4.2.6 - Sinterização

A amostra compactada foi inserida em uma retorta de sinterização e a pressão foi reduzida rapidamente a 10^{-5} mbar por um sistema de vácuo composto por uma bomba difusora e uma bomba mecânica. Esta operação foi realizada rapidamente para evitar a oxidação do pó.

Ajustada a posição da retorta no interior do forno, a sinterização da amostra foi realizada a uma taxa constante de 5 °C/min. Atingida a temperatura de sinterização desejada (1050° C), esta é mantida constante durante 60 minutos. O resfriamento da amostra foi realizado dentro do forno.

A pressão do sistema, considerando a matéria prima trabalhada neste experimento, aumentou em torno de 170 °C, indicando o início da primeira dessorção de hidrogênio. Esta saída de H₂ propiciada pela fase matriz Pr₂(FeCo)₁₄B revelou um aspecto importante da sinterização: a atmosfera dentro do sistema. Com a liberação de H₂ evitaram-se reações químicas entre a amostra e o oxigênio ainda presente na retorta, que pode interferir nas propriedades finais da amostra. A segunda dessorção de hidrogênio foi propiciada pela fase rica em praseodímio que ocorreu em torno de 700 °C.

4.2.7 - Medidas de Densidade e Caracterização Magnética

Antes da caracterização magnética, a densidade foi determinada através do método de Arquimedes. O arranjo experimental consistia de uma balança digital (Mettler Toledo – AG 204) com precisão de 0,0001 g com a amostra suspensa por uma rede parcialmente submersa em água destilada à temperatura ambiente.

A densidade hidrostática foi obtida pelo método de Arquimedes, fornecido pela seguinte equação 4.2:

$$\rho_h = \{[m_s/(m_h - m_i)] \times \rho_{\text{meio}}\} \quad (4.2)$$

onde: - ρ_h (g/cm³) é a densidade hidrostática da amostra,
- m_s (g) é a massa seca;
- m_h (g) é a massa úmida;
- m_i (g) é a massa imersa;
- ρ_{meio} (g/cm³) é a densidade do meio.

A caracterização magnética dos ímãs fabricados foi realizada utilizando um permeâmetro (LDJ modelo BH-5000) conforme apresentado na Figura 17. Porém, a amostra deve estar magnetizada e com dimensões compatíveis àquelas necessárias ao equipamento (0,8 mm de diâmetro e 10 mm de altura). O magnetizador LDJ 450-20C (vide Figura 15) foi utilizado para aplicação de um campo de 6 T.

O permeâmetro fornece a coercividade intrínseca e a remanência do magneto analisado através da curva de desmagnetização do segundo quadrante do ciclo da histerese com base na área da amostra (curva M x H). Entretanto, propriedades como o produto de energia máximo, coercividade indutiva (curva B x H) e o fator de quadratura (curva M x H) foram calculados de forma separada.

Figura 17 – Permeâmetro LDJ BH-5000.

4.2.8 - Caracterização Microestrutural

Para realizar a caracterização microestrutural dos ímãs de PrFeB sinterizados e determinar a composição das fases presentes as amostras foram preparadas utilizando-se as técnicas convencionais de metalografia (embutimento, lixamento e polimento) e por microscopia óptica (Microscópio Zeiss) e analisadas no microscópio eletrônico de varredura (Philips XL 30) com energia dispersiva (EDS).

A morfologia dos grãos levou em conta o diâmetro equivalente, e foi feita utilizando um software para análise quantitativa de imagens (ImageTool). Para determinar o diâmetro equivalente (d) foram utilizados em média de 800 a 900 grãos de cada amostra, sendo que o software encontra uma superfície circular de mesma área do grão e calcula (d) pela equação 4.1:

$$d = (4.A/\pi)^{1/2} \quad (4.1)$$

sendo A a área do círculo de mesma área do objeto.

4.3 - Ímãs Sinterizados de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (x = 4 ou 12) Via Processo HD/HDDR

A segunda parte deste trabalho foi a produção de ímãs sinterizados por 4 novos processos (Processo A, B, C e D) que introduziram o processo HDDR na produção de pós magnéticos. A temperatura do processo HDDR para a liga com 4 %at. de Co foi de 880°C e para a liga com 12 %at. de Co foi de 840°C (Silva, 2007). Foi utilizado a mesma rota do processo padrão na escolha do tempo de moagem que apresentou melhores propriedades magnéticas. Para estes processos (A, B, C, D) as melhores propriedades magnéticas determinadas foram com 5, 10, 15 e 20 horas de moagem, respectivamente. Nas Figuras (18,19, 20 e 21) estão demonstrados os Processos (A, B, C e D), respectivamente.

PROCESSO A

Figura 18 - Etapas do processo de fabricação dos ímãs via Processo A.

PROCESSO B

Figura 19 - Etapas do processo de fabricação dos ímãs via Processo B.

PROCESSO C

Figura 20 - Etapas do processo de fabricação dos ímãs via Processo C.

PROCESSO D

Figura 21 - Etapas do processo de fabricação dos ímãs via Processo D.

4.3.1 - Processo HDDR

Aproximadamente 9,35 g da liga de composição $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ ($x = 4$ ou 12) com tamanho de partícula inferior a 5mm, foi envolvida numa tela de aço inox e acondicionada em um cadinho que logo em seguida foi colocado numa retorta. O sistema foi submetido a vácuo à aproximadamente 10^{-1} mbar, seguido da adição de hidrogênio (H_2) com pressão de 930 mbar.

Este sistema foi aquecido a uma taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir $100\text{ }^\circ\text{C}$ onde a liga passou pela etapa de hidrogenação (com patamar de 20 minutos). Após a hidrogenação da liga o sistema foi aquecido a uma taxa de $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir $770\text{ }^\circ\text{C}$ onde ocorreu a desproporção da liga e, em seguida, aquecido até atingir a temperatura de $840\text{ }^\circ\text{C}$ para a liga com Co_4 e de $880\text{ }^\circ\text{C}$ para a liga com Co_{12} a uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, mantendo um patamar de 15 minutos.

As etapas de dessorção e recombinação foram realizadas logo em seguida, à mesma temperatura e sob vácuo, até atingir 10^{-1} mbar e tempo inferior a 10 min. Por último, a retorta foi retirada do forno e resfriada rapidamente, utilizando-se uma bobina de cobre refrigerada à água. Na Figura 22 está mostrado o sistema utilizado para preparação de pós via HDDR.

Figura 22 - Sistema utilizado na preparação de pós HDDR onde: (1) Forno para tratamento HDDR; (2) Retorta (para armazenagem da liga); (3) Sistema de vácuo (com bomba mecânica); (4) Cilindro de gás H_2 .

4.4 - Ímãs Sinterizados $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ ($x = 0 ; 8 ; 10$ ou 16) Via Processo HD

A terceira parte deste trabalho foi a produção de ímãs sinterizados via HD na seguinte composição $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0; 8; 10$ ou 16) (80% em peso) e $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{B}_5\text{Cu}_{2,0}$ (20% em peso) preparados com 20 horas de moagem.

Os ímãs foram produzidos com o tempo de moagem de 20 horas (esse tempo foi escolhido em função de que foram obtidas as melhores propriedades magnéticas das ligas Co_4 e Co_{12} , que estão apresentadas no capítulo de Resultados e Discussões desse trabalho).

Todos os procedimentos usados para a fabricação desses ímãs seguiram o diagrama de blocos apresentado na Figura 10.

4.5 - Ímãs Sinterizados $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ ($x = 0 ; 8 ; 10$ ou 16) Via Processo HD/HDDR

A quarta parte deste trabalho foi a produção de ímãs sinterizados via HD/HDDR utilizando as composições $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0; 8; 10$ ou 16) (80% em peso) e $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{72,5}\text{B}_5\text{Cu}_{2,0}$ (20% em peso). As temperaturas utilizadas na obtenção de pós pelo processo HDDR dessas ligas foram: (sem Co = 820°C), ($\text{Co}_8 = 840^\circ\text{C}$), ($\text{Co}_{10} = 820^\circ\text{C}$), ($\text{Co}_{16} = 840^\circ\text{C}$) (Silva, 2007).

Os ímãs foram produzidos utilizando o Processo D (as melhores propriedades magnéticas dos ímãs obtidos com as ligas Co_4 e Co_{12} foram utilizando o processo D e estão apresentadas no capítulo de Resultados e Discussões desse trabalho).

Todos os procedimentos usados para a fabricação desses ímãs seguiram o diagrama de blocos do Processo D apresentado na Figura 21.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 - Ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ ($x = 4$ ou 12)

5.1.1 - Propriedades Magnéticas dos Ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ ($x = 4$ ou 12)

Nas Figuras 23 e 24 estão apresentadas a variação da remanência (B_r) dos ímãs sinterizados obtidos com a mistura das ligas magnéticas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 4$ ou 12) (80% em peso) e $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{72,5}\text{B}_5\text{Cu}_{2,0}$ (20% em peso) via processo HD (Padrão) em função do tempo de moagem e via processo HDDR em função dos processos A, B, C e D, respectivamente.

Figura 23 – Variação da remanência (B_r) dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 4$ ou 12) via Processo HD em função do tempo de moagem (erro $\pm 2\%$).

O melhor valor de B_r para o processo HD (Padrão) foi obtido com os ímãs produzidos com 20 horas de moagem, tanto para a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ como para a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, que foram de 1220 mT e 1210 mT, respectivamente. Com a diminuição do tempo de moagem, houve um decréscimo nos valores de remanência dos ímãs com 4% at de cobalto, enquanto que para os ímãs com 12% at de cobalto não houve a mesma tendência e, o B_r do ímã com o

tempo de moagem de 5 horas ($B_r = 1050$ mT) foi superior ao de 10 horas ($B_r = 1030$ mT).

Figura 24 – Variação da remanência (B_r) dos ímãs $Pr_{14}Fe_{bal}Co_xB_6Nb_{0,1}$ (onde $x = 4$ ou 12) obtidos via processo HDDR em função dos processos A, B, C e D (erro $\pm 2\%$).

Com a introdução do processo HDDR para a produção de pós, o maior valor do B_r encontrado nos ímãs produzidos com as ligas foi com o Processo D (5 horas de moagem). O B_r do ímã obtido com a liga $Pr_{14}Fe_{75,9}Co_4B_6Nb_{0,1}$ foi de 1140 mT e com a liga $Pr_{14}Fe_{67,9}Co_{12}B_6Nb_{0,1}$ de 1150 mT. O menor valor de B_r dos ímãs com 4% at. de cobalto foi utilizando o Processo A ($B_r = 600$ mT) e nos ímãs com 12% at. de cobalto foi o Processo B ($B_r = 720$ mT).

Nas Figuras 25 e 26 estão apresentadas a variação da coercividade intrínseca ($\mu_0 iH_c$) dos ímãs obtidos com a mistura das ligas magnéticas $Pr_{14}Fe_{bal}Co_xB_6Nb_{0,1}$ (onde $x = 4$ ou 12) (80% em peso) e $Pr_{20,5}Fe_{bal}B_5Cu_{2,0}$ (20% em peso) via processo HD (Padrão) em função do tempo de moagem e via processo HDDR em função dos processos A, B, C e D, respectivamente.

Figura 25 – Variação da coercividade intrínseca ($\mu_0 iH_c$) dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 4$ ou 12) obtidos via processo HD em função do tempo de moagem (erro $\pm 2\%$).

Figura 26 – Variação da coercividade intrínseca ($\mu_0 iH_c$) dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 4$ ou 12) via processo HDDR em função dos processos A, B, C e D (erro $\pm 2\%$).

O melhor resultado de coercividade intrínseca ($\mu_0 iH_c$) para o processo HD (Padrão) foi obtido com os ímãs produzidos com 20 horas de moagem, tanto para a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ como para a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, de 1190 mT e 850 mT, respectivamente. Com a diminuição do tempo de moagem, também houve um decréscimo nos valores de $\mu_0 iH_c$ dos ímãs com 4% at. e com 12% at de cobalto.

Com os processos A, B, C e D, o melhor resultado encontrado para os ímãs obtidos com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ foi utilizando o processo A ($\mu_0 iH_c = 1150$ mT) com 20 horas de moagem e com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ foi o Processo D ($\mu_0 iH_c = 740$ mT) com 5 horas de moagem.

Com estes resultados verificou-se que, com o aumento do teor de cobalto na liga, há uma diminuição do $\mu_0 iH_c$ nos ímãs produzidos, independente da variação do tempo de moagem e do processo utilizado.

Nas Figuras 27 e 28 estão apresentadas a variação da coercividade indutiva ($\mu_0 bH_c$) dos ímãs obtidos com a mistura das ligas magnéticas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 4$ ou 12) (80% em peso) e $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{72,5}\text{B}_5\text{Cu}_{2,0}$ (20% em peso) obtidos via processo HD (Padrão) em função do tempo de moagem e via processo HDDR em função dos processos A, B, C e D, respectivamente.

A melhor coercividade indutiva obtida via processo HD, tanto para o ímã obtido com a liga com 4% at. de cobalto ($\mu_0 bH_c = 1100$ mT) como para a liga com 12% at. de cobalto ($\mu_0 bH_c = 730$ mT) foi com 20 horas de moagem. Entre os processos utilizando a técnica HDDR na produção de pós o melhor resultado dos ímãs, em ambas as ligas, foi com o processo D com 5 horas de moagem, de 810 mT para o ímã obtido com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ e 630 mT para a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$.

Figura 27 – Variação da coercividade indutiva ($\mu_0 bH_c$) dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 4$ ou 12) obtidos via processo HD em função do tempo de moagem (erro $\pm 2\%$).

Figura 28 – Variação da coercividade indutiva ($\mu_0 bH_c$) dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 4$ ou 12) obtidos via processo HDDR em função dos processos A, B, C e D (erro $\pm 2\%$).

O produto de energia ($BH_{\text{máx}}$) dos ímãs HD em função do tempo de moagem e os obtidos com pós HDDR no processo de produção estão apresentados nas Figuras 29 e 30, respectivamente. Nos ímãs HD os maiores valores de produto de energia foram obtidos com 20 horas de moagem. Sendo de 283 kJ/m^3 para o ímã obtido com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ e de 239 kJ/m^3 para o ímã obtido com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$. Para o caso dos novos processos de fabricação, o processo D obteve os melhores resultados de $BH_{\text{máx}}$, de 241 kJ/m^3 para a liga com Co_4 e de 228 kJ/m^3 para a liga com Co_{12} .

Figura 29 – Variação do produto de energia máximo ($BH_{\text{máx}}$) dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 4$ ou 12) via processo HD em função do tempo de moagem (erro $\pm 2\%$).

Figura 30 – Variação do produto de energia máximo ($BH_{\text{máx}}$) dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 4$ ou 12) via processo HDDR em função dos processos A, B, C e D (erro $\pm 2\%$).

Nas Figuras 31 e 32 estão apresentadas a variação do fator de quadratura (FQ) dos ímãs obtidos via processo HD (Padrão) em função do tempo de moagem e via processo HDDR em função dos processos A, B, C e D. Foram obtidos bons valores de fator de quadratura (FQ) para os ímãs obtidos pelo processo HD com 20 horas de moagem. Sendo de 0,88 para o ímã obtido com a liga com Co_4 e de 0,82 para o ímã com Co_{12} . Inserindo a etapa HDDR, somente o processo D apresentou bom fator de quadratura, de 0,83 para o ímã obtido com a liga com Co_4 e de 0,83 para o ímã com Co_{12} .

Figura 31 – Variação do fator de quadratura (FQ) dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}$ (onde $x = 4$ ou 12) obtidos via processo HD em função do tempo de moagem (erro $\pm 2\%$).

Figura 32 – Variação do fator de quadratura (FQ) dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}$ (onde $x = 4$ ou 12) obtidos via processo HDDR em função dos processos A, B, C e D (erro $\pm 2\%$).

5.1.2 - Densidade dos Ímãs Permanentes $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ ($x = 4$ ou 12)

Nas Figuras 33 e 34 estão apresentadas a variação da densidade dos ímãs obtidos (com as ligas Co_4 e Co_{12}) via processo HD (Padrão) em função do tempo de moagem e via processo HDDR e dos processos A, B, C e D, respectivamente.

Figura 33 – Variação da densidade dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 4$ ou 12) obtidos via processo HD em função do tempo de moagem (erro $\pm 2\%$).

Figura 34 – Variação da densidade dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 4$ ou 12) obtidos via processo HDDR em função dos processos A, B, C e D (erro $\pm 2\%$).

Admite-se um valor de densidade ideal para esses ímãs que esteja entre 7,0 e 7,5 g/cm³, que representa 92 a 99 % da densidade teórica (Jinghua, 1987). O único ímã que não atingiu essa faixa de densidade foi o obtido com a liga Co₄ produzido via HDDR pelo processo B.

Todos os valores das propriedades magnéticas e densidade dos ímãs produzidos nessa etapa inicial estão resumidas nas Tabelas 4 a 7. Nas Tabelas 4 e 5 estão as propriedades magnéticas dos ímãs Pr₁₄Fe_{75,9}Co₄B₆Nb_{0,1} e Pr₁₄Fe_{67,9}Co₁₂B₆Nb_{0,1} processados via HD (Processo Padrão), e nas Tabelas 6 e 7 as propriedades magnéticas dos ímãs Pr₁₄Fe_{75,9}Co₄B₆Nb_{0,1} e Pr₁₄Fe_{67,9}Co₁₂B₆Nb_{0,1} produzidos pelos processos A, B, C e D, respectivamente.

Tabela 4 – Propriedades magnéticas e densidade dos ímãs HD de Pr₁₄Fe_{75,9}Co₄B₆Nb_{0,1} processados entre 5 a 20 horas de moagem (erro ± 2%).

Processo HD (Padrão)	B_r (mT)	μ₀ iH_c (mT)	μ₀ bH_c (mT)	(BH)_{máx.} (kJ/m³)	FQ	ρ (g/cm³)
20 horas	1220	1190	1100	283	0,88	7,38
15 horas	1120	1150	980	213	0,80	7,31
10 horas	1050	1130	940	200	0,81	7,29
5 horas	990	970	860	176	0,55	7,18

Tabela 5 – Propriedades magnéticas e densidade dos ímãs HD de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ processados entre 5 a 20 horas de moagem (erro $\pm 2\%$).

Processo HD (Padrão)	B_r (mT)	$\mu_0 i H_c$ (mT)	$\mu_0 b H_c$ (mT)	$(BH)_{\text{máx.}}$ (kJ/m³)	FQ	ρ (g/cm³)
20 horas	1210	850	730	239	0,82	7,41
15 horas	1100	720	590	218	0,77	7,34
10 horas	1030	680	570	215	0,75	7,21
5 horas	1050	620	490	196	0,70	7,27

Tabela 6 – Propriedades magnéticas e densidade dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ obtidos com o processo HDDR e com as 4 novas rotas (erro $\pm 2\%$).

Processos HD/ HDDR	Tempo (h) Moagem	B_r (mT)	$\mu_0 i H_c$ (mT)	$\mu_0 b H_c$ (mT)	$(BH)_{\text{max.}}$ (kJ/m³)	FQ	ρ (g/cm³)
A	20	600	1150	520	72	0,51	7,16
B	15	880	600	330	82	0,33	6,93
C	10	940	640	390	89	0,45	7,09
D	5	1140	1020	810	241	0,83	7,31

Tabela 7 – Propriedades magnéticas e densidade dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ obtidos com o processo HDDR e com as 4 novas rotas (erro $\pm 2\%$).

Processos HD / HDDR	Tempo de Moagem (h)	B_r (mT)	$\mu_0 i H_c$ (mT)	$\mu_0 b H_c$ (mT)	$(BH)_{\max.}$ (kJ/m ³)	FQ	ρ (g/cm ³)
A	20	930	640	510	92,8	0,54	7,37
B	15	720	290	210	28,8	0,27	7,04
C	10	990	650	460	89,6	0,44	7,12
D	5	1150	740	630	228	0,83	7,34

As propriedades magnéticas dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ obtidos através do processo de decrepitação por hidrogênio (HD) mostram que o tempo de moagem ideal para a produção de um ímã com boas propriedades magnéticas é de 20 horas. Usando tempos de moagem inferiores há uma perda dessas propriedades, que prejudicam o desempenho do material magnético. Na Tabela 8 estão os valores de perda em porcentagem das propriedades magnéticas dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ obtidos pelo processo HD (Padrão) com os tempos de moagem de 15, 10, e 5 horas em relação ao melhor ímã desse processo (20 horas de moagem).

Tabela 8 – Perda percentual das propriedades magnéticas dos ímãs Co_4 obtidos pelo processo HD com os tempos de moagem de 15, 10, e 5 horas em relação ao ímã de 20 horas de moagem (erro $\pm 1\%$).

Processo Padrão (HD) Ímãs Co_4	Economia em relação a 20 horas de Moagem (%)	Perda Percentual das propriedades magnéticas em relação à de 20 horas de moagem do Processo HD (%)				
		B_r (%)	$\mu_0 H_c$ (%)	$\mu_0 b H_c$ (%)	$(BH)_{\max}$ (%)	FQ (%)
15 horas	25 %	- 7 %	-1%	-17%	-32 %	-10%
10 horas	50 %	-13%	-5%	-14%	-29%	-7%
5 horas	75 %	-18 %	-18%	-21%	-37%	-37%

Na Tabela 9 estão os valores de perda em porcentagem das propriedades magnéticas e dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ obtidos com os novos processos (A, B, C e D) em relação ao melhor ímã do processo HD (Padrão) que foi obtido com 20 horas de moagem.

Tabela 9 – Perda Percentual das propriedades magnéticas dos ímãs Co_4 obtidos pelos novos processos (A, B, C, D) em relação ao ímã de 20 horas de moagem do processo HD (padrão) (erro $\pm 1\%$).

Novos Processos Ímãs Co_4	Economia em relação a 20 horas de Moagem (%)	Perda Percentual das propriedades magnéticas em relação à moagem de 20 horas do Processo HD (%)				
		B_r (%)	$\mu_0 H_c$ (%)	$\mu_0 b H_c$ (%)	$(BH)_{\max}$ (%)	FQ (%)
Processo A	0	- 50 %	- 3 %	- 52 %	- 74 %	- 42 %
Processo B	25 %	- 27 %	- 49 %	- 70 %	- 71 %	- 62 %
Processo C	50 %	- 22 %	- 46 %	- 64 %	- 68 %	- 48 %
Processo D	75 %	- 6 %	-14 %	- 26 %	-14 %	- 5 %

As propriedades magnéticas dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ obtidos pelo processo de decrepitação por hidrogênio (HD) mostram que o tempo de moagem ideal para a produção do ímã com boas propriedades magnéticas também foi de 20 horas. Na Tabela 10 estão os valores de perda em porcentagem das propriedades magnéticas dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ obtidos pelo processo HD (Padrão) com os tempos de moagem de 15, 10, e 5 horas em relação ao ímã obtido com tempo de moagem de 20 horas.

Tabela 10 – Perda percentual das propriedades magnéticas dos ímãs Co_{12} obtidos pelo processo HD com os tempos de moagem de 15, 10, e 5 horas em relação ao ímã de 20 horas de moagem (erro $\pm 1\%$).

Processo Padrão (HD) Ímãs Co_{12}	Economia em relação ao Tempo de Moagem de 20 horas (%)	Perda Percentual das propriedades magnéticas em relação ao tempo de moagem de 20 horas do Processo HD (%)				
		B_r (%)	$\mu_{0i}H_c$ (%)	$\mu_{0b}H_c$ (%)	$(BH)_{\max}$ (%)	FQ (%)
15 horas	25 %	-9 %	-15%	-19%	-9%	-6%
10 horas	50 %	-14%	-20%	-21%	-10%	-8%
5 horas	75 %	-13%	-27%	-32%	-18%	-15%

Na Tabela 11 estão apresentados os valores de perda e ganho em porcentagem das propriedades magnéticas dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ obtidos com os novos processos (A, B, C e D) em relação ao melhor ímã do processo HD (Padrão) que foi obtido com o tempo de moagem de 20 horas.

Tabela 11 – Perda percentual das propriedades magnéticas dos ímãs Co_{12} obtidos pelos novos processos (A, B, C, D) em relação ao ímã de 20 horas de moagem do processo HD (padrão) (erro $\pm 1\%$).

Novos Processos Ímãs Co_{12}	Economia em relação ao Tempo de Moagem de 20 horas (%)	Perda Percentual das propriedades magnéticas em relação ao tempo de moagem de 20 horas do Processo HD (%)				
		B_r (%)	$\mu_0 i H_c$ (%)	$\mu_0 b H_c$ (%)	$(BH)_{\max}$ (%)	FQ (%)
Processo A	0 %	-23 %	-24 %	-30 %	-46 %	-36 %
Processo B	25 %	-40 %	-65 %	-71 %	-83 %	-67 %
Processo C	50 %	-18 %	-23 %	-36 %	-47 %	-46 %
Processo D	75 %	-4 %	-12 %	-13 %	-17 %	0 %

Comparando o processo HD com o processo D do ímã produzido com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ foi possível estabelecer uma relação de 75 % de economia no tempo de moagem com perdas nas propriedades magnéticas de 6 % na remanência, 14 % na coercividade intrínseca e 14 % no produto de energia máximo. Com esses valores, o processo D apresentou uma vantagem significativa para produzir ímãs que, dependendo da aplicação industrial, não exijam propriedades magnéticas superiores ao ímã HD com 20 horas de moagem.

Comparando o processo HD com o processo D do ímã produzido com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ ocorreu à mesma situação do ímã com Co_4 , ou seja, também foi possível obter uma economia no tempo de moagem e incorporar a perda percentual das propriedades magnéticas do processo D em relação ao processo HD de 20 horas de moagem.

5.1.3 - Caracterização microestrutural das ligas de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ ($x = 4$ ou 12)

Na Figura 35 (a) e (b) estão apresentadas as micrografias da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ antes e após o tratamento térmico ($1070^\circ\text{C} - 20$ horas), respectivamente, e, estão identificadas as fases presentes. Na liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ sem tratamento, Fig 35 (a), verificou-se a presença de quatro fases sendo: a fase matriz $\text{Pr}_2(\text{Fe Co})_{14}\text{B}$ (ϕ) de coloração cinza claro, a fase $\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ de coloração branca, que é rica em Pr e está localizada no contorno de grão da fase matriz, a fase FeCo, rica em ferro (escura), que está dentro da fase matriz. Vários autores também identificaram estas fases (Sagawa et al., 1984-B), (Tokunaga et al., 1986), (Corfield et al., 2000). Por último foi encontrada a fase rica em boro, $\text{Pr}_{1+\epsilon}(\text{FeCo})_4\text{B}_4$ (η), que apresentou coloração cinza escuro.

Esta fase rica em boro é identificada em ligas magnéticas com quantidades superiores a 5% at. de boro e é prejudicial às propriedades magnéticas e está localizada dentro da fase matriz (Fidler, 1985), (Paik et al., 1989), (Faria et al., 1994).

Na Figura 35 (b) está mostrada a micrografia da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, após o tratamento térmico (homogeneizada), onde foram identificadas três fases: a fase matriz $\text{Pr}_2(\text{Fe Co})_{14}\text{B}$ (ϕ), a fase $\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ rica em Pr, e a fase rica em boro $\text{Pr}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (η). A fase FeCo (livre) foi totalmente eliminada após o tratamento térmico.

Na Figura 36 (a) e (b) estão apresentadas as micrografias obtidas por MEV da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ antes e após o tratamento térmico ($1070^\circ\text{C} - 20$ horas), respectivamente, e, estão identificadas as fases presentes. Na liga sem tratamento, Fig. 36 (a), verificou-se a presença de quatro fases sendo: a fase matriz $\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ (ϕ), de coloração cinza claro, a fase $\text{Pr}_3(\text{FeCo})$, de coloração branca, que é rica em Pr e está localizada no contorno de grão da fase matriz, a fase FeCo, rica em ferro (escura), que está dentro da fase matriz e uma fase intergranular, cinza, $\text{Pr}(\text{FeCo})_2$ que é a fase de Laves.

(a)

(b)

Figura 35 – Micrografias obtidas por MEV da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$: (a) antes do Tratamento Térmico e, (b) após o Tratamento Térmico (1070°C – 20horas) (1000x).

(a)

(b)

Figura 36 - Micrografias obtidas por MEV da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$: (a) antes do Tratamento Térmico e (b) após o Tratamento Térmico (1070°C – 20horas) (500x).

A composição química, obtida por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), das fases presentes nas ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ e $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, antes e após o tratamento térmico estão apresentadas nas Tabelas 12 e 13, respectivamente. A fase matriz, $\text{Pr}_2(\text{Fe Co})_{14}\text{B} (\phi)$, fase magneticamente dura, foi determinada através da relação $\text{Pr}:(\text{Fe}:\text{Co})$, visto que, na análise realizada por EDS o elemento B não é identificado por esta técnica. Faria et al. (2001) também identificaram essas fases.

Tabela 12 – Composição química das fases determinadas por EDS, sem considerar o teor de Boro, da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, sem e após o tratamento térmico (erro $\pm 2\%$).

Liga Co_4	Fases	Pr (% at.)	Fe (% at.)	Co (% at.)	Pr:(Fe;Co) razão
Sem TT	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}(\phi)$	14,48	80,82	4,71	2:(11,16;0,65)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	68,98	8,69	22,33	3:(0,37;0,97)
	$\text{Pr}_{1+\epsilon}(\text{FeCo})_4\text{B}_4(\eta)$	28,36	62,61	9,03	1:(2,2;0,31)
	FeCo	3,12	87,12	8,64	(10:1)
Com TT	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B} (\phi)$	13,41	79,72	4,88	2:(11,89;0,72)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	66,19	10,32	23,49	3:(0,46;1,06)
	$\text{Pr}_{1+\epsilon}(\text{FeCo})_4\text{B}_4(\eta)$	29,12	60,53	10,35	1(2,07;0,35)

Tabela 13 – Composição química das fases determinadas por EDS, sem considerar o teor de Boro, da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, sem e após o tratamento térmico (erro $\pm 2\%$).

Liga Co_{12}	Fases	Pr (% at.)	Fe (% at.)	Co (% at.)	Pr:(Fe;Co) razão
Sem TT	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B} (\phi)$	13,31	81,67	5,58	2:(12,27;0,83)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ (Pr rico)	70,05	8,36	21,59	3:(0,35;0,92)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	30,35	33,12	36,53	1:(1,09;1,20)
	FeCo	1,45	87,25	11,96	(7,2:1)
Com TT	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B} (\phi)$	14,20	76,44	9,36	2:(10,76;1,31)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ (Pr rico)	74,86	9,34	15,80	3:(0,37;0,63)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	29,40	33,37	37,23	1:(1,13;1,26)

5.1.4 - Caracterização microestrutural dos ímãs permanentes de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ ($x = 4$ ou 12).

Os ímãs permanentes sinterizados, obtidos com as ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ e $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ variando o tempo de moagem para o processo HD e a sequência de processamento (A, B, C, D) para os ímãs HDDR, foram analisados por MEV e EDS para identificação das fases presentes.

Nas Figuras 37 (a-b) e 38 (a-b) estão apresentadas as micrografias dos ímãs sinterizados com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ através do processo HD (padrão) com os respectivos tempos de moagem (20, 10, 15, 5). Nas Figuras 39 (a-b) e 40 (a-b) estão apresentadas às micrografias dos ímãs sinterizados obtidos com os processos (A, B, C, D), respectivamente. Nas Tabelas 14 e 15 estão apresentadas as composições químicas das fases presentes dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{B}_6\text{Co}_4\text{Nb}_{0,1}$ obtidos pelo processo padrão (HD) e pelos processos (A, B, C, D), respectivamente.

Nas Figuras 41 (a-b) e 42 (a-b) estão apresentadas as micrografias dos ímãs sinterizados com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ através do processo HD (padrão) com os respectivos tempos de moagem (20, 10, 15, 5). Nas Figuras 43 (a-b) e 44 (a-b) estão apresentadas às micrografias dos ímãs sinterizados obtidos com os processos (A, B, C, D), respectivamente. Nas Tabelas 16 e 17 estão apresentadas as composições químicas das fases presentes dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ obtidos pelo processo padrão (HD) e pelos Processos (A, B, C, D), respectivamente.

(a)

(b)

Figura 37 – Micrografias obtidas por MEV dos ímãs permanentes de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos pelo processo Padrão HD : (a) 20 horas de moagem; (b) 15 horas de moagem (2000x).

(a)

(b)

Figura 38 – Micrografias obtidas por MEV dos ímãs permanentes de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos pelo processo Padrão HD : (a) 10 horas de moagem; (b) 5 horas de moagem (2000x).

(a)

(b)

Figura 39 – Micrografias obtidas por MEV dos ímãs permanentes de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos utilizando a técnica HDDR: (a) Processo A ; (b) Processo B (2000x).

(a)

(b)

Figura 40 – Micrografias obtidas por MEV dos ímãs permanentes de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos utilizando a técnica HDDR: (a) Processo C; (b) Processo D (2000x).

Tabela 14 – Composição química das fases determinadas por EDS dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos pelo processo Padrão (HD) (erro $\pm 2\%$).

Tempo de Moagem (h)	Fase	Composição Química (at.%)			Pr:(Fe;Co) razão
		Pr	Fe	Co	
20 h	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ (ϕ)	13,83	82,26	3,91	2:(11,89;0,56)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ (Pr rico)	80,57	17,64	1,79	3:(0,65;0,07)
	$\text{Pr}_{1+\epsilon}(\text{FeCo})_4\text{B}_4$ (η)	29,36	54,68	15,96	1:(1,80;0,54)
15 h	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ (ϕ)	13,71	81,96	4,33	2:(11,95;0,63)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ (Pr rico)	80,68	17,32	2,00	3:(0,64;0,07)
	$\text{Pr}_{1+\epsilon}(\text{FeCo})_4\text{B}_4$ (η)	31,18	57,87	10,95	1:(1,85;0,35)
10 h	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ (ϕ)	13,90	81,73	4,37	2:(11,76;0,62)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ (Pr rico)	80,05	17,81	2,14	3:(0,66;0,08)
	$\text{Pr}_{1+\epsilon}(\text{FeCo})_4\text{B}_4$ (η)	29,27	55,71	15,02	1:(1,90;0,51)
5 h	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ (ϕ)	13,65	82,11	4,24	2:(12,03;0,62)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ (Pr rico)	80,16	17,49	2,35	3:(0,65;0,08)
	$\text{Pr}_{1+\epsilon}(\text{FeCo})_4\text{B}_4$ (η)	30,44	54,52	15,04	1:(1,79;0,49)

Tabela 15 – Composição química das fases determinadas por EDS dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos pelos processos A, B, C e D (erro $\pm 2\%$).

Processo/ Moagem (h)	Fase	Composição Química (at.%)			Pr:(Fe;Co) razão
		Pr	Fe	Co	
A/20 h (HD/HDDR)	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ (ϕ)	13,69	82,14	4,17	2:(12,0;0,60)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	80,86	17,54	1,60	3:(0,65;0,06)
	$\text{Pr}_{1+\epsilon}(\text{FeCo})_4\text{B}_4$ (η)	31,82	56,14	12,04	1:(1,76;0,37)
B/15 h (HD/HDDR)	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ (ϕ)	13,73	81,77	4,50	2:(11,91;0,65)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ (Pr rico)	80,74	17,58	1,68	3:(0,65;0,06)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})$	55,06	42,94	2,00	1:(0,78;0,04)
C/10 h (HDDR)	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ (ϕ)	13,82	81,66	4,52	2:(11,81;0,65)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ (Pr rico)	80,49	17,65	1,86	3:(0,65;0,07)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})$	54,81	42,89	2,37	1:(0,78;0,04)
D/ 5 h (HD/HDDR)	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ (ϕ)	13,58	81,67	4,75	2:(12,02;0,70)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ (Pr rico)	80,53	17,41	2,06	3:(0,64;0,07)
	$\text{Pr}_{1+\epsilon}(\text{FeCo})_4\text{B}_4$ (η)	30,88	53,17	15,95	1:(1,72;0,51)

(a)

(b)

Figura 41 – Micrografias obtidas por MEV dos ímãs permanentes de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos pelo processo Padrão HD: (a) 20 horas de moagem; (b) 15 horas de moagem (2000x).

(a)

(b)

Figura 42 – Micrografias obtidas por MEV dos ímãs permanentes de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos pelo processo Padrão HD: (a) 10 horas de moagem; (b) 5 horas de moagem (2000x).

(a)

(b)

Figura 43 – Micrografias obtidas por MEV dos ímãs permanentes de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos utilizando a técnica HDDR: (a) Processo A; (b) Processo B (2000x).

(a)

(b)

Figura 44 – Micrografias obtidas por MEV dos ímãs permanentes de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos utilizando a técnica HDDR: (a) Processo C; (b) Processo D (2000x).

Tabela 16 – Composição química das fases determinadas por EDS dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos pelo processo Padrão (HD) (erro $\pm 2\%$).

Tempo de Moagem (h)	Fase	Composição Química (at.%)			Pr:(Fe;Co) razão
		Pr	Fe	Co	
20 h	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ (ϕ)	13,93	76,84	9,23	2:(11,03;1,32)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ (Pr rico)	74,67	21,45	3,88	3:(0,86;0,15)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$ (Laves)	29,46	35,52	35,02	1:(1,20;1,18)
15 h	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ (ϕ)	13,84	76,41	9,75	2:(11,04;1,40)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ (Pr rico)	74,79	21,25	3,96	3:(0,85;0,15)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$ (Laves)	30,57	31,48	37,95	1:(1,03;1,24)
10 h	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ (ϕ)	13,78	76,33	9,89	2:(11,07;1,43)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ (Pr rico)	74,71	21,16	4,13	3:(0,85;1,66)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$ (Laves)	33,43	31,42	35,15	1:(0,94;1,05)
5 h	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ (ϕ)	13,86	76,24	9,90	2:(11,00;1,42)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ (Pr rico)	74,81	21,19	4,00	3:(0,85;0,16)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$ (Laves)	32,51	34,65	32,84	1:(1,06;1,01)

Tabela 17 – Composição química das fases determinadas por EDS dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos pelos processos A, B, C e D (erro $\pm 2\%$).

Processo/ Moagem (h)	Fase	Composição Química (%at.)			Pr:(Fe;Co) razão
		Pr	Fe	Co	
A/ 20 h (HD/HDDR)	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ (ϕ)	14,11	76,53	9,36	2:(10,84;1,32)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ (Pr rico)	74,54	21,58	3,88	3:(0,86;0,15)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$ (Laves)	34,37	30,49	35,14	1:(0,88;1,02)
B/ 15 h (HD/HDDR)	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ (ϕ)	13,92	76,48	9,60	2:(10,98;1,37)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ (Pr rico)	74,89	21,39	3,72	3:(0,85;0,14)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$ (Laves)	31,48	29,45	39,07	1:(0,93;1,24)
C/ 10 h (HDDR)	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ (ϕ)	14,01	76,57	9,42	2:(10,93;1,34)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ (Pr rico)	74,85	21,36	3,79	3:(0,85;0,15)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$ (Laves)	31,55	31,62	36,83	1:(1,00;1,16)
D/ 5 h (HD/HDDR)	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ (ϕ)	14,04	76,62	9,34	2:(10,91;1,33)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ (Pr rico)	74,76	21,42	3,82	3:(0,86;0,15)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$ (Laves)	32,44	35,53	32,03	1:(1,08;0,98)

Nas micrografias dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, obtidos pelo processo HD (Padrão) mostradas nas Figuras 37 (a-b) e 38 (a-b), verificou-se a presença de três fases sendo: a fase matriz $\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ (ϕ), de coloração cinza claro, a fase $\text{Pr}_3(\text{FeCo})$, de coloração branca, que é rica em Pr e está localizada no contorno da fase matriz, e a fase rica em boro, $\text{Pr}_{1+\epsilon}(\text{FeCo})_4\text{B}_4$ (η), que apresentou coloração cinza escuro.

Nas micrografias dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, obtidos pelos processos (A, B, C, D) mostradas nas Figuras 39 (a-b) e 40 (a-b) foram identificadas duas fases principais em todos os ímãs de cada processo: a fase matriz $\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ (ϕ) e a fase $\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ rica em Pr. A fase rica em boro $\text{Pr}_{1+\epsilon}(\text{FeCo})_4\text{B}_4$ (η) foi identificada nos ímãs obtidos pelos processos A e D, e a fase $\text{Pr}(\text{FeCo})$, foi identificada apenas nos ímãs dos processos B e C. A fase rica em boro é paramagnética e prejudicial às propriedades magnéticas, pois reduz a remanência e aumenta a coercividade intrínseca pelo isolamento dos grãos da fase matriz (Angelo, 2005).

Nas micrografias dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, obtidos pelo processo HD (Padrão) que estão mostradas nas Figuras 41 (a-b) e 42 (a-b), verificou-se a presença de três fases sendo: a fase matriz $\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ (ϕ), de coloração cinza claro, a fase $\text{Pr}_3(\text{FeCo})$, de coloração branca, que é rica em Pr e está localizada no contorno da fase matriz, e a fase de Laves, $\text{Pr}(\text{FeCo})_2$, que apresentou coloração cinza claro.

Nas micrografias dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, obtidos pelos processos (A, B, C, D) que estão nas Figuras 43 (a-b) e 44 (a-b) foram identificadas três fases em todos os ímãs: a fase matriz $\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ (ϕ), a fase $\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ rica em Pr, e por último foi identificada a fase de Laves $\text{Pr}(\text{FeCo})_2$. A presença da fase de Laves foi prejudicial às propriedades magnéticas, reduzindo a coercividade intrínseca ($\mu_0 H_c$) do material magnético. O aumento do teor de Cobalto de 4 % at para 12 % at favoreceu o desenvolvimento da fase de Laves (Barbosa, 2005), e

com isso todos os ímãs permanentes produzidos com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ apresentaram coercividade intrínseca ($\mu_0 i H_c$) inferior quando comparados com os ímãs permanentes produzidos com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ em todos os processos (HD e A, B, C, D).

5.1.5 – Tamanho de grão dos ímãs permanentes de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ ($x = 4$ ou 12).

Os ímãs permanentes sinterizados, obtidos com as ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ e $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ variando o tempo de moagem para o processo HD e a seqüência de processamento (A, B, C, D) para os ímãs HDDR, foram analisados por MEV após ataque químico com água régia para a caracterização do tamanho de grão.

Nas Figuras 45 (a-b) e 46 (a-b) estão apresentadas as micrografias obtidas por MEV dos ímãs sinterizados, após ataque químico, obtidos com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ através do processo HD (padrão) com os respectivos tempos de moagem (20, 10, 15, 5). Nas Figuras 47 (a-b) e 48 (a-b) estão apresentadas as micrografias obtidas por MEV dos ímãs sinterizados, também após ataque químico, obtidos com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ através do processo HD (padrão) com os respectivos tempos de moagem (20, 10, 15, 5). Na Figura 49 está apresentada a variação de tamanho médio de grão em função do tempo de moagem dos ímãs sinterizados HD das ligas Co_4 e Co_{12} . Na Tabela 18 estão apresentados os valores de tamanho médio de grão com o respectivo desvio padrão dos ímãs dessas duas ligas obtidos pelo processo padrão HD.

Analisando os valores encontrados para o tamanho de grão dos ímãs sinterizados com as ligas com Co_4 e Co_{12} através do processo HD pode-se observar que, com a diminuição do tempo de moagem, há um aumento do tamanho médio do grão em todos os ímãs. O aumento do diâmetro médio do grão causou uma diminuição das propriedades magnéticas, visto que, os seus respectivos desvios padrões também aumentaram com a diminuição do tempo de moagem, indicando que há uma maior heterogeneidade nesses ímãs com o aumento do tamanho de grão. Esses resultados mostram que o tempo de moagem ideal para o processo HD foi de 20 horas e que uma diminuição deste tempo foi prejudicial às propriedades magnéticas.

(a)

(b)

Figura 45 – Micrografias obtidas por MEV, após ataque químico, dos ímãs permanentes de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos pelo processo Padrão HD : (a) 20 horas de moagem; (b) 15 horas de moagem (2000x).

(a)

(b)

Figura 46 – Micrografias obtidas por MEV, após ataque químico, dos ímãs permanentes de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos pelo processo Padrão HD : (a) 10 horas de moagem; (b) 5 horas de moagem (2000x).

(a)

(b)

Figura 47 – Micrografias obtidas por MEV, após ataque químico, dos ímãs sinterizados obtidos com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos pelo processo Padrão HD : (a) 20 horas de moagem; (b) 15 horas de moagem (2000x).

(a)

(b)

Figura 48 – Micrografias obtidas por MEV, após ataque químico, dos ímãs sinterizados obtidos com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos pelo processo Padrão HD : (a) 10 horas de moagem; (b) 5 horas de moagem (2000x).

Figura 49 – Variação do tamanho médio de grão em função do tempo de moagem dos ímãs obtidos com as ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ e $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos pelo Processo HD.

Tabela 18 – Tamanho médio de grão e desvio padrão dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ e $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ obtidos pelo Processo HD com os respectivos tempos de moagem.

Processo HD	$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$		$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	
Tempo (h)	Diâmetro médio (μm)	Desvio Padrão	Diâmetro Médio (μm)	Desvio Padrão
20h	3,04	1,90	3,10	2,04
15h	3,27	2,48	3,22	2,42
10h	4,38	2,82	4,42	2,49
5h	5,67	2,88	5,75	2,83

Nas Figuras 50 (a-b) e 51 (a-b) estão apresentadas as micrografias obtidas por MEV dos ímãs sinterizados, após ataque químico, com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ através dos processos A, B, C, D, respectivamente. Nas Figuras 52 (a-b) e 53 (a-b) estão apresentadas as micrografias, também após ataque químico, dos ímãs sinterizados obtidos com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ através dos processos A, B, C, D, respectivamente. Na Figura 54 está apresentada a variação do tamanho médio de grão e na Tabela 19 estão apresentados os valores de tamanho médio de grão com o respectivo desvio padrão em função dos processos A, B, C, D dos ímãs das ligas Co_4 e Co_{12} .

Analisando os valores encontrados do tamanho médio de grão dos ímãs sinterizados com as ligas Co_4 e Co_{12} , utilizando o processo HDDR pode-se observar que, com a diminuição do tempo de moagem e variação do processo há também um aumento do tamanho médio do grão do processo A para o processo D.

O aumento do diâmetro médio do grão e do desvio padrão ocasionou uma grande diminuição da coercividade intrínseca dos ímãs obtidos pelo processo A, de 1150 mT, aos processos B e C, de 600 e 640 mT, para a liga com Co_4 , respectivamente. Com o ímã obtido pelo processo D não houve esta variação, a coercividade intrínseca manteve um valor de 1020 mT (Tabela 6). Entretanto, para a liga com Co_{12} não houve este mesmo procedimento, mas, o processo D apresentou melhor coercividade intrínseca, de 740 mT (Tabela 7). O aumento no desvio padrão indicou uma maior heterogeneidade dos ímãs obtidos pelos processos A, B e C. O desvio padrão dos ímãs obtidos pelo processo D, que foi inferior aos outros processos, indicou maior homogeneidade proporcionando uma relativa estabilidade das propriedades magnéticas e um alto fator de quadratura, com valores de remanência e coercividade intrínseca aceitáveis mesmo com o aumento do diâmetro médio do grão.

(a)

(b)

Figura 50 – Micrografias obtidas por MEV, após ataque químico, dos ímãs permanentes de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos utilizando a técnica HDDR: (a) Processo A ; (b) Processo B (2000x).

(a)

(b)

Figura 51 – Micrografias obtidas por MEV, após ataque químico, dos ímãs permanentes de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos utilizando a técnica HDDR: (a) Processo C ; (b) Processo D (2000x).

(a)

(b)

Figura 52 – Micrografias obtidas por MEV, após ataque químico, dos ímãs sinterizados obtidos com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos utilizando a técnica HDDR: (a) Processo A; (b) Processo B (2000x).

(a)

(b)

Figura 53 – Micrografias obtidas por MEV, após ataque químico, dos ímãs sinterizados obtidos com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ produzidos utilizando a técnica HDDR: (a) Processo C; (b) Processo D (2000x).

Figura 54 – Variação do tamanho médio de grão dos ímãs obtidos com as ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ e $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ em função dos processos A, B, C, D.

Tabela 19 – Tamanho médio de grão e desvio padrão dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{B}_6\text{Co}_4\text{Nb}_{0,1}$ e $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ obtidos pelos processos A, B, C, D.

Processo / Tempo (h)	Pr₁₄Fe_{75,9}Co₄B₆Nb_{0,1}		Pr₁₄Fe_{67,9}Co₁₂B₆Nb_{0,1}	
	Diâmetro médio (μm)	Desvio Padrão	Diâmetro Médio (μm)	Desvio Padrão
A / 20h	2,89	2,41	2,97	2,38
B / 15h	3,19	2,57	3,20	2,53
C / 10 h	4,17	2,68	4,33	2,34
D / 5 h	5,46	1,97	5,58	2,07

5.2 – Ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ ($x = 0$ a 16)

5.2.1 - Caracterização microestrutural dos pós-magnéticos obtidos via HDDR das ligas de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ ($x = 0$ a 16).

Nas Figuras 55 (a-b), 56 (a-b), 57 (a-b), estão apresentadas as microestruturas dos pós HDDR obtidas com as ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{Co}_8\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{Co}_{10}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, respectivamente. As microestruturas dos pós HDDR da liga $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{72,5}\text{B}_5\text{Cu}_{2,0}$ (liga que foi usada como aditivo de sinterização), estão nas Figuras 58 (a-b) e 59. Na Tabela 20 estão apresentadas as temperaturas de dessorção/recombinação utilizadas na produção de pós HDDR com as ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ ($x = 0$ a 16). Com essas temperaturas o pó obtido no processo HDDR possui melhor remanência (Silva, 2007). No processo HDDR, a substituição do ferro pelo cobalto aumenta razoavelmente o tamanho de grãos e modifica a temperatura de dessorção/recombinação para obter melhores propriedades magnéticas (Silva, 2007). Para a liga $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{72,5}\text{B}_5\text{Cu}_{2,0}$ as temperaturas utilizadas de dessorção/recombinação foram de 820 °C, 840 °C e 880 °C, dependendo da liga utilizada.

Tabela 20 - Temperaturas de dessorção/recombinação utilizadas na produção de pós HDDR com as ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ ($x = 0$ a 16)

Ligas	Temperatura de Dessorção/Recombinação	Br (mT) (Silva, 2007)
$\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{72,5}\text{B}_5\text{Cu}_{2,0}$ (aditivo)	820 °C / 840 °C / 880 °C	-
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	820 °C	723
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	880 °C	788
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{Co}_8\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	840 °C	825
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{Co}_{10}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	820 °C	828
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	840 °C	862
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	840 °C	861

(a)

(b)

Figura 55 - Micrografias obtidas por MEV dos pós-magnéticos produzidos pelo processo HDDR: (a) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ - 820°C; (b) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,5}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ - 880°C (5000x).

(a)

(b)

Figura 56 - Micrografias obtidas por MEV dos pós-magnéticos produzidos pelo processo HDDR: (a) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{Co}_8\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ - 840°C; (b) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{Co}_{10}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ - 820°C (5000x).

(a)

(b)

Figura 57 - Micrografias obtidas por MEV dos pós-magnéticos produzidos pelo processo HDDR: (a) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ - 840°C; (b) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ - 840°C (5000x).

(a)

(b)

Figura 58 - Micrografias obtidas por MEV dos pós-magnéticos produzidos pelo processo HDDR: (a) $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{72,5}\text{B}_5\text{Cu}_{2,0}$ - 820°C e (b) $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{72,5}\text{B}_5\text{Cu}_{2,0}$ - 840°C (5000x).

Figura 59 - Micrografia obtida por MEV do pó-magnético produzido pelo processo HDDR com a liga $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{72,5}\text{B}_5\text{Cu}_{2,0}$ - 880°C (5000x).

5.2.2 - Propriedades Magnéticas e Densidade dos Ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ ($x = 0$ a 16)

Nas Figuras 60 e 61 está apresentada a variação da remanência (B_r) e da coercividade intrínseca ($\mu_0 H_c$), dos ímãs obtidos com as ligas magnéticas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0; 4; 8; 10; 12$ ou 16) (80% em peso) e $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{72,5}\text{B}_5\text{Cu}_{2,0}$ (20% em peso) via processo HD (20 horas de moagem) e via processo D (5 horas de moagem) em função do teor de cobalto (%at.), respectivamente. As propriedades magnéticas dos ímãs obtidos com as ligas Co_4 e Co_{12} estão apresentadas apenas para efeito de comparação.

Figura 60 – Variação da remanência (B_r) dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0$ a 16) via processo HD e via processo D em função do teor de cobalto (%at.) (erro $\pm 2\%$).

Figura 61 – Variação da coercividade intrínseca ($\mu_0 \cdot iH_c$) dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0$ a 16) via processo HD e via processo D em função do teor de cobalto (%at.) (erro $\pm 2\%$).

O melhor valor de remanência tanto para o processo HD (20 horas de moagem) como para o processo D (excluindo os valores das ligas Co₄ e Co₁₂) foi obtido com os ímãs produzidos com a liga Pr₁₄Fe_{63,9}Co₁₆B₆Nb_{0,1}, valores que foram de 1204 mT e 1173 mT, respectivamente. Com o aumento do teor de cobalto, houve um acréscimo nos valores de remanência dos dois processos utilizados.

O melhor resultado de coercividade intrínseca ($\mu_0 iH_c$) tanto para o processo HD (20 horas de moagem) como para o processo D (excluindo os valores das ligas Co₄ e Co₁₂) foi obtido com os ímãs produzidos com a liga Pr₁₄Fe_{79,9}B₆Nb_{0,1} (1108 mT e 987 mT, respectivamente). Ao contrário do que houve com a remanência, o aumento do teor de cobalto ocasionou um decréscimo nos valores de coercividade intrínseca dos ímãs produzidos pelos dois processos.

Além de influenciar a coercividade intrínseca, o aumento da concentração de cobalto pode ocasionar uma mudança na temperatura de Curie. Os átomos de cobalto, que são menores que os átomos de ferro se acomodam na estrutura cristalina produzindo um melhor empacotamento, com isto tem-se mudanças nas distâncias interatômicas do sistema (Pedziwiatr, 1986 e 1988). Estas mudanças resultam em interações envolvendo átomos em diferentes posições na rede cristalina e, estas interações de troca determinam principalmente o valor da temperatura de Curie. Isto indica que para baixas concentrações de cobalto, os átomos de cobalto substituem os de ferro, nas posições preferenciais do sistema (3d). Quando mais cobalto é introduzido e as posições preferenciais já se encontram ocupadas, os átomos de cobalto ocupam posições que tem pouca influência sobre a temperatura de Curie. Para baixas concentrações de cobalto ($x \leq 6$), o aumento na temperatura de Curie é de ~ 50 K por átomo de ferro substituído por átomo de cobalto. Para altos teores de cobalto a mudança na temperatura de Curie é muito menor, ~ 14 K, por átomo substituído (Barbosa, 2005).

Nas Figuras 62 e 63 estão apresentadas a variação da coercividade indutiva ($\mu_0 bH_c$) e do produto de energia máximo ($BH_{m\acute{a}x}$), respectivamente, dos ímãs obtidos com as ligas magnéticas Pr₁₄Fe_{baI}Co_xB₆Nb_{0,1} (onde $x = 0$ a 16) via

processo HD (20 horas de moagem) e via processo D (5 horas de moagem) em função do teor de cobalto (%at.).

Figura 62 – Variação da Coercividade Indutiva ($\mu_0 bH_c$) dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0$ a 16) via processo HD e via processo D em função do teor de cobalto (%at.) (erro $\pm 2\%$).

Figura 63 – Variação do Produto de Energia Máximo ($BH_{\text{máx}}$) dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0$ a 16) via processo HD e via processo D em função do teor de cobalto (%at.) (erro $\pm 2\%$).

A melhor coercividade indutiva obtida nos dois processos, foi encontrada para os ímãs obtidos com a liga sem cobalto ($\mu_0 bH_c = 829$ mT para o processo D e $\mu_0 bH_c = 883$ mT para processo HD com 20 horas de moagem). A coercividade indutiva teve o mesmo comportamento da coercividade intrínseca, ou seja, o aumento do teor de cobalto nos ímãs ocasionou um decréscimo dessa propriedade magnética.

Os maiores valores de produto de energia foram obtidos com os ímãs da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{B}_6\text{Co}_4\text{Nb}_{0,1}$. No processo HD o valor do $(BH_{\text{máx}})$ foi de 283 kJ/m^3 e para o ímã obtido com o processo D foi de 241 kJ/m^3 .

Nas Figuras 64 e 65 está apresentada a variação do fator de quadratura (FQ) e densidade, respectivamente, dos ímãs obtidos com as ligas magnéticas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0$ a 16) (80% em peso) e $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{72,5}\text{B}_5\text{Cu}_{2,0}$ (20% em peso) via processo HD e via processo D em função do teor de cobalto (%at.).

Figura 64 – Variação do fator de quadratura (FQ) dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0$ a 16) via processo HD e via processo D em função do teor de cobalto (%at.) (erro $\pm 2\%$).

Figura 65 – Variação da densidade dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63-x}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0$ a 16) via processo HD e via processo D em função do teor de cobalto (%at.) (erro $\pm 2\%$).

O melhor valor de fator de quadratura (FQ) para o processo HD com moagem de 20 horas foi obtido com os ímãs das ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (0,85) e $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (0,85). Nos ímãs do processo D o melhor FQ foi de 0,81 para o ímã da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_8\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$. Analisando estes resultados, foram obtidos bons valores de fator de quadratura (FQ) para todos os ímãs produzidos tanto pelo processo HD quanto pelo processo D.

Todos os ímãs produzidos apresentaram resultados aceitáveis de densidade, entre 7,0 e 7,5 g/cm³. O melhor valor de densidade dos ímãs do processo HD foi obtido com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (7,33 g/cm³), enquanto que, para os ímãs do processo D o melhor valor foi da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{Co}_8\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (7,35 g/cm³).

Todas as propriedades magnéticas e densidade dos ímãs produzidos com a composição $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63-x}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0$ a 16) (80% em peso) e $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{72,5}\text{B}_5\text{Cu}_{2,0}$ (20% em peso) estão apresentadas nas Tabelas 21 e 22 sendo,

na Tabela 21 os ímãs processados via HD (com 20 horas de moagem) e, na Tabela 22 os ímãs obtidos pelo processo D (5 horas de moagem).

Tabela 21 – Propriedades magnéticas e densidade dos ímãs HD de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0$ a 16), com 20 horas de moagem (erro $\pm 2\%$).

Processo HD (20 horas)	B_r (mT)	$\mu_0 iH_c$ (mT)	$\mu_0 bH_c$ (mT)	$(BH)_{\text{max.}}$ (kJ/m ³)	FQ	ρ (g/cm ³)
Sem Co	1125	1008	883	224	0,85	7,19
Co ₄	1220	1190	1100	283	0,88	7,38
Co ₈	1139	1047	840	236	0,83	7,07
Co ₁₀	1192	963	809	245	0,81	7,27
Co ₁₂	1210	850	730	239	0,82	7,41
Co ₁₆	1204	690	531	249	0,85	7,33

Tabela 22 – Propriedades magnéticas e densidade dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0$ a 16) obtidos pelo processo D, com 5 horas de moagem (erro $\pm 2\%$).

Processo D (HD/HDDR)	B_r (mT)	$\mu_0 iH_c$ (mT)	$\mu_0 bH_c$ (mT)	$(BH)_{\text{max.}}$ (kJ/m ³)	FQ	ρ (g/cm ³)
Sem Co	1057	987	829	206	0,78	7,05
Co ₄	1140	1020	810	241	0,83	7,31
Co ₈	1083	936	780	221	0,81	7,35
Co ₁₀	1130	843	690	230	0,80	7,26
Co ₁₂	1150	740	630	228	0,83	7,34
Co ₁₆	1173	648	513	224	0,84	7,22

5.2.3 - Caracterização microestrutural dos ímãs permanentes de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ ($x= 0$ a 16) obtidos via HD e HD/HDDR

Os ímãs permanentes sinterizados, obtidos com as ligas magnéticas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ ($x = 0; 4; 8; 10; 12$ ou 16) (80% em peso) e $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{72,5}\text{B}_5\text{Cu}_{2,0}$ (20% em peso) via processo HD (20 horas de moagem) e via processo D (5 horas de moagem), também foram analisados por MEV e EDS para identificação das fases presentes. As ligas com Co_4 e Co_{12} já foram apresentadas no sub-ítem 5.1.3.

Nas Figuras 66 (a-b) e 67 (a-b) estão apresentadas as micrografias dos ímãs sinterizados de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0; 8; 10$ ou 16) através do processo HD, respectivamente. Nas Figuras 68 (a-b) e 69 (a-b) estão mostrados os ímãs sinterizados com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0; 8; 10$ ou 16) obtidos com o processo D, respectivamente. Nas Tabelas 23 e 24 estão apresentadas as composições químicas das fases presentes dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0; 8; 10$ ou 16) obtidos pelo processo HD e pelo processo D, respectivamente.

(a)

(b)

Figura 66 – Micrografias obtidas por MEV dos ímãs permanentes produzidos pelo processo HD com 20 horas de moagem: (a) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$; (b) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{Co}_8\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (2000x).

(a)

(b)

Figura 67 – Micrografias obtidas por MEV dos ímãs permanentes produzidos pelo processo HD com 20 horas de moagem: (a) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{Co}_{10}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$; (b) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (2000x).

(a)

(b)

Figura 68 – Micrografias obtidas por MEV dos ímãs permanentes produzidos pelo processo D: (a) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$; (b) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{Co}_8\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (2000x).

(a)

(b)

Figura 69 – Micrografias obtidas por MEV dos ímãs permanentes produzidos pelo processo D: (a) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{Co}_{10}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$; (b) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (2000x).

Tabela 23 – Composição química das fases determinadas por EDS dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0; 8; 10$ ou 16) produzidos pelo processo HD, com 20 horas de moagem (erro $\pm 2\%$).

Processo	Co (% at.)	Fase	Composição Química (% at.)			Pr:(Fe;Co) razão
			Pr	Fe	Co	
Processo HD (20 h)	0	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ϕ)	14,19	85,81	-	2 : (12,09)
		Pr_3Fe (Pr rico)	75,43	24,57	-	3: (0,98)
Processo HD (20 h)	8	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ (ϕ)	13,28	76,05	10,67	2:(11,45;1,61)
		$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ (Pr rico)	73,41	22,66	3,93	3:(0,93;0,16)
		$\text{Pr}(\text{FeCo})$	60,84	33,58	5,58	1:(0,55; 0,09)
		$\text{Pr}_{1+\epsilon}(\text{FeCo})_4\text{B}_4$ (η)	28,43	57,62	13,95	1: (2,03; 0,49)
Processo HD (20 h)	10	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ (ϕ)	14,12	75,87	10,01	2:(10,75;1,41)
		$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ (Pr rico)	73,49	20,96	5,55	3:(0,85;0,23)
		$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$ (Laves)	34,86	29,67	35,47	1:(0,85;1,02)
		$\text{Pr}_{1+\epsilon}(\text{FeCo})_4\text{B}_4$ (η)	26,59	57,38	16,03	1:(2,16;0,60)
Processo HD (20 h)	16	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ (ϕ)	12,91	74,94	12,15	2:(11,61;1,88)
		$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ (Pr rico)	75,52	21,83	2,65	3:(0,86;0,10)
		$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$ (Laves)	32,71	33,27	34,02	1:(1,05;1,04)

Tabela 24 – Composição química das fases determinadas por EDS dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0; 8; 10$ ou 16) produzidos pelo processo D, com 5 horas de moagem (erro $\pm 2\%$).

Processo	Co (% at.)	Fase	Composição Química (% at.)			Pr:(Fe;Co) razão
			Pr	Fe	Co	
Processo D (HD/HDDR)	0	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ϕ)	13,75	86,25	-	2:(12,54)
		Pr_3Fe (Pr rico)	73,29	26,71	-	3:(1,09)
Processo D (HD/HDDR)	8	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ (ϕ)	13,97	76,11	9,92	2:(10,89;1,42)
		$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ (Pr rico)	75,06	21,68	3,26	3:(0,86;0,13)
		$\text{Pr}(\text{FeCo})$	58,97	35,70	5,33	1:(0,60;0,09)
		$\text{Pr}_{1+\epsilon}(\text{FeCo})_4\text{B}_4$ (η)	29,14	58,95	11,91	1:(2,02;0,40)
Processo D (HD/HDDR)	10	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ (ϕ)	14,15	76,30	9,55	2:(10,78;1,35)
		$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ (Pr rico)	75,02	21,39	3,59	3: (0,85;0,14)
		$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$ (Laves)	31,99	30,67	37,34	1:(0,95;1,16)
		$\text{Pr}_{1+\epsilon}(\text{FeCo})_4\text{B}_4$ (η)	30,79	56,92	12,29	1:(1,84;0,40)
Processo D (HD/HDDR)	16	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ (ϕ)	15,23	76,04	8,73	2:(9,98;1,14)
		$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ (Pr rico)	74,33	21,74	3,93	3:(0,87;0,16)
		$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$ (Laves)	33,36	34,91	31,73	1:(1,05;0,95)

Nas micrografias dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0; 8; 10$ ou 16), obtidos pelo processo HD (20 horas de moagem) mostradas nas Figuras 66 (a-b) e 67 (a-b), verificou-se que com o aumento do teor de cobalto ocorreu o aparecimento das fases intergranulares: $\text{Pr}(\text{FeCo})$ e de Laves $\text{Pr}(\text{FeCo})_2$. A presença destas fases diminuem os valores de coercividade intrínseca, pois, são fases magneticamente moles e prejudicam o isolamento dos grãos da fase matriz $\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B} (\phi)$.

Nas micrografias dos ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0; 8; 10$ ou 16), obtidos pelo processo D mostradas nas Figuras 68 (a-b) e 69 (a-b) foram identificadas exatamente as mesmas fases em relação aos ímãs do processo HD. A fase rica em boro $\text{Pr}_{1+\epsilon}(\text{FeCo})_4\text{B}_4 (\eta)$ foi identificada apenas nos ímãs das ligas Co_8 e Co_{10} e, com exceção dos ímãs obtidos com a liga sem Co, todos os demais apresentaram fases deletérias às suas propriedades magnéticas.

5.2.4 - Tamanho de grão dos ímãs permanentes de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ ($x= 0$ a 16) obtidos via HD e HD/HDDR.

Os ímãs permanentes sinterizados, obtidos com as ligas magnéticas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0; 4; 8; 10; 12$ ou 16) (80% em peso) e $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{B}_5\text{Cu}_{2,0}$ (20% em peso) via processo HD (20 horas de moagem) e via processo D, foram analisados por MEV após ataque químico com água régia para a caracterização do tamanho de grão. Os ímãs com Co_4 e Co_{12} já foram apresentados no sub-ítem 5.1.4.

Nas Figuras 70 (a-b) e 71 (a-b) estão apresentadas as micrografias dos ímãs sinterizados de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0; 8; 10$ ou 16), após ataque químico, obtidos pelo processo HD com 20 horas de moagem. Nas Figuras 72 (a-b) e 73 (a-b) estão apresentadas às micrografias dos ímãs de igual composição obtidos pelo processo D, com 5 horas de moagem, respectivamente. Na Figura 74 está apresentada a variação de tamanho médio de grão em função do teor de cobalto e na Tabela 25 estão apresentados os valores de tamanho médio de grão com o respectivo desvio padrão dos ímãs obtidos pelo processo HD com 20 horas de moagem e pelo processo D com 5 horas de moagem.

(a)

(b)

Figura 70 – Micrografias obtidas por MEV, após ataque químico, dos ímãs permanentes produzidos pelo processo HD com 20 horas de moagem: (a) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$; (b) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{Co}_8\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (2000x).

(a)

(b)

Figura 71 – Micrografias obtidas por MEV após ataque químico dos ímãs permanentes produzidos pelo processo HD com 20 horas de moagem: (a) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{Co}_{10}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$; (b) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (2000x).

(a)

(b)

Figura 72 – Micrografias obtidas por MEV, após ataque químico, dos ímãs produzidos pelo processo D: (a) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$; (b) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{Co}_8\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (2000x).

(a)

(b)

Figura 73 – Micrografias obtidas por MEV, após ataque químico, dos ímãs produzidos pelo processo D: (a) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{Co}_{10}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$; (b) $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (2000x).

Figura 74 – Variação do tamanho médio de grão dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0$ a 16) obtidos pelo processo HD com 20 horas de moagem e pelo processo D com 5 horas de moagem.

Tabela 25 – Tamanho médio de grão ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0$ a 16) via processo HD com 20 horas de moagem e via processo D com 5 horas de moagem .

Teor de Co (at %)	Processo HD - 20 h		Processo D – 5 h	
	Diâmetro médio (μm)	Desvio Padrão	Diâmetro Médio (μm)	Desvio Padrão
Sem Co	3,03	2,11	5,51	2,12
Co₄	3,04	2,04	5,46	1,97
Co₈	3,11	2,15	5,43	2,01
Co₁₀	3,06	2,01	5,59	2,04
Co₁₂	3,10	1,90	5,58	2,07
Co₁₆	3,02	1,94	5,53	2,19

Pode-se observar que o tamanho médio de grão encontrado para os ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0; 4; 8; 10; 12$ ou 16) via processo HD com 20 horas de moagem teve uma pequena variação e, provavelmente, não influenciaram diretamente nas propriedades magnéticas.

O tamanho médio de grão dos ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0; 4; 8; 10; 12$ ou 16) via processo D também, como no caso dos ímãs HD, não tiveram grandes variações e, provavelmente, não influenciaram diretamente nas propriedades magnéticas. Com esses resultados, a produção de ímãs sinterizados com pós HDDR pode ser utilizado para a fabricação de materiais magnéticos com economia no tempo de processamento, dependendo da aplicação do material produzido.

6 – CONCLUSÕES

- A) O Tratamento Térmico efetuado, a 1070°C durante 20 horas, provou ser satisfatório, pois removeu a fase FeCo (livre), como confirmam os resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), antes e após o tratamento térmico proposto.
- B) No Processo de Decrepitação por Hidrogênio os ímãs obtidos com as ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ e $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ apresentaram as melhores propriedades magnéticas com tempo de moagem de 20 horas.
- C) Entre os processos (A,B,C,D), os ímãs que apresentaram as melhores propriedades magnéticas foram obtidos com o Processo D tanto para a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ como para a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$.
- D) Nos ímãs obtidos com as ligas magnéticas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0$ a 16) via Processo HD (20 h de moagem) encontramos as melhores propriedades magnéticas com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ ($B_r = 1220 \text{ mT}$, $\mu_0 iH_c = 1190 \text{ mT}$, $\mu_0 bH_c = 1100 \text{ mT}$, $BH_{\text{máx}} = 283 \text{ kJ/m}^3$).
- E) Nos ímãs obtidos com as ligas magnéticas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0$ a 16) via Processo D (5 h de moagem) encontramos o melhor valor de remanência com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ ($B_r = 1173 \text{ mT}$), o melhor valor de coercividade intrínseca e produto de energia máximo com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ ($\mu_0 iH_c = 1020 \text{ mT}$ e $BH_{\text{máx}} = 241 \text{ kJ/m}^3$), e melhor valor de coercividade indutiva com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_0$ ($\mu_0 bH_c = 829 \text{ mT}$).
- F) Com o aumento do teor de Cobalto de 0 % at para 16 % at favoreceu o desenvolvimento da fase de Laves $\text{Pr}(\text{FeCo})_2$ e com isso todos os ímãs

permanentes produzidos altos teores de Cobalto (10% at., 12% at., 16% at.) tiveram uma coercividade intrínseca ($\mu_0 iH_c$) inferior quando comparados com os ímãs permanentes produzidos com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ nos processos (HD – 20 h de moagem e Processo D).

- G) Os resultados de tamanho médio de grão da ligas com 4% at. e 12% at. de cobalto mostram que o tempo de moagem ideal para o Processo HD é de 20 horas e uma diminuição desse tempo pode acarretar em um decréscimo das propriedades magnéticas do material em questão.
- H) O aumento do diâmetro médio do grão e do desvio padrão ocasionou uma grande diminuição das propriedades dos ímãs obtidos pelos processos A, B, C. O desvio padrão dos ímãs obtidos pelo processo D, que foi inferior aos outros processos, indicou maior homogeneidade proporcionando uma relativa estabilidade das propriedades magnéticas e um alto fator de quadratura, com valores de remanência e coercividade intrínseca aceitáveis mesmo com o aumento do diâmetro médio do grão.
- I) Pode-se observar que o tamanho médio de grão encontrado para os ímãs $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0$ a 16) via processo HD (20 h de moagem) e via processo D tiveram uma pequena variação e, provavelmente, não influenciaram diretamente nas propriedades magnéticas.
- J) Utilizando o Processo D na produção de ímãs de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 0$ a 16) é possível uma economia de 75% no tempo de moagem em relação aos ímãs que apresentaram as melhores propriedades magnéticas do Processo HD.
- K) O processo HDDR pode ser utilizado na produção de pós para fabricação de ímãs sinterizados, dependendo da aplicação do material produzido.

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÂNGELO, J. D.; Estudo das propriedades e microestrutura de ímãs permanentes de terras raras e metais de transição preparados pelo processo de decrepitação por hidrogênio. Tese de Doutorado, IPEN, São Paulo, 2005.

ÂNGELO, J. D.; TAKIISHI, H.; COSTA, I.; FARIA, R. N. The influence of cobalt content on the magnetic properties and corrosion of PrFeCoCuNbB sintered magnets. In: 18th WORKSHOP ON HIGH PERFORMANCE MAGNETS & THEIR APPLICATIONS, ANNECY (FRANCE), p. 159-166, 2004

BARBOSA, L. P.; TAKIISHI, H.; FARIA, R. N. The effect of cobalt content on the microstructure of Pr-Fe-Co-B-Nb alloys and magnetic properties of HDDR. J. Magnetism and Magnetic Materials. v. 268, p. 132-139, 2004.

BIRMINGHAM, UNIVERSIDADE DE; History of Magnetism - The development of permanent magnets in the 20th Century,[acessado em 22 de março de 2008 – 14:57]. (2008-A)

Disponível em URL: http://www.aacg.bham.ac.uk/magnetic_materials/history.htm

BIRMINGHAM, UNIVERSIDADE DE; History of Magnetism - Brass bound lodestone, ferrite block and NdFeB magnet,[acessado em 22 de março de 2008 – 15:12]. (2008-B)

Disponível em URL: http://www.aacg.bham.ac.uk/magnetic_materials/history.htm

BIRMINGHAM, UNIVERSIDADE DE; The processing route for sintered NdFeB permanent magnets,[acessado em 22 de março de 2008 – 16:46]. (2008-C)

Disponível em URL:

http://www.aacg.bham.ac.uk/magnetic_materials/hard_magnets.htm

BOLTICH, E. B.; OSWALD, E.; HUANG, M. Q.; HIROSAWA, S.; WALLACE, W. E.; BURZO, E. Magnetic characteristic of $R_2Fe_{14}B$ systems prepared with high purity rare earth (R=Ce, Pr, Dy and Er). J. Appl. Phys., v. 57, n.1, p. 4106-4108, 1984.

CASTRO, A. R. M.; Textura Cristalográfica e Avaliação de Domínios Magnéticos em ímãs de Pr-Fe-B, tese de doutorado, IPEN, 2001.

COEY, J.M.D. Perspectives in permanent magnetism. J. Mag. Mag. Mat., v. 140-144, p. 1041-1044, 1995.

COEY, J.M.D. Rare-earth iron permanent magnets, Oxford, Clarendon Press, 1996.

COEY, J.M.D. Permanent magnet application. J. Mag. Mag. Mat., v. 248, p. 441-456, 2002.

CORFIELD, M. R.; WILLIAMS, A.J.; HARRIS, I.R. The effects of long term annealing at 1000°C for 24h on the microstructure and magnetic properties of Pr-Fe-B/Nd-Fe-B magnets based on $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ and $Nd_{16}Fe_{76}B_8$, Journal of Alloys and Compounds, 296, p 138-147, 2000.

CROAT, J. J.; HERBST, J. F.; LEE, R.W.; PINKERTON, F.E. Pr-Fe and Nd-Fe based materials: A new class of high-performance permanent magnets. J. Appl. Phys., v.55, n.6, p. 2078-2082, 1984.

CULLITY, B. D. Introduction to magnetic materials. New York, N.Y.: Addison-Wesley Publishing Company, 1972.

FARIA, R. N.; ABELL, J.S.; HARRIS, I.R. High coercivity sintered Pr-Fe-B-Cu magnets using the hydrogen decrepitation process, Journal of Alloys and Compounds, 177, p 311-320, 1991.

FARIA, R. N. The structure and properties of Pr/Nd-Fe-B-(Cu) permanent magnets and alloys. Thesis for the degree of doctor of philosophy - School of Metallurgy and Materials Faculty of Engineering University of Birmingham, 1993.

FARIA, R. N.; ABELL, J. S.; HARRIS, I. R., The effect of ingot heat treatment on the magnetic properties of Pr-Fe-B-Cu hydrogen decrepitation sintered magnets. J. Alloys and Compounds, v.185, p.81, 1992.

FARIA, R. N.; YIN, X. J.; ABELL, J.S.; HARRIS, I.R. Microstructural and magnetic studies of Pr-Fe-B-Cu HD sintered magnets. J. Mag. Mag. Mat., v.129, p.263-270, 1994.

FARIA, R. N.; WILLIAMS, A.J.; ABELL, J. S.; HARRIS, I. R. Magnetic properties of Pr-Fe-B sintered magnets produced from hydride powder and from partially and totally desrbed hydride powder.Fourteenth international workshop on rare-earths and their applications, September 1-4,1996, São Paulo, Brasil Proceedings, p. 570-9, 1996.

FARIA, R.N.; WILLIAMS, A.J.; HARRIS, I.R. High anisotropy in Pr-Fe-Co-B-Zr HDDR powders. J. Alloys and Compounds, v.287, p. L10-LI2, 1999-A.

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, J. Alloys and Compounds, v. 296, p. 219-222, 1999-B.

FARIA, R. N.; TAKIISHI, H.; LIMA, L.F.C.P.; COSTA, I. Praseodymium-based HD-sintered magnets produced using a moisture of cast alloys. J. Mag. Mag. Mat., v. 237, p.261-266, 2001.

FARIA, R. N.; LIMA, L. F. C. P. Introdução ao magnetismo dos materiais. São Paulo, S.P., Editora Livraria da Física, 2005.

FIDLER, J. On the role of the Nd-rich phases in sintered NdFeB magnets. IEEE Trans. Magn. v.21, no.5, September 1985.

FUSCO, A.G. Estudo da influência do Zircônio e Gálio nas propriedades magnéticas e na microestrutura dos ímãs permanentes à base de Praseodímio. Dissertação (mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2006.

HARRIS, I.R., The potential of hydrogen in permanent magnet production. J. Less-Common Metals, v. 131, p. 245-262, 1987.

HIROSAWA,S.;TSUBOKAWA,Y.;SHIMIZU,R.;10th Workshop on Re Magnets and Their Applications,2, 465, 1989.

IMAGE TOOL FOR WINDOWS VERSION 3.0 development team: Don Wilcox, Brent Dove, Doss Macdavid, David Greer, Copyright 1995-2002, The University of Texas Health Science in San Antonio, UTHSCSA. <http://ddsdx.uthscsa.edu/dig/itdesc.html>, acesso em 10/02/2008.

JIANG, S.Y.; CHEN, H.Y.; CHENG, S.F.; BOLTICH, E.B.; SANKAR, S.G.; LAUGHLIN, D.E.; WALLACE, W.E. Magnetic properties of R-Fe-B and R-Fe-Co-Al-B magnets (R=Pr and Nd). J. Appl. Phys, v. 64(10), p. 5510-12, 1988.

JINGHUA, T.; YIYING, H.; JINGKUI, L. The Pr-Fe-B ternary system, Scientia Sinica, vol.XXX, n. 6, p 607-619, 1987.

KIAVASH, A. and HARRIS, I. R. The production of a Nd₁₆Fe₇₆B₈ sintered magnet by the hydrogen decrepitation / hydrogen vibration milling route, Journal of Alloys and Compounds, 282, p.213-219, 1999.

KIM, A.S. and CAMP, F.E. High performance Nd-Fe-B magnets. J. Appl. Phys., v.79, nº 8, p. 5035-5039, 1997.

KNOBEL, M., Aplicações do Magnetismo, Revista Ciência Hoje, v. 36 (215), p.18-26, São Paulo, abril de 2005.

KOWN, H. W.; BOWEN, P.; HARRIS, I. R. A study of Pr-Fe-B-Cu permanent magnetic alloys. Journal of Alloys and Compounds, v. 182, p. 233-242, 1992.

MATSUURA, Y et al.; J. Appl. Phys. Lett., 55, 2083, 1985.

McGUINNESS, P. J.; HARRIS, I. R. The use of hydrogen in the production and characterization of Nd-Fe-B magnets, J. Appl. Phys., v.64, nº 10, p. 5308-5310, 1988.

ONELLI, J. C. S.; TSCHIPTSCHIN, A. P.; LANDGRAF, F. J. G.; 8TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MAGNETIC ANISOTROPY AND COERCIVITY IN RE-TM ALLOYS, Birmingham, 261, 1994.

PAIK, C. R.; NAKAMURA, H.; OKADA, M.; HOMMA, M. Effects of B content on magnetic properties and microstructures in R(Ce, Pr, Nd)-Fe-B alloys. In: 10TH INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATION, Kyoto, Japan, 16-19 May, 1989.

PARKER, R. J. Advances in permanent magnetism, New York, Wiley, 1990.

PEDZIWIATR, A.T.; JIANG, S.Y.; WALLACE, W.E., Structure and magnetism of the Pr₂Fe_{14-x}Co_xB system. J. Magn. Mater., v.62, p.29, 1986

PEDZIWIATR, A.T.; SANKAR, G.S.; WALLACE, W.E., The effect of Ga substitution on magnetic properties of Nd₂Fe₁₄B, and PrCo₅. J. Appl. Phys., v.63, n.8, p.3710, 1988

RAGG, O. M.; KEEGAN, G.; NAGEL, H.; HARRIS, I. R. The HD and HDDR process in the production of Nd-Fe-B permanent magnets. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 22, n.2/3, p. 333-342, 1997.

RAMESH, R AND SRIKRISHNA, K. Magnetization reversal in nucleation controlled magnets. I.Theory. *J. Appl. Phys.*, v. 64(11), p. 6406-15, 1988.

REZENDE, S. M.; *Magnetismo e Materiais Magnéticos no Brasil*, publicado no Boletim da SBF, Nº 3, Pernambuco, setembro de 1998.

SAGAWA, M.; FUJIMURA, S.; TOGAWA, N.; YAMAMOTO, H.; MATSUURA, Y. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe. *J. Appl. Phys.*, v. 55(6), p. 2083-87, 1984-A.

SAGAWA, M.; FUJIMURA, S.; YAMAMOTO, H.; MATSUURA, Y.; HIRAGA, K. Permanent magnet materials for based on Rare Earth-Iron-Boron tetragonal compounds (invited). *IEEE Trans. Mag.*, v. 20, nº 5, p. 1584-1589, 1984-B.

SILVA, S. C. Estudo da influência da temperatura nas propriedades magnéticas e na microestrutura nos ímãs permanentes à base de Pr-Fe-B-Co-Nb obtidos com Hidrogênio. Dissertação (mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2007.

SOARES, E. P. Caracterização magnética e microestrutural de ímãs permanentes sinterizados de Pr-Fe-B processados pela técnica de transferência de pós e utilizando Decrepitação por Hidrogênio. Dissertação (mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2005.

SZYMURA, S.; RABINOVICH, Y. M.; BALA, H.; SERGEEV, V. V.; POTAPOVA, L. V. Effect of grain size distribution on the properties of sintered (Nd, Dy)-(Fe, Co)-B magnets. J. Phys. III France, 2 (1992), p. 267-273, 1992.

TAKESHITA, T.; NAKAYAMA, R., Magnetic properties and microstructure of the NdFeB magnetic powder produced by hydrogen treatment. In 10th INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE – EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, May 16 – 19, Kyoto, Japan. P.551 – 557, 1989.

TAKIISHI, H. Estudo da Microestrutura e propriedades de ligas magnéticas e ímãs permanentes de Terras Raras – Metais de transição – Boro processados com Hidrogênio. Tese (doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2001.

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, 127, 223-225, 2002.

TOKUNAGA, M.; TOSIBE, M.; MEGURO, N.; HARADA, H. Microstructure of R-Fe-B sintered magnets, IEEE Trans. Magn., Vol.22, no.5, September 1986.

TROUT, S. R. Rare earth magnet industry in the USA: current status and future trends. In: XVII RARE EARTH PERMANENT MAGNET WORKSHOP, August 18-22, Newark, DE, USA, p. 1-5, 2002.

YAMAMOTO, H. et al.; IEEE Trans. Magnetics, 23 (5), 2100, 1987.

YANG, C.; CHOI, D.; LEE, W.; 6th Int. Symposium on Mag. Anis. And Coerc. in RE-TM Alloys, 367, 1990.