



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

**PREPARAÇÃO DE ÍMÃS HDDR E LIGAS DE Pr-Fe-Co-B-Nb-M  
(M= Al, P, Cu, Ga e/ou Gd) E CARACTERIZAÇÃO DE SUAS  
PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E RESISTÊNCIA À CORROSÃO**

*Mara Cristina Lopes de Oliveira*

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do grau de  
Doutor em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear – Materiais.

**Orientadora:**  
**Dra. Isolda Costa**  
**Co-Orientador:**  
**Dr. Rubens Nunes de Faria Jr.**

**São Paulo**  
**2009**

## **AGRADECIMENTOS**

À Dra. Isolda Costa por sua orientação, nesses anos de pesquisa pelo seu apoio e sua confiança sempre presentes.

Ao Dr. Rubens Nunes de Faria Jr. por sua co-orientação, principalmente na fase inicial deste trabalho e por suas palavras de incentivo.

Ao meu marido Dr. Renato Altobelli Antunes por sua ajuda e seu companheirismo que sempre nos mantiveram unidos ao longo deste trabalho.

Ao amigo e técnico do Laboratório de Corrosão do IPEN Olandir Vercino Corrêa por sua ajuda fundamental nestes longos anos de pesquisa.

Ao Dr. Hidetoshi pelas valiosas discussões.

Aos técnicos do Laboratório de Microscopia & Microanálise do IPEN Celso Vieira de Moraes, Glauson Aparecido Ferreira e Nildemar Aparecido Messias pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

A todos os colegas do laboratório de materiais magnéticos do IPEN, em especial ao Egberto, Suelany, Élio e ao Edson.

A todos os colegas do laboratório de Corrosão do IPEN e a Judith.

A meus amigos Fernanda Martins Queiroz, Sérgio Luiz de Assis, Emerson Alves Martins, e Stela M. F. Carvalho, pela boa convivência e pela amizade que com certeza continuará por muitos anos.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

## DEDICATÓRIA

**Ao meu Marido**  
***Renato Altobelli Antunes***

## RESUMO

### PREPARAÇÃO DE ÍMÃS HDDR E LIGAS DE Pr-Fe-Co-B-Nb-M (M= Al, P, Cu, Ga e/ou Gd) E CARACTERIZAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E RESISTÊNCIA À CORROSÃO

*Mara Cristina Lopes de Oliveira*

O processo HDDR tem-se mostrado de grande interesse para a produção de ímãs à base de terras raras e polímeros. Apresenta vantagens comerciais quando comparado com os ímãs sinterizados convencionais, por exemplo, pela facilidade e menores custos de produção. Com o desenvolvimento de pós anisotrópicos, utilizando praseodímio, as expectativas em relação a este processo aumentam e, também, a necessidade de se estudar novas composições e adições. Neste trabalho, foram investigadas as propriedades magnéticas de ímãs moldados com resina, preparados com pós de ligas magnéticas de PrFeB, usando o processo HDDR. A liga magnética padrão utilizada foi a  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ . Adições de elementos de liga como fósforo, cobre, alumínio, gálio e gadolínio foram realizadas com o objetivo de melhorar as propriedades magnéticas do material padrão. A caracterização microestrutural dos ímãs foi realizada por microscopia óptica e MEV. A complexidade da microestrutura influencia o comportamento eletroquímico das ligas magnéticas. A literatura sobre este assunto é escassa. Assim, a resistência à corrosão das diferentes ligas preparadas ao longo do trabalho foi avaliada por espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas de polarização potenciodinâmica. Foi estabelecida uma correlação entre as características microestruturais e o comportamento eletroquímico das ligas. Os resultados indicaram que adições de fósforo e alumínio em teores de até 1,0%p têm um efeito benéfico sobre as propriedades magnéticas e resistência à corrosão da liga padrão. A presença de cobre, por outro lado, diminui sensivelmente as propriedades magnéticas da liga padrão.

## ABSTRACT

### PREPARATION OF Pr-Fe-Co-B-Nb-M (M= Al, P, Cu, Ga and/or Gd) HDDR MAGNETS AND ALLOYS AND CHARACTERIZATION OF THEIR MAGNETIC PROPERTIES AND CORROSION RESISTANCE

*Mara Cristina Lopes de Oliveira*

HDDR process has attracted great interest for producing polymer- bonded rare-earth based magnets. It presents commercial advantages when compared with conventional sintered magnets owing to easy and low cost manufacturing. With the development of anisotropic powders using praseodymium, the expectations about this process grow e also the need for studying new compositions and alloy additions. In this work the magnetic properties of polymer-bonded magnets prepared with PrFeB magnetic alloys using HDDR process have been studied.  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  was used as the reference alloy Phosphorus, copper, aluminium, gallium and gadolynium additions have been performed to increase the magnetic properties of the reference alloy. The microstructural characterization of the magnets has been carried out through optical microscopy and SEM. The complex microstructure influences the electrochemical behavior of the magnetic alloys. The literature about this subject is scarce. Thus, the corrosion resistance of the different alloys prepared during this work was evaluated using electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization curves. A correlation between the microstructural features and the electrochemical behavior of the alloys has been established. The results showed that phosphorus and aluminium additions up to 1.0wt% had a beneficial effect on the magnetic properties and corrosion resistance of the alloys. Copper additions, on the other hand, strongly diminished the magnetic properties of the reference alloy.

<b>SUMÁRIO</b>	
<b>AGRADECIMENTOS</b>	II
<b>DEDICATÓRIA</b>	III
<b>RESUMO</b>	IV
<b>ABSTRACT</b>	V
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	1
<b>2. OBJETIVOS</b>	3
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	4
3.1 Propriedades Magnéticas	4
3.1.1 Energia anisotrópica cristalina	4
3.1.2 Remanência	5
3.1.3 Produto de energia e medidas de desmagnetização	6
3.1.4 Fator de Quadratura	6
3.1.5 Coercividade Intrínseca	8
3.1.6 Microestrutura e mecanismo de coercividade em ímãs permanentes	8
3.2 Processo HDDR	10
3.3 Estrutura cristalina do composto ternário $TR_2Fe_{14}B$	14
3.4 Propriedades magnéticas de ímãs HDDR de Pr-Fe-B	15
3.5 Efeito de elementos de liga sobre a resistência à corrosão	18
3.6 Proteção contra a corrosão	22
3.7 Efeitos da adição de elementos de liga sobre as propriedades magnéticas dos ímãs permanentes de TR-Fe-B	24
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	30
4.1 Materiais	30
4.2 Processamento dos ímãs HDDR de Pr-Fe-Co-B-Nb	30
4.3 Processamento dos ímãs HDDR	35
4.4 Caracterização Magnética	38
4.5 Caracterização microestrutural das ligas Pr-Fe-B	39
4.5.1 Contagem das frações das fases presentes nas ligas de Pr-Fe-B	39
4.6 Ensaio Eletroquímico	39

4.6.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) (ligas magnéticas)	39
4.6.3 Curvas de Polarização Potenciodinâmica	40
4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análise por meio de EDS	41
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	43
5.1 Efeito do teor de fósforo, cobre e alumínio sobre as propriedades magnéticas da liga padrão	43
5.2 Caracterização microestrutural das ligas magnéticas	49
5.3 Contagem das Frações de área das Fases Presentes nas Ligas de Pr-Fe-B.	57
5.4 Potencial de circuito aberto versus tempo de imersão	65
5.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	67
5.5.1. EIE em solução de $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	67
(a) Liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (padrão)	67
(b) Ligas com adição de fósforo	68
(c) Ligas com adição de cobre	71
(d) Ligas com adição de alumínio	74
(e) Comparação da resposta de impedância das ligas com adições de P, Cu e Al	77
(e) Ligas com adições simultâneas	79
<b>5.5.2 EIE em solução de <math>\text{Na}_2\text{HPO}_4</math> 0,02M + 10 mM de NaCl</b>	82
(a) Ligas com adição de fósforo	82
(b) Ligas com adição de alumínio	90
5.5.3. Influência do tempo de tratamento térmico sobre o comportamento eletroquímico das ligas com adição de fósforo	94
<b>5.6 Curvas de polarização potenciodinâmica</b>	98
(a) Solução 0,02M de $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	98
(b) Solução 0,02M de $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ + 10 mM NaCl	98
(c) Micrografias de MEV após polarização em solução 0,02M de $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	100

	103
<b>6 CONCLUSÕES</b>	
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	105
<b>8 TRABALHOS PUBLICADOS</b>	106
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	107



## ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela 1- Conversão de unidades e a relação entre os sistemas C.G.S e o S.I de unidades para as principais grandezas.	7
Tabela 2- Propriedades magnéticas de ímãs Nd-Fe-B produzidos com pós, isotrópicos e anisotrópicos, obtidos pelo processo HDDR.	13
Tabela 3- Propriedades magnéticas de ímãs de Pr-Fe-B produzidos pelo processo HDDR.	13
Tabela 4- Composição química das ligas magnéticas como recebidas contendo fósforo.	32
Tabela 5- Composição química das ligas magnéticas como recebidas contendo cobre.	33
Tabela 6- Composição química das ligas magnéticas como recebidas contendo alumínio.	33
Tabela 7- Composição química das ligas magnéticas como recebidas contendo gálio.	34
Tabela 8- Composição química das ligas magnéticas como recebidas contendo gadolínio.	34
Tabela 9- Composição química das ligas magnéticas como recebidas com adições simultâneas de alumínio, silício, cobre, gálio e gadolínio.	34
Tabela 10- Propriedades magnéticas dos ímãs HDDR, produzidos com as ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{M}_x$ (M = P, Cu ou Al) após homogeneização de 20 horas a 1100 °C.	46
Tabela 11- Propriedades magnéticas dos ímãs HDDR produzidos com ligas de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}(\text{N})_x$ após homogeneização a 1100 °C por 20 horas (erro $\pm 2\%$ ).	46
Tabela 12- Composição das fases presentes determinada por EDS, da liga padrão $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ nos estados bruto de fusão e homogeneizado a 1100°C.	50

<b>Tabela 13-</b>	<b>Composição das fases presentes determinada por EDS, da liga <math>\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,65}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,25}</math> antes e após o tratamento térmico.</b>	<b>52</b>
<b>Tabela 14-</b>	<b>Composição das fases presentes determinada por EDS da liga <math>\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{62,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Cu}_{1,0}</math>, antes e após o tratamento térmico.</b>	<b>53</b>
<b>Tabela 15-</b>	<b>Composição das fases presentes determinada por EDS, da liga <math>\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{62,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{1,0}</math>, antes e após tratamento térmico.</b>	<b>54</b>
<b>Tabela 16-</b>	<b>Composição das fases presentes determinada por EDS, da liga <math>\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,65}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,25}</math>.</b>	<b>55</b>
<b>Tabela 17-</b>	<b>Composição das fases presentes determinada por EDS, da liga <math>\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{62,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{C}_{1,0}</math></b>	<b>56</b>
<b>Tabela 18-</b>	<b>Composição das fases presentes determinada por EDS, da liga <math>\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{62,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{1,0}</math>.</b>	<b>56</b>
<b>Tabela 19-</b>	<b>Variação do potencial de circuito aberto ao longo do tempo (a e b) de imersão em solução de <math>\text{Na}_2\text{HPO}_4</math> 0,02M naturalmente aerada. E <math>\text{Na}_2\text{HPO}_4</math> 0,02M + 10 Mm NaCl</b>	<b>65</b>
<b>Tabela 20-</b>	<b>Valores de módulo de impedância correspondentes a frequência 0,01 Hz, das ligas PrFeCoBNb (padrão) e PrFeCoBNb com adições de <math>\text{P}_{0,01}</math>, <math>\text{P}_{0,04}</math> e <math>\text{P}_{0,25}</math> após 1, 10 e 30 dias de imersão em solução de <math>\text{Na}_2\text{HPO}_4</math> 0,02M naturalmente aerada, a temperatura ambiente.</b>	<b>70</b>
<b>Tabela 21-</b>	<b>Valores de módulo de impedância correspondentes a frequência 0,01 Hz, das ligas PrFeCoBNb (padrão) e PrFeCoBNb com adições de <math>\text{Cu}_{0,1}</math>, <math>\text{Cu}_{0,5}</math> e <math>\text{Cu}_{1,0}</math> após 1, 10 e 30 dias de imersão em solução de <math>\text{Na}_2\text{HPO}_4</math> 0,02M naturalmente aerada, a temperatura ambiente.</b>	<b>72</b>
<b>Tabela 22-</b>	<b>Valores de módulo de impedância correspondentes a frequência 0,01 Hz, das ligas PrFeCoBNb (padrão) e PrFeCoBNb com adições de <math>\text{Al}_{0,1}</math>, <math>\text{Al}_{0,5}</math> e <math>\text{Al}_{1,0}</math> após 1, 10 e 30</b>	<b>73</b>

dias de imersão em solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,02M naturalmente aerada, a temperatura ambiente.

- Tabela 23- Valores dos parâmetros ajustados, para as ligas padrão e  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,01}$  em solução de 0,02M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  + 10 mM de NaCl naturalmente aerada. 83
- Tabela 24- Valores dos parâmetros ajustados, para as ligas  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,04}$  e  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,25}$  na solução de 0,02M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  + 10 mM de NaCl naturalmente aerada. 89
- Tabela 25- Valores dos parâmetros ajustados, para as ligas  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,1}$  e  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,5}$  e  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{1,0}$  na solução de 0,02M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  + 10 mM de NaCl naturalmente aerada.

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b>	<b>Representação de um monocristal de ferro.</b>	<b>4</b>
<b>Figura 2-</b>	<b>Exemplo de curva de desmagnetização, no segundo quadrante mostrando as principais medidas magnéticas.</b>	<b>7</b>
<b>Figura 3-</b>	<b>Microestrutura idealizada de um ímã permanente de Tr-Fe-B.</b>	<b>9</b>
<b>Figura 4-</b>	<b>Célula unitária da estrutura tetragonal Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B.</b>	<b>14</b>
<b>Figura 5-</b>	<b>Liga magnética Pr-Fe-Co-B-Nb na forma como recebido.</b>	<b>30</b>
<b>Figura 6-</b>	<b>Fluxograma do processo de preparação dos ímãs empregando o processo HDDR.</b>	<b>31</b>
<b>Figura 7-</b>	<b>Sistema e preparação de pós HDDR (1) retorta e forno para tratamento HDDR, (2) sistema de vácuo mecânico e (3) cilindro de gás H<sub>2</sub>.</b>	<b>31</b>
<b>Figura 8-</b>	<b>Esquema típico do ciclo de tratamento térmico para obtenção de pós via HDDR, H (hidrogenação); D1 (desproporção); D2 (dessorção) e R (recombinação).</b>	<b>35</b>
<b>Figura 9-</b>	<b>Pós HDDR das amostras (a) Pr<sub>14</sub>Fe<sub>64</sub>Co<sub>16</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub> (padrão) e (b) Pr<sub>14</sub>Fe<sub>ba1</sub>Co<sub>16</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub>P utilizados na preparação dos ímãs HDDR.</b>	<b>36</b>
<b>Figura 10-</b>	<b>Pós HDDR das amostras de (c) Pr<sub>14</sub>Fe<sub>64</sub>Co<sub>16</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub>Cu e (d) Pr<sub>14</sub>Fe<sub>ba1</sub>Co<sub>16</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub>Al utilizados na preparação dos ímãs HDDR.</b>	<b>37</b>
<b>Figura 11-</b>	<b>Remanência e coercividade intrínseca versus teor de fósforo da liga Pr<sub>14</sub>Fe<sub>63,9-x</sub>Co<sub>16</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub>P<sub>x</sub> (x= 0,01; 0,04 e 0,25 % at.).</b>	<b>43</b>
<b>Figura 12-</b>	<b>Remanência e coercividade versus teor de cobre da liga Pr<sub>14</sub>Fe<sub>63,9-x</sub>Co<sub>16</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub>Cu<sub>x</sub> (x= 0,1; 0,3; 0,5 e 1,0).</b>	<b>44</b>
<b>Figura 13-</b>	<b>Remanência e coercividade versus teor de Alumínio da liga Pr<sub>14</sub>Fe<sub>63,9-x</sub>Co<sub>16</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub>Al<sub>x</sub> ( x= 0,1, 0,3, 0,5 e 1,0).</b>	<b>45</b>

<b>Figura 14-</b>	<b>Remanência e coercividade em função do número de elementos de liga adicionados aos ímãs HDDR à base de Pr.</b>	<b>47</b>
<b>Figura 15-</b>	<b>Curvas de desmagnetização no segundo quadrante dos ímãs HDDR, com adições de (P, Cu e Al).</b>	<b>48</b>
<b>Figura 16-</b>	<b>Espectros de EDS da liga <math>\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}</math> mostrando as composições das fases rica em Pr, Laves e <math>\phi</math>.</b>	<b>49</b>
<b>Figura 17-</b>	<b>Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados da liga (padrão) <math>\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}</math> nos estados: a) bruto de fusão e b) homogeneizado.</b>	<b>50</b>
<b>Figura 18-</b>	<b>Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados da liga <math>\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,65}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,25}</math> nos estados: a) bruto de fusão e b) homogeneizado.</b>	<b>51</b>
<b>Figura 19-</b>	<b>Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga <math>\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{62,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Cu}_{1,0}</math> nos estados: a) bruto de fusão e b) homogeneizado.</b>	<b>52</b>
<b>Figura 20-</b>	<b>Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga <math>\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{62,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{1,0}</math> nos estados: a) bruto de fusão e b) homogeneizado.</b>	<b>53</b>
<b>Figura 21-</b>	<b>Espectro de EDS da liga homogeneizada de <math>\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,65}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,25}</math> na região de contorno entre as fases <math>\text{Pr}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}</math> (<math>\phi</math>) e <math>\text{Pr}_3(\text{FeCo})</math>, indicando a presença de P.</b>	<b>55</b>
<b>Figura 22-</b>	<b>Espectro de EDS da liga homogeneizada de <math>\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{62,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Cu}_{1,0}</math> na região de contorno entre as fases <math>\text{Pr}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}</math> (<math>\phi</math>) e <math>\text{Pr}_3(\text{FeCo})</math>, indicando a presença de Cu.</b>	<b>56</b>
<b>Figura 23-</b>	<b>Espectro de EDS da liga homogeneizada de <math>\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{62,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{1,0}</math> na região de contorno entre as fases <math>\text{Pr}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}</math> (<math>\phi</math>) e <math>\text{Pr}_3(\text{FeCo})</math>, indicando a presença de Al.</b>	<b>57</b>
<b>Figura 24-</b>	<b>(a) Contagem da fração de área de fases da amostra <math>\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}</math>(padrão) bruto de fusão. (b) Contagem da</b>	<b>58</b>

fração de área de Fases da amostra padrão homogeneizada a 1100 °C por 20 horas.

- Figura 25- Contagem da fração de área de fases da amostra 59  
(a e b)  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,01}$  bruto de fusão e homogeneizada a 1100 °C por 20 horas.
- Figura 26- Contagem da fração de área de fases da amostra 60  
(a e b)  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,04}$  bruto de fusão e homogeneizada a 1100 °C por 20 horas.
- Figura 27- Contagem da fração de área de fases da amostra 61  
(a e b)  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,25}$  bruto de fusão e homogeneizada a 1100 °C por 20 horas.
- Figura 28- Contagem da fração de área de fases da amostra 62  
(a e b)  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,1}$  bruto de fusão e homogeneizada a 1100 °C por 20 horas.
- Figura 29- Contagem da fração de área de fases da amostra 63  
(a e b)  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,5}$  bruto de fusão e homogeneizada a 1100 °C.
- Figura 30- Contagem da fração de área de fases da amostra 64  
(a e b)  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{1,0}$  bruto de fusão e e homogeneizada a 1100 °C por 20 horas.
- Figura 31- (a) Diagramas de Nyquist e (b) Bode (ângulo de fase) das 67  
ligas  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  (padrão) após 1, 10 e 30 dias de imersão em solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,02M naturalmente aerada, a temperatura ambiente.
- Figura 32- Diagramas de Nyquist e Bode (ângulo de fase) das ligas 69  
 $\text{PrFeCoBNb}$  (padrão) e  $\text{PrFeCoBNb}$  com adições de  $\text{P}_{0,01}$ ,  $\text{P}_{0,04}$  e  $\text{P}_{0,25}$  após 1, 10 e 30 dias de imersão em solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,02M naturalmente aerada, a temperatura ambiente.
- Figura 33- Diagramas de impedância (a) Nyquist (b) Bode (ângulo de 73  
fase) para as ligas  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (padrão) comparando

com as ligas de  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}\text{Cu}_x$  ( $x=0,1 ; 0,5$  e  $1,0$ ) após 1 ,10 e 30 dias de imersão em solução 0,02M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  naturalmente aerada.

- Figura 34- Diagramas de: (a) Nyquist e (b) Bode (ângulo de fase) para as ligas  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}$ (padrão) comparando com as ligas de  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}\text{Al}_x$  ( $x=0.1 , 0.5$  e  $1.0$ ) após 1 ,10 e 30 dias de imersão em solução 0,02M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  naturalmente aerada. 76
- Figura 35- Diagramas de: (a) Nyquist e (b) Bode (ângulo de fase) para a liga padrão e com adições de P, Cu e Al que apresentaram maiores impedância após 30 dias de imersão. 78
- Figura 36- Diagramas de impedância (a) Nyquist (b) Bode (ângulo de fase) para as ligas  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}$ (padrão) e para as ligas de  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{0.1}, \text{Al}_{0.1}\text{Si}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}, \text{Al}_{0.1}\text{Si}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}$ , após 1, 10 e 30 dias de imersão em solução 0,02M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  naturalmente aerada. 81
- Figura 37- Diagramas de Bode para os resultados experimentais e os obtidos com o ajuste, para a amostra de  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}\text{P}_{0,01}$  para 1, 7, e 10 dias de imersão (a) em solução de 0,02M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (b) em solução de 0,02M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  + 10 mM de NaCl naturalmente aerada. 84
- Figura 38- Circuito elétrico equivalente utilizado para o ajuste dos dados experimentais obtidos da amostra de  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}\text{P}_{0,01}$ . 85
- Figura 39- Diagramas de Bode para os resultados experimentais e os obtidos com o ajuste, para a amostra de  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}$  (Padrão) para 1, 7, e 10 dias de imersão (a) em solução de 0,02M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (b) em solução de 0,02M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  + 10 mM de NaCl naturalmente aerada. 86
- Figura 40- Diagramas de Bode experimentais e ajustados da amostra de  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}\text{P}_{0,04}$  após 1, 7, e 10 dias de imersão (a) 87

em solução de 0,02M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (b) em solução de 0,02M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 10 mM de NaCl naturalmente aerada.

- Figura 41- Diagramas de Bode experimentais e ajustados, a amostra de 88  
Pr<sub>14</sub>Fe<sub>bal</sub>Co<sub>16</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub>P<sub>0,25</sub> para 1, 7, e 10 dias de imersão (a) em  
solução de 0,02M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (b) em solução de 0,02M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>  
+ 10 mM de NaCl naturalmente aerada.
- Figura 42- Diagramas de Bode experimentais e ajustados da amostra de 91  
Pr<sub>14</sub>Fe<sub>bal</sub>Co<sub>16</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub>Al<sub>0,1</sub> para 1, 7, e 10 dias de imersão (a) em  
solução de 0,02M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (b) em solução de 0,02M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>  
+ 10 mM de NaCl naturalmente aerada.
- Figura 43- Diagramas de Bode experimentais e ajustados da amostra de 93  
Pr<sub>14</sub>Fe<sub>bal</sub>Co<sub>16</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub>Al<sub>0,5</sub> para 1, 7, e 10 dias de imersão (a) em  
solução de 0,02M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (b) em solução de 0,02M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>  
+ 10 mM de NaCl naturalmente aerada.
- Figura 44- Diagramas de Bode experimentais e ajustados da amostra de 94  
Pr<sub>14</sub>Fe<sub>bal</sub>Co<sub>16</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub>Al<sub>1,0</sub> para 1, 7, e 10 dias de imersão (a) em  
solução de 0,02M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (b) em solução de 0,02M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>  
+ 10 mM de NaCl naturalmente aerada.
- Figura 45- Micrografias de MEV das ligas tratadas termicamente a 96  
1100°C por: (a) 10h (b) 15h e (c) 20h.
- Figura 46- Diagramas de (a) Nyquist e de ângulo de fase de Bode (b) 97  
para a liga Pr<sub>14</sub>Fe<sub>bal</sub>Co<sub>16</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub>P<sub>0,01</sub> recozida por 10h, 15h e  
20h obtidos após 30 dias em 0,02M de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.
- Figura 47- Curvas de polarização anódica obtidas para a liga 97  
Pr<sub>14</sub>Fe<sub>bal</sub>Co<sub>16</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub>P<sub>0,01</sub> homogeneizadas após 30 dias de  
imersão na solução 0,02M de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> a temperatura  
ambiente.
- Figura 49- Curvas anódica e catódica das ligas P<sub>0,25</sub> e Al<sub>0,5</sub> obtidas após 101  
10 dias de imersão em solução 0,02M de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> e 0,02M de  
Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 10 mM NaCl naturalmente aerada a temperatura  
ambiente.



**Figura 50- Micrografias de MEV das ligas (a) Al<sub>1,0</sub> e (b) P<sub>0,01</sub> após ensaio 102 de polarização potenciodinâmica em solução 0,02M de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> naturalmente aerada a temperatura ambiente.**

## 1 INTRODUÇÃO

Ímãs permanentes podem ser fabricados por metalurgia do pó usando uma resina para a consolidação do pó em um corpo rígido. A finalidade principal é a diminuição de custos na produção, pois a etapa de sinterização é eliminada. Inúmeras aplicações não necessitam de ímãs com excelentes propriedades magnéticas como as fornecidas por um material sinterizado, por exemplo: alto falante de carro. Um método muito promissor para a produção de pós magnéticos é o processo de hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (HDDR), que foi desenvolvido para ímãs permanentes de terras raras.

O praseodímio é similar ao neodímio em seu estado elementar e em compostos do tipo TR-Fe-B. Ambos têm estrutura tetragonal e as temperaturas de Curie são muito próximas (586 K para o  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e 569 K para o  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ). A magnetização de saturação ( $M_s$ ) da fase  $\phi$  ( $\text{TR}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) para ambas as ligas é de 1,56 T para Pr e de 1,60 T para o Nd (CORFIELD et al. 2000). Segundo Kim et al. (2000) o composto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  é inadequado para o uso em temperaturas muito baixas, pois ocorre um fenômeno de reorientação de spins abaixo de 135K, diminuindo a magnetização de saturação ( $M_s$ ). Pourarian et al. (1988) também chamam a atenção para este comportamento. O composto  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , por outro lado, tem propriedades magnéticas tão boas quanto o  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mesmo abaixo de 135 K em consequência de uma forte anisotropia magnetocristalina.

Com o desenvolvimento no Japão e Europa de ímãs isotrópicos e anisotrópicos de neodímio-ferro-boro via hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (HDDR), vários trabalhos vêm sendo dedicados ao estudo destes materiais visando aperfeiçoar suas propriedades magnéticas (TAKESHITA 1989 e MCGUINESS et al 1992). Este é um processo alternativo de grande perspectiva para a produção de pós de ligas magnéticas de terras raras - ferro - boro com boas propriedades. Ainda se encontra em um estágio inicial de exploração comercial e tem se mostrado vantajoso para a preparação de ímãs permanentes com polímeros, apresentando menores custos em relação aos ímãs produzidos por sinterização.

Estudos iniciais desenvolvidos no Laboratório de Materiais Magnéticos do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) mostraram que a liga

Pr-Fe-Co-B-Nb produzida a partir do processo HDDR apresenta propriedades magnéticas de grande interesse para aplicações comerciais como ímãs permanentes (BARBOSA 2005). A partir destes estudos surgiu o interesse de se avaliar os efeitos da adição de outros elementos de liga a este material, com o objetivo de alcançar propriedades magnéticas ainda melhores.

O comportamento magnético da liga Pr-Fe-Co-B-Nb com adição de Cu, Al, P, Ga, Gd e Si ainda é pouco conhecido na literatura. Sabe-se que a adição destes elementos influencia de maneira marcante propriedades como coercividade intrínseca, remanência e produto de energia máximo em ímãs permanentes à base de Nd. É interessante também conhecer seus efeitos sobre as propriedades magnéticas dos ímãs à base de Pr, buscando ampliar a possibilidade de aplicação comercial destes materiais em substituição aos ímãs à base de Nd, que apresentam custo mais elevado.

A resistência à corrosão dos ímãs permanentes à base de terras-raras é baixa em uma variedade de ambientes (BALA et al. 1996; STEYAERT et al. 1997; LISZKOWSKI et al. 2001). Tal fato é uma consequência da microestrutura complexa destes materiais, os quais são constituídos por fases de diferente reatividade química. Seu desempenho satisfatório ao longo do tempo depende, assim, do uso de métodos de proteção contra a corrosão.

O comportamento eletroquímico dos ímãs permanentes à base de praseodímio é pouco conhecido. Portanto, além do interesse na investigação de suas propriedades magnéticas, é importante avaliar sua resistência à corrosão em meios aquosos e determinar o mecanismo responsável pelos processos eletroquímicos observados. Estas informações não são encontradas na literatura. A partir de seu conhecimento será possível desenvolver materiais mais resistentes ou métodos de proteção mais eficientes.

## 2 OBJETIVOS

Os objetivos principais deste trabalho foram a preparação de ímãs à base de Pr-Fe-Co-B-Nb com adição simultânea, em várias proporções, de Al, P, Cu, Ga e Gd utilizando o processo HDDR e a caracterização de suas propriedades magnéticas e resistência à corrosão. É importante salientar que estes materiais foram desenvolvidos durante este estudo. Não são disponíveis comercialmente. O conhecimento de suas propriedades traz contribuições inéditas para a comunidade científica da área de materiais magnéticos, criando as bases para a consolidação tecnológica de novos produtos comerciais.

Como objetivos específicos, o trabalho envolve os seguintes itens:

1. Processar as ligas magnéticas de Pr-Fe-Co-B-Nb com adição de Al, P, Cu, Ga e Gd via HDDR após tratamento térmico.
2. Estabelecer correlações entre os vários elementos de liga e as propriedades magnéticas apresentadas pelos respectivos ímãs permanentes.
3. Caracterizar a microestrutura e as propriedades magnéticas das ligas produzidas.
4. Estudar o comportamento eletroquímico das diferentes ligas magnéticas;
5. Investigar as fases presentes nas ligas e sua inter-relação com a resistência à corrosão.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Propriedades Magnéticas

As definições de algumas propriedades magnéticas são apresentadas na presente seção. Ao longo do texto estes termos são extensivamente abordados e a compreensão dos resultados e discussões é facilitada se os conceitos associados a eles são conhecidos. O objetivo desta seção é apresentar estes conceitos.

##### 3.1.1 Energia anisotrópica cristalina

Anisotropia significa ter diferentes propriedades em diferentes direções. Anisotropia magnetocristalina é a preferência dos ímãs atômicos a se orientarem segundo certos eixos cristalinos do material. O ferro se cristaliza no sistema cúbico e tem, portanto, três eixos cristalográficos, como mostra a figura 1. Para movimentar os ímãs atômicos da direção preferencial (ou eixo fácil) para o eixo menos favorável (difícil) é necessária uma considerável quantidade de energia. A diferença de energia para a magnetização do cristal nestas duas direções é a energia anisotrópica magnetocristalina. Esta dificuldade de rotação dos momentos atômicos devido à anisotropia cristalina é que possibilita a retenção da magnetização em certos materiais. A anisotropia é também a razão pela qual domínios em um material ferromagnético tornam-se magnetizados em certas direções quando este é resfriado abaixo de sua temperatura de Curie.

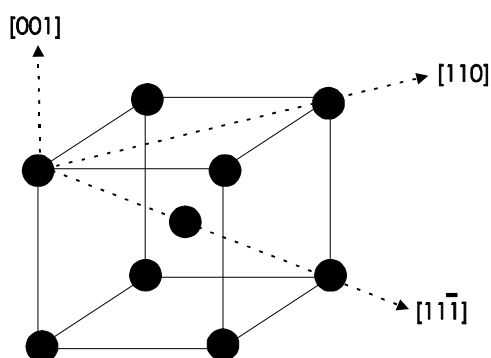


Figura 1. Representação de um monocristal de ferro com os eixos dados pelos três índices de Miller: [001] (fácil), [110] e [111] (difícil).

A anisotropia de um cristal é, geralmente, expressa em termos de constantes anisotrópicas (K). Para um cristal com uma direção fácil, ou seja, uniaxial, a energia anisotrópica é expressa como:

$$E = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots \quad (1)$$

Geralmente só é necessário considerar o primeiro termo e  $K_1$  é denominado constante anisotrópica do material. Outra quantidade usada para descrever a anisotropia é o campo anisotrópico ( $H_A$ ), (equação 2) necessário para movimentar a magnetização da direção fácil para outra, dado por:

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

Onde  $M_s$  é a magnetização de saturação para a direção especificada a uma temperatura determinada (FARIA e LIMA 2005).

### 3.1.2 Remanência

As propriedades magnéticas medidas na curva de desmagnetização estão relacionadas com as propriedades microscópicas. A remanência, representa o campo produzido por um material magnetizado, ou o campo retido quando há eliminação do campo externo aplicado.

O limite superior desta propriedade magnética é dado pela magnetização de saturação do material ( $M_s$ ). A magnetização de saturação é uma propriedade intrínseca do material e quanto maior for esta propriedade maior será o campo produzido pelo ímã. Ela também depende da orientação cristalográfica média ( $\langle \cos \theta \rangle$ ) dos grãos magnéticos do material. O fator  $\langle \cos \theta \rangle$  varia de 0,5, para um material em que os grãos estão aleatoriamente orientados, até 1, para o caso ideal em que há uma total orientação cristalográfica (o símbolo  $\langle \rangle$  significa que é o valor médio de todos os grãos contidos no material). Quanto maior o número de grãos com orientação na direção de fácil magnetização, maior será sua remanência, a qual pode ser medida por meio de um permeâmetro ou magnetômetro de amostra vibrante. A fração volumétrica de grãos magnéticos (f) que o material contém também influencia, podendo variar de 0 até 1; o fator de densidade (P) O fator P, relação entre a densidade teórica ( $\rho_T$ ) e a densidade real

( $\rho_r$ ). A remanência de um material magnético é dada, em tesla, pela equação 3 (FARIA E LIMA 2005).

$$B_r = \langle \cos \theta \rangle \cdot f \cdot P \cdot \mu_0 \cdot M_s \quad (3)$$

### 3.1.3 Fator de Quadratura

O fator de quadratura (FQ) é definido pela curva de desmagnetização intrínseca no segundo quadrante. Para obtê-lo é necessário definir uma grandeza  $H_k$ , que representa o valor do campo desmagnetizante, responsável pela redução de 10% da remanência. O fator de quadratura é uma grandeza adimensional dada pelo quociente entre,  $H_k$  e  $iH_C$ , do material, ou seja:

$$FQ = \frac{H_k}{iH_C}$$

Quanto mais próximo de 1, maior a estabilidade de um ímã quando submetido a um campo desmagnetizante. Fisicamente, este fator representa o número de grãos magnéticos, que compõe o ímã permanente, que já reverteu sua magnetização devido à aplicação do campo desmagnetizante. Desta forma, um ímã ideal seria aquele no qual os grãos reverteriam concomitantemente sua magnetização para um dado valor do campo magnético reverso. Um ímã permanente de qualidade deve ter fator de quadratura um valor superior a 0,9 (FARIA e LIMA 2005).

### 3.1.4 Produto de energia e medidas de desmagnetização

Na Figura 2 estão apresentadas as curvas de desmagnetização intrínseca  $M \times H$  e a curva de desmagnetização indutiva  $B \times H$ . A partir da curva  $M \times H$  podem ser determinados, a indução remanente, o campo coercivo intrínseco e o  $H_k$ . O  $H_k$  é um índice de retangularidade do segundo quadrante da curva de histerese. Na curva indutiva de desmagnetização  $B \times H$ , quando os valores de  $B$  e  $H$  da curva de desmagnetização) são multiplicados um pelo outro, encontra-se um valor máximo que é conhecido como produto de energia máximo ou  $(BH)_{\text{máx}}$ . O produto de energia máximo é uma medida útil do desempenho de um ímã permanente. Esta propriedade é inversamente proporcional ao volume de material

magnético necessário para se produzir um determinado campo magnético. Quanto maior este valor, menor será o volume de material necessário para se produzir este campo (FARIA E LIMA 2005).

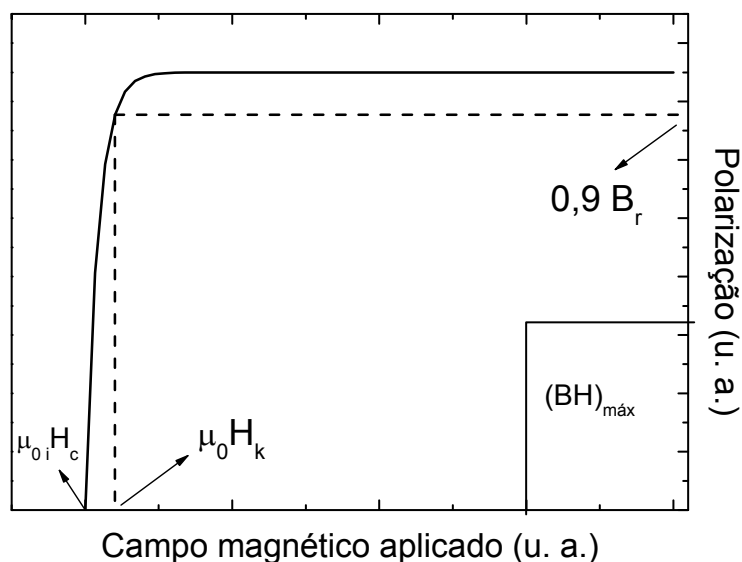


Figura 2. Exemplo de curva de desmagnetização, no segundo quadrante mostrando as principais medidas magnéticas.

### Unidades Magnéticas

No estudo do magnetismo são utilizados dois sistemas diferentes de unidades de medida o C.G.S e o S.I. O sistema C.G.S de Gauss ou Gaussiano é bastante usado pela maioria dos pesquisadores atuante na área de materiais magnéticos, devido à igualdade dimensional entre a densidade de fluxo magnético (B) e o campo magnetizante (H).

Na Tabela 1 é apresentado a conversão de unidades e a relação entre os dois sistemas de unidades para as principais grandezas. (CULLITY, 1972).

Tabela 1 – Conversão de unidades

Grandeza	C.G.S	S.I	Relação C.G.S/S.I
H	Oersted (Oe)	A/m	1 Oe = 79,58 A/m
$\mu_0 H$	Oersted (Oe)	Tesla (T)	1 Oe = $10^{-4}$ T
B	Gauss (G)	Tesla (T)	1 G = $10^{-4}$ T
$(BH)_{m\acute{a}x}$	MGOe	$\text{kJ/m}^3$	1MGOe = 7,958 $\text{kJ/m}^3$



### 3.1.5 Coercividade Intrínseca

Coercividade ou campo coercitivo é a resistência de um ímã a um campo desmagnetizante (contrário ou reverso). Quanto maior a coercividade mais difícil a desmagnetização de um ímã permanente. A coercividade intrínseca ( $\mu_0 iH_c$ ) de um ímã permanente sinterizado à temperatura ambiente pode ser expressa por:

$$\mu_0 iH_c = c \mu_0 H_A - N \mu_0 M_s \quad (4)$$

onde  $c$  e  $N$  são dois fatores que dependem da microestrutura do ímã permanente e  $H_A$ , o campo anisotrópico do material e  $M_s$  é a magnetização de saturação.

A origem da coercividade está relacionada com a anisotropia magnetocristalina uniaxial. Não é uma propriedade intrínseca e depende principalmente da microestrutura, a qual, por sua vez, é fortemente influenciada pela história térmica do material (YANG et al. 1993). A razão pela qual a coercividade não é igual ao campo anisotrópico consiste na heterogeneidade dos grãos devido a existência de muitos domínios que oferecem regiões de energia favorável a magnetização reversa. A magnetização reversa começa com a nucleação de um domínio reverso na região de energia favorável e se propaga através do grão.

### 3.1.6 Microestrutura e mecanismo de coercividade em ímãs permanentes Tr-Fe-B

Um ímã ideal é constituído somente por duas fases: a fase ferromagnética ( $\phi$ ) 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  $\phi$ , pela formação de uma camada fina, conforme mostrado esquematicamente na Figura 3, 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  $\phi$  e menor a remanência. Por outro lado, grãos como  $\phi_1$  e  $\phi_2$ , que se tocam, permitem que a movimentação das paredes de Bloch favoreça

a passagem de domínios magnéticos reversos de um grão para outro, durante a aplicação de um campo contrário.

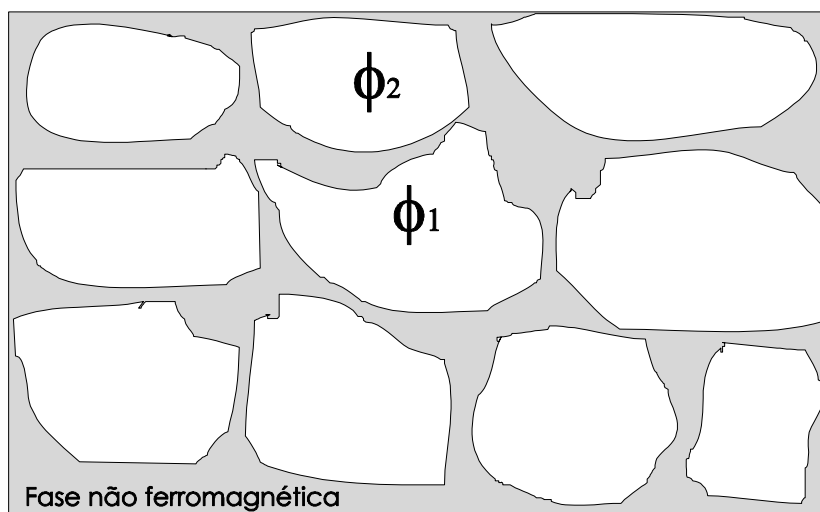


Figura 3. Microestrutura idealizada de um ímã permanente de Tr-Fe-B.

Os grãos da fase matriz ( $\phi$ ) devem ter um tamanho médio de 3 a 8  $\mu\text{m}$  e uma só 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  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  apresentam, pelo menos, três fases principais: a fase tetragonal  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , a fase rica em boro  $\text{Nd}_{1+e}\text{Fe}_4\text{B}_4$  e a fase rica em terra rara. A fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , ou fase matriz, é magneticamente dura e responsável pelas propriedades magnéticas apresentadas por este tipo de ímã permanente. Esta fase ferromagnética tem estrutura tetragonal e é denominada, simplesmente, fase  $\phi$ . A fase  $\text{Nd}_{1+e}\text{Fe}_4\text{B}_4$  é paramagnética à temperatura ambiente e está presente na microestrutura destes ímãs. É chamada fase rica em boro, e também normalmente, denominada de fase  $\eta$ . A fase rica em terra rara é, normalmente, mencionada como a fase não magnética que está distribuída ao redor dos grãos e deve promover o isolamento perfeito da fase matriz, proporcionando, assim, uma boa coercividade. A coercividade de ímãs permanentes à base de terras raras e metais de transição se dá por ancoramento (“pinning”) ou nucleação (“nucleation”) das paredes de Bloch. No primeiro caso, típico de ímãs de  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ , a coercividade é

determinada pelo aprisionamento ou ancoramento das paredes de domínio em defeitos, dentre eles precipitados presentes no material. Quanto maior for a dificuldade de movimentação das paredes dentro do material, devido a estas imperfeições, maior será a coercividade do ímã permanente. Já para o mecanismo de nucleação, típico de ímãs de neodímio-ferro-boro, a coercividade é determinada pelo aparecimento ou nucleação de domínios reversos. Quando, um domínio com orientação contrária, nuclear na fase magneticamente dura, a parede dele percorrerá instantaneamente o grão revertendo sua magnetização. Assim, maior coercividade será obtida em materiais que apresentem uma maior dificuldade para o aparecimento de domínios reversos. Neste caso, impurezas ou precipitados presentes no material, assim como defeitos da rede cristalina, favorecem o aparecimento de domínios reversos e diminuem a coercividade, desempenhando, portanto, um papel oposto àquele esperado nos materiais com coercividade controlada por ancoramento (FARIA e LIMA 2005).

### 3.2 Processo HDDR

O processamento via HDDR das ligas à base de terras raras e metais de transição é realizado a altas temperaturas na presença de hidrogênio (sob pressões relativamente baixas) e o material resultante é constituído por grãos finos e uniformes (0,3  $\mu\text{m}$ ). A adição de zircônio e gálio às ligas de Nd-Fe-B induz uma alta anisotropia nestes materiais (NAKAYAMA et al. 1993). Faria et al (1999-A) e (1999-B), em investigações realizadas na produção de pós anisotrópicos à base de praseodímio, verificaram que estes materiais são mais fáceis de produzir via HDDR do que aqueles à base de neodímio.

Em 1989, Takeshita e Nakayama, no trabalho pioneiro com pós à base de Nd-Fe-B obtidos via tratamento com hidrogênio a alta temperatura, mostraram que o material produzido desta forma era composto de grãos finos da ordem de 300 nm, sendo magneticamente isotrópico e possuindo uma força coerciva maior que 796 kA/m. Ímãs com polímeros produzidos com este material apresentaram um produto de energia máximo ( $BH_{\text{máx}}$ ) de 63,7  $\text{kJ/m}^3$ . Posteriormente, este tratamento foi denominado HDDR por McGuinness et al (1990-A e 1990-B), que produziram ímãs poliméricos utilizando as ligas  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  e  $\text{Nd}_{12,3}\text{Fe}_{81,9}\text{B}_{5,8}$ .

Porém, estes materiais também mostraram ser isotrópicos. Basicamente, este novo processo desenvolvido pelos japoneses e europeus consistia no aquecimento da liga (com grãos da fase magnética que podem variar de 20 a 100  $\mu\text{m}$ ) na presença de gás hidrogênio ( $p_{\text{H}_2} \sim 1$  bar) até temperaturas que podem atingir 900°C, seguido de vácuo e resfriamento rápido (NAKAYAMA e ZHANG 1991). Este processamento é afetado por um grande número de variáveis inter-relacionadas, como tempo de reação, pressão de  $\text{H}_2$  e temperatura (RAGG et al. 1986).

Na primeira etapa (hidrogenação), a liga magnética absorve hidrogênio, formando hidretos nos contornos de grão com a fase matriz  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $\phi$ ), e fase rica em Nd com conseqüente decrepitação da liga. Já a alta temperatura, sob atmosfera de  $\text{H}_2$ , ocorre a reação de desproporção da fase matriz ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ), formando  $\text{NdH}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$  e  $\text{Fe-}\alpha$ . Finalmente, ao se realizar vácuo ( $10^{-1}$  bar) no sistema, há dessorção do hidrogênio, fazendo com que ocorra a recombinação, formando grãos refinados da fase magneticamente dura com aproximadamente 0,3  $\mu\text{m}$  (mono-domínio da fase  $\phi$ ) (MCGUINESS et al. 1990-A, NAKAYAMA 1993 e RAGG 1996). É possível obter pós com alta coercividade (ISNARD et al. 1996).

Ragg et al. (1997) avaliaram a influência de diversos parâmetros de processo sobre as propriedades magnéticas de ímãs de NdFeB produzidos pelo método HDDR. Verificaram que a manutenção do material magnético no estado desproporcionado por longos períodos de tempo aumenta sua coercividade. Além disso, a elevação da temperatura durante o estágio de desproporção aumenta a remanência. A redução da pressão de hidrogênio durante este mesmo estágio reduz o tempo de reação, permitindo que o processo seja realizado mais rapidamente.

Em várias aplicações, este processo se mostrou vantajoso para preparação de ímãs permanentes com polímeros devido ao baixo custo de produção, comparativamente aos ímãs obtidos por sinterização. Desde então, vários trabalhos foram realizados utilizando-se ligas à base de NdFeB com aditivos visando melhorar suas propriedades magnéticas e, também, relacioná-las à microestrutura dos ímãs permanentes (MCGUINESS et al. 1992, NAKAYAMA 1993-A e 1993-B; GUTFLEISCH et al. 2000). Os efeitos da utilização de vários elementos nas propriedades magnéticas e microestrutura dos ímãs à base de

neodímio, produzidos por HDDR, foram estudados por Nakayama e Takeshita (1993).

A substituição do ferro pelo cobalto e adições de gálio, zircônio, háfnio ou tântalo se mostraram bastante efetivas para a indução de anisotropia magnética. Ímãs de Nd-Fe-B com polímeros apresentaram valores de coercividade ( $\mu_0 H_c$ ) superiores a 1034 kA/m e produto de energia ( $BH_{m\acute{a}x}$ ) em torno de 143 kJ/m<sup>3</sup>. A adição de pequenas quantidades de zircônio à liga Nd<sub>16</sub>Fe<sub>76</sub>B<sub>8</sub> também se mostrou efetiva para a indução de anisotropia magnetocristalina (MCGUINESS et al. 1992).

A anisotropia dos pós produzidos por HDDR com adições de elementos de liga é que possibilita um aumento significativo da remanência ( $B_r$ ) e produto de energia ( $BH_{m\acute{a}x}$ ) dos ímãs permanentes (RAGG 1996). Um dos principais aspectos estudados atualmente é o mecanismo que produz anisotropia magnética nestes materiais. Há, ainda, a necessidade de outros estudos para se chegar a um consenso (CROT 1997 e COEY 1997).

As ligas à base de Pr apresentam várias vantagens quando comparadas com ligas à base de Nd. Porém, só recentemente é que se utilizou o processo HDDR para a obtenção de ímãs permanentes (KIM 1998, FARIA et al. 2000 e BARBOSA et al. 2004). Uma das grandes vantagens que as ligas Pr-Fe-B apresentam quando obtidas via HDDR, comparados com as ligas à base de Nd, é a possibilidade de apresentar diferentes mecanismos de crescimento de grão, levando a um maior controle de seu tamanho após o estágio de recombinação. Faria et al.(2000) estudaram a influência de alguns aditivos nas propriedades magnéticas dos ímãs com polímeros à base de Pr-Fe-B e obtiveram valores de remanência de 1032 mT e coercividade de 793 kA/m para a composição Pr<sub>13,7</sub>Fe<sub>63,5</sub>Co<sub>16,7</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub>. Na Tabela 2 são mostradas as propriedades magnéticas de ímãs de Nd-Fe-B obtidos pelo processo HDDR. Na Tabela 3 são mostradas as propriedades magnéticas de ímãs de Pr-Fe-B obtidos pelo processo HDDR.

Tabela 2. Propriedades magnéticas de ímãs Nd-Fe-B produzidos com pós, isotrópicos e anisotrópicos, obtidos pelo processo HDDR.

Composição	Br [mT]	iHc [kA/m]	(BH)max [kJ/m <sup>3</sup> ]	Refer.
Nd <sub>16</sub> Fe <sub>76</sub> B <sub>8</sub>	-	796	63,7	Takeshita et al (1989)
Nd <sub>16</sub> Fe <sub>76</sub> B <sub>8</sub>	298	979	-	Faria et al (1990)
Nd <sub>12,3</sub> Fe <sub>81,9</sub> B <sub>5,8</sub>	401	668	-	Faria et al (1990)
Nd <sub>16</sub> Fe <sub>76</sub> B <sub>8</sub>	558	857	56	Ragg et al (1996)
Nd <sub>13</sub> Fe <sub>78</sub> NbCoB <sub>7</sub>	667	1018	-	Clarke et al (1996)
Nd <sub>16</sub> Fe <sub>76</sub> B <sub>8</sub>	690	1200	90	Ragg et al (1996)
Nd <sub>14</sub> Fe <sub>79</sub> B <sub>7</sub>	759	798	97	Ragg et al (1996)
Nd <sub>12,6</sub> Fe <sub>68,8</sub> Co <sub>11,5</sub> B <sub>6</sub> Ga <sub>0,5</sub>	850	1058	140	Nakayama et al (1994)
Nd <sub>12,6</sub> Fe <sub>69,5</sub> Co <sub>11,6</sub> B <sub>6</sub> Ta <sub>0,3</sub>	870	573	127	Nakayama et al (1993)
Nd <sub>12,6</sub> Fe <sub>68,8</sub> Co <sub>11,6</sub> B <sub>6</sub> Ga <sub>1,0</sub>	870	1034	129	Nakayama et al (1993)
Nd <sub>12,6</sub> Fe <sub>69,5</sub> Co <sub>11,6</sub> B <sub>6</sub> Nb <sub>0,3</sub>	890	557	132	Nakayama et al (1993)
Nd <sub>12,6</sub> Fe <sub>69,7</sub> Co <sub>11,6</sub> B <sub>6</sub> Zr <sub>0,1</sub>	910	660	143	Nakayama et al (1993)
Nd <sub>12,6</sub> Fe <sub>69,7</sub> Co <sub>11,6</sub> B <sub>6</sub> Hf <sub>0,1</sub>	910	668	134	Nakayama et al (1993)
Nd <sub>16</sub> Fe <sub>75,5</sub> B <sub>8</sub> Zr <sub>0,5</sub>	1000	995	-	Ragg et al (1996)
Nd <sub>16</sub> Fe <sub>75,9</sub> B <sub>8</sub> Zr <sub>0,1</sub>	1050	740	150	McGuinness et al (1992)

Tabela 3. Propriedades magnéticas de ímãs de Pr-Fe-B produzidos pelo processo HDDR.

Composição	Br [mT]	iHc [kA/m]	(BH)max [kJ/m <sup>3</sup> ]	Refer.
Pr <sub>12,7</sub> Dy <sub>1,0</sub> Fe <sub>63,5</sub> B <sub>6</sub> Co <sub>16,7</sub> Nb <sub>0,1</sub>	498	200	20	Faria et al.(2000-A)
Pr <sub>16</sub> Fe <sub>75,5</sub> B <sub>8</sub> Zr <sub>0,5</sub>	635	937	67	Faria et al.(2000-B)
Pr <sub>13</sub> Fe <sub>81</sub> B <sub>6</sub>	670	549	62	Gutfleisch et al (1994)
Pr <sub>14</sub> Fe <sub>75,9</sub> B <sub>6</sub> Co <sub>4</sub> Nb <sub>0,1</sub>	840	844	121	Barbosa et al.(2004-A)
Pr <sub>13,8</sub> Fe <sub>63,5</sub> B <sub>6</sub> Co <sub>16,7</sub>	869	719	126	Faria et al.(2000)
Pr <sub>14,9</sub> Fe <sub>63</sub> B <sub>6</sub> Co <sub>16</sub> Zr <sub>0,1</sub>	923	762	141	Faria et al.(2000)
Pr <sub>13</sub> Fe <sub>55,9</sub> B <sub>6</sub> Co <sub>24</sub> Zr <sub>0,1</sub> Ga <sub>1,0</sub>	980	380	-	Kim et al.(1998)
Pr <sub>13,7</sub> Fe <sub>63,5</sub> B <sub>6</sub> Co <sub>16,7</sub> Zr <sub>0,1</sub>	1000	732	168	Faria et al.(2000)
Pr <sub>12,6</sub> Fe <sub>68,3</sub> B <sub>6</sub> Co <sub>11,6</sub> Zr <sub>0,5</sub> Ga <sub>1,0</sub>	1004	493	131	Faria et al.(2000)
Pr <sub>13,5</sub> Fe <sub>64,4</sub> B <sub>6</sub> Co <sub>16</sub> Nb <sub>0,1</sub>	1020	700	162	Barbosa et al.(2004-B)
Pr <sub>13,7</sub> Fe <sub>63,5</sub> B <sub>6</sub> Co <sub>16,7</sub> Nb <sub>0,1</sub>	1032	793	182	Faria et al. (2000)

### 3.3 Estrutura cristalina do composto ternário $TR_2Fe_{14}B$

A estrutura cristalina do composto ternário apresentado como  $Nd_2Fe_{14}B$ , cuja célula unitária está apresentada na Figura 4, foi determinada por HERBST et al (1984, 1985) e GIVORD et al (1984) por difração de Nêutrons e confirmada por difração de raios-X por SAGAWA et al. (1984). A simetria da rede apresentada para o composto  $Pr_2F_{14}B$  é tetragonal, contendo quatro fórmulas unitárias por célula. A soma total de átomos para esta estrutura é de 68 átomos. Os átomos de ferro ocupam 32 posições distribuídos nos sítios  $16k_1$  e  $16k_2$ , 16 átomos distribuídos nos sítios  $8j_1$  e  $8j_2$ , 8 átomos distribuídos nos sítios  $4c$  e  $4e$ , no total de 56 átomos de ferro.

Os átomos de praseodímio ocupam os sítios  $4f$  e  $4g$ , somando 8 átomos no total e os átomos de boro ocupam o sítio  $4g$  no total de 4 átomos. Os parâmetros de rede são:  $a=0,882\text{nm}$  e  $c= 1,225\text{nm}$ .

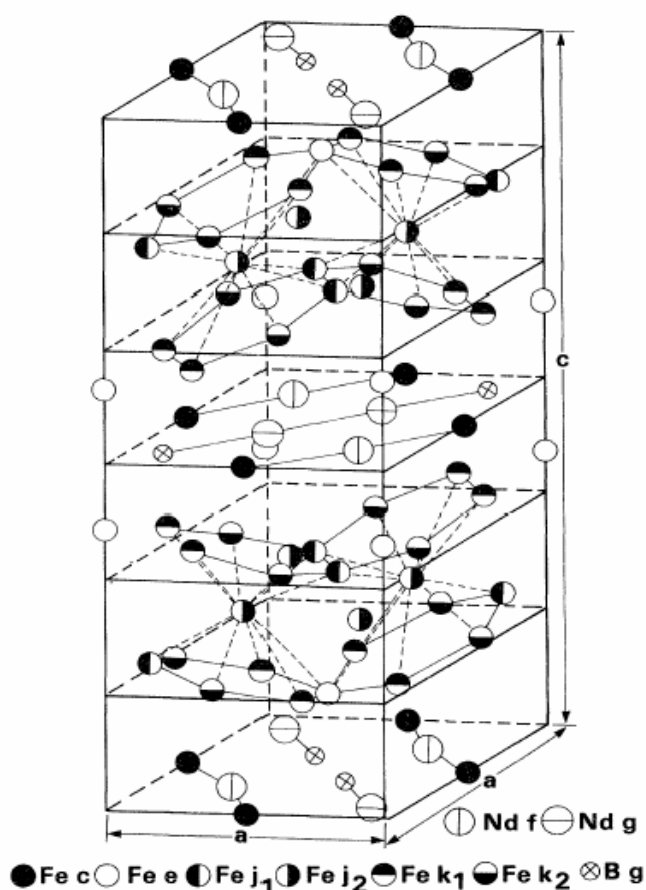


Figura 4. Célula unitária da estrutura tetragonal  $Nd_2Fe_{14}B$  ( HERBST et al. 1984).

JINGHUA et al. (1987), determinaram a estrutura cristalina do  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , como sendo tetragonal e os parâmetros de rede foram  $a = 0,8808 \text{ nm}$  e  $c = 1,2244 \text{ nm}$ .

A estrutura cristalina do  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  é a mesma do  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , e os átomos de Pr ocupam as posições dos átomos de Nd.

NEIVA et al. (1995) verificaram que o diagrama de fases do sistema PrFeB é similar ao do NdFeB. Assim a rota de fabricação dos ímãs de NdFeB é aplicada para os de PrFeB. Na faixa de composições estudada pelos autores, as fases sólidas encontradas foram: a fase  $\phi$  ( $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ), a fase  $\eta$  ( $\text{Pr}_{1+x}\text{Fe}_4\text{B}_4$ ) e a fase rica em Pr. A reação peritética de formação da fase  $\phi$  está em torno de  $1148^\circ\text{C}$ . A temperatura de liquefação da fase  $\eta$  está em torno de  $1070^\circ\text{C}$ .

### 3.4 Propriedades magnéticas de ímãs HDDR de Pr-Fe-B

Com o desenvolvimento do processo HDDR para a fabricação de ímãs à base de Pr-Fe-B diversos autores investigaram os efeitos de variações nas temperaturas e intervalos de tempo empregados em cada etapa do processo sobre as propriedades mecânicas do produto final obtido. Além de parâmetros de processo, a composição química dos materiais submetidos aos ciclos de hidrogenação-desproporção-dessorção-recombinação também exerce uma influência marcante sobre o comportamento magnético do ímã. Nesta seção alguns resultados encontrados na literatura sobre as propriedades magnéticas de ímãs HDDR de Pr-Fe-B são apresentados.

A influência da substituição de Pr pelo Nd nas propriedades magnéticas do pó HHDR da liga  $(\text{Pr}_{1-x}\text{Nd}_x)_{13}\text{Fe}_{81}\text{B}_6$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) foi estudada por Pan et al. (1996). Eles observaram que as propriedades magnéticas do pó processado com liga sem Nd ( $x = 0$ ) foram ruins e que os valores aumentaram com adição de Nd, sendo os mais altos obtidos para  $x=0,3$  e  $0,5$ .

SILVA et al. (2008A) investigaram os efeitos da temperatura de processamento sobre a microestrutura e as propriedades magnéticas de ímãs HDDR de Pr-Fe-Co-B-Nb. Os autores verificaram que a adição de cobalto provoca um aumento do tamanho de grão e modifica a temperatura ótima das etapas de dessorção/recombinação do processo HDDR. Em outro trabalho, os autores



(SILVA et al. 2008B) demonstraram que a temperatura ótima para as etapas de dessorção/recombinação em uma liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$  está entre 800 e 900°C. A coercividade mais alta foi obtida para uma temperatura de 880 °C.

KIM et al. (1998A) utilizaram pequenas quantidades de Tb para substituir o Pr, além de Co, Fe, Cr e Mn, visando aumentar a temperatura de reorientação dos “spins” de ligas do tipo  $\text{Pr}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ , que é de aproximadamente 395 °C. As análises foram feitas por medidas de magnetização vs. temperatura. Os resultados mostraram que a temperatura de reorientação de “spins” é aumentada com a substituição de Co por Fe, atingindo um máximo de 575 °C em amostras com 25% de Fe ( $\text{Pr}_{13}(\text{Co}_{0,75}\text{Fe}_{0,25})_{80}\text{B}_7$ ). Os autores observaram, entretanto, que a temperatura de Curie das amostras diminuía continuamente com o aumento do teor de Fe.

KIM et al. (1998B) estudaram o comportamento de absorção, dessorção, desproporção e recombinação de ligas do tipo Pr-Fe-B, com adições de Co, Ga e Zr. Segundo os autores, a reação de absorção de  $\text{H}_2$  para a liga Pr-Fe-B tem início aproximadamente à temperatura de 80 °C. Com adição de cobalto, de 6-24% at., a temperatura de absorção de hidrogênio variou de 70 a 100 °C. Para ligas com teor de Co de 12% at., a reação de desproporção ocorreu a 955 °C, que corresponde à temperatura de recombinação da liga  $\text{Pr}_{13}\text{Fe}_{\text{Bal}}\text{B}_6$ . A decomposição da mistura, pela adição de Co, é considerada como sendo menos estável e, então, a reação de recombinação tem início a temperaturas baixas.

FARIA et al. (2000) estudaram os efeitos do Co, Zr, Nb, Ga e Dy sobre as propriedades magnéticas de ímãs obtidos com pós de ligas Pr-Fe-B, no estado bruto de fusão e homogeneizados, utilizando o processo HDDR. Os autores obtiveram valores de remanência e coercividade, para a liga do tipo  $\text{PrFeCo}_x\text{BGaZr}$  ( $x = 16\%$  at), similares aos encontrados por Kim (1998), que utilizou uma liga com 24 %at. de Co. Foi observado também, que altos teores de Co não influenciam, substancialmente, a coercividade de ímãs permanentes à base de Pr obtidos pelo processo HDDR.

CANNESAN et al.(2001) investigaram pós HDDR baseados em ligas do tipo  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{M}_{0,1}$  ( $\text{M}=\text{Zr}$  ou  $\text{Nb}$ ). Ímãs com politetrafluoretileno (PTFE) foram subseqüentemente produzidos a partir dos pós usando uma técnica de prensagem uniaxial. De modo a conseguir melhores propriedades magnéticas, o processamento do material magnético foi otimizado tanto para o tempo de

tratamento térmico a 1100 °C como para as condições do processo HDDR. O primeiro estágio desse estudo envolveu a otimização do período de homogeneização por tratamento térmico a 1100°C. Amostras de ambas as ligas (PrFeCoB com adições de Zr ou Nb) foram aquecidas por tempos de 0 a 24 horas em etapas de 4 horas.

Em outro trabalho, esses mesmos autores (CANNESAN et al. 2002), utilizando difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer, estudaram a evolução da microestrutura desproporcionada de ligas do tipo PrFeB(Co,Zr). Eles observaram que a temperatura de absorção de H<sub>2</sub> depende, principalmente, do estado superficial da amostra. Neste estudo, os pós foram processados a 680 °C, 770 °C, 860 °C e 920 °C. A 680 °C, verificou-se que a etapa de desproporção da amostra não havia sido completada e a 770 °C era constituída principalmente da mistura de PrH<sub>2+x</sub>, (Fe,Co)<sub>2</sub> e (Fe,Co)<sub>2</sub>B. A 860 °C os autores notaram a presença de uma nova fase, o boreto Pr(Fe,Co)<sub>12</sub>B<sub>6</sub>. Os pós da liga Pr<sub>13,7</sub>Fe<sub>63,5</sub>Co<sub>16,7</sub>B<sub>6</sub>Zr<sub>0,5</sub> foram processados com diferentes tempos de recombinação à temperatura de 860 °C, que foi considerada como temperatura ideal para o processamento HDDR desta liga.

FARIA et al (2000) estudaram a microestrutura e propriedades magnéticas de ímãs permanentes, produzidos a partir de pós HDDR, obtidos com as ligas (TR)<sub>13,7</sub>Fe<sub>63,5</sub>Co<sub>16,7</sub>B<sub>6</sub>Zr<sub>0,1</sub> (TR=Pr e Nd), no estado bruto de fusão e após tratamento térmico. As ligas foram tratadas a 1100 °C por 20 horas, os pós obtidos foram prensados isostaticamente e moldados com parafina. Os resultados mostraram que as ligas no estado bruto de fusão apresentaram as mesmas fases (TR)<sub>2</sub>(Fe,Co)<sub>14</sub>B, (TR)<sub>3</sub>Co, TR(Fe,Co)<sub>2</sub> e a fase dendrítica (Fe,Co). As ligas tratadas apresentaram as mesmas fases exceto a fase dendrítica. A liga com Pr apresentou grãos finos esféricos enquanto que a de Nd, uma ampla faixa de grãos facetados, característicos de um crescimento de sólido/líquido. Esta diferença na morfologia pode ser atribuída também à menor taxa de crescimento de grãos após a etapa de recombinação.

SACCONI et al (2000) encontraram quantidades significativas de boretos do tipo t-Fe<sub>3</sub>B e Pr(Fe,Co)<sub>12</sub>B<sub>6</sub>, após tratamento HDDR-s em pós de ligas do tipo Pr<sub>13</sub>Fe<sub>80</sub>B<sub>6</sub> (A), e Pr<sub>13,7</sub>Fe<sub>63,5</sub>Co<sub>16,7</sub>B<sub>6</sub>M<sub>0,1</sub> (B). Os autores observaram que o boreto t-Fe<sub>3</sub>B estava presente somente na liga (A) e o Pr (Fe,CO)<sub>12</sub>B<sub>6</sub> na liga (B). Estas fases foram detectadas nos pós, após o tratamento convencional. Sob condições

específicas de processamento, as ligas processadas convencionalmente são isotrópicas. Para os dois tipos de ligas a indução de textura foi mais pronunciada em amostras s-HDDR a 875 °C. Os autores relacionaram este fato à quantidade relativa de boreto intermediário obtido após a recombinação. Maiores quantidades de  $\text{Fe}_3\text{B}$  ou  $\text{Pr}(\text{FeCo})_{12}\text{B}_6$  proporcionam um maior grau de textura no material recombinado. Em ensaios preliminares foi observado que a presença de fósforo em 0,01% at. como elemento de liga aumenta a remanência dos ímãs permanentes à base de Pr, mas teores maiores (0,3 e 0,5 %) deste elemento reduzem esta propriedade magnética KIM et al. (1998). No entanto, seu efeito sobre a resistência à corrosão desses ímãs é pouco conhecido.

### **3.5 Efeito de elementos de liga sobre a resistência à corrosão**

As ligas ternárias de Terras Raras-Ferro-Boro (TR-Fe-B) absorvem hidrogênio facilmente na fase intergranular rica em TR. A absorção de hidrogênio é facilitada pela polarização catódica em solução ácida e é acompanhada pela degradação da superfície. A dissolução seletiva da fase intergranular rica em TR e a absorção do hidrogênio facilitam o destacamento das partículas da fase  $\text{TR}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e posterior dissolução na solução (OLIVEIRA 2004). A adição de elementos de liga influencia a resistência à corrosão, a microestrutura, a coercividade e a temperatura de Curie dos ímãs TR-Fe-B. Os ímãs de NdFeB são sensíveis à corrosão, fato atribuído à co-existência de diferentes fases em sua microestrutura, com reatividades químicas distintas e à elevada concentração de elemento de terra rara em sua composição (SCHULTZ et al. 1999). Estes materiais são propensos à corrosão galvânica e, em particular, à corrosão intergranular. Adições de elementos de liga como alumínio, cobalto, cobre e gálio podem aumentar a resistência à corrosão de ímãs de NdFeB em diversos ambientes (YU et al. 2004; STEYAERT et al. 1998)). Este efeito deriva de alterações microestruturais, especialmente nas composições das fases que constituem o material, sendo que os elementos de liga são segregados em regiões intergranulares, reduzindo a força motriz para a corrosão galvânica (SZYMURA et al. 1991; EL-AZIZ et al. 2000). As referências sobre ímãs à base de

Pr são extremamente escassas visto que estes materiais ainda são relativamente novos quando comparados aos ímãs convencionais à base de Nd e ainda não encontram aplicação comercial consolidada. A grande maioria das informações encontradas na literatura é referente às ligas magnéticas à base de Nd. O comportamento eletroquímico dos ímãs à base de Nd ou Pr apresenta semelhanças em função das características microestruturais típicas destes materiais, os quais são formados por fases de diferente reatividade química, sendo a fase rica em terra rara (que se forma na região intergranular da liga) a de estabilidade mais baixa. Conseqüentemente, as referências sobre o comportamento eletroquímico das ligas à base de Nd trazem resultados importantes sobre o mecanismo de aumento a resistência à corrosão dos ímãs permanentes de terras raras, os quais podem ser utilizados para explicar também os processos de corrosão nas ligas à base de Pr. Alguns resultados sobre o comportamento eletroquímico de ímãs à base de Nd são apresentados na presente seção.

BALA et al. (1990) estudaram o efeito de pequenas adições de alguns elementos principais (1% at de P, Cr, Ti, Pb, ou Sn) sobre o comportamento de corrosão dos ímãs sinterizados de  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ . Foram realizados testes de corrosão em meio ácido, curvas de polarização potenciodinâmica, ensaio acelerado em atmosfera industrial e teste de névoa salina modificada com ácido acético. Todos os elementos de liga avaliados inibiram o processo de corrosão dos ímãs. O Sn e o Pb, no entanto, deterioraram suas propriedades magnéticas. O Cr foi o elemento que proporcionou resultados mais interessantes, pois sua adição, além de aumentar a resistência à corrosão, causou melhorias nas propriedades magnéticas.

EL-MONEIM et al. (2002) avaliaram os efeitos de adições de Co e Ga sobre a resistência à corrosão de ímãs nanocristalinos de NdFeB. Analisando a microestrutura por MEV os autores verificaram que estes elementos promoveram a formação de novas fases intergranulares, as quais reduziram a força motriz para ocorrência de corrosão galvânica entre as fases magnéticas. Os autores mostraram, utilizando EDS, que houve substituição parcial do ferro por Co ou Ga, reduzindo a quantidade total de elementos de terras raras na região intergranular de 93% para 67%. Esta redução é responsável pela diminuição da tendência à corrosão do material magnético, diminuindo sua atividade eletroquímica.

Resultados semelhantes foram observados por Yamamoto et al. (1987) e Fidler (1985). O efeito positivo da adição de cobalto sobre a resistência à oxidação de ímãs de NdFeB também é citado por HOSSEINI et al. (2000).

SZYMURA et al. (2001) investigaram as características de hidrogenação eletroquímica de ímãs permanentes do tipo Nd-Fe-B. A absorção de hidrogênio por estes materiais acelera sua taxa de corrosão em muitos ambientes agressivos e deteriora suas propriedades magnéticas. Foi estudado o efeito da adição de elementos de liga e as condições do processo sobre o comportamento eletroquímico de absorção de hidrogênio dos ímãs sinterizados do tipo Nd-Fe-B. Os autores concluíram que a adição simultânea de Co, Tb, W e Zr é altamente efetiva para evitar a decrepitação por hidrogênio. A decrepitação depende não somente da quantidade de hidrogênio absorvido, mas também da forma de sua ocorrência (se ele está ligado quimicamente ou se difunde na estrutura). A forma de ocorrência do hidrogênio depende da composição química do material, tratamentos térmicos, (incluindo a temperatura de sinterização) e tamanho de grão.

BALA et al.(1996) estudaram o papel da adição de elementos de liga no comportamento de corrosão de Nd-Fe-B. Foram investigados três tipos de ligas: NdFe com substituição parcial do Nd por outros lantanídeos (Tb e Dy),  $Nd_{15}Fe_{76}MB_8$  (onde M = Fe, Ti, Zr, Cr, P, Sn e Pb) e  $Nd_{16}Fe_{76-y}M_yB_8$  (onde M = Co e y = 0, 5, 10, 20 ou M = Cr e y = 0, 2, 4, 8, 16). Para o primeiro tipo não foi observado nenhum efeito favorável sobre a resistência à corrosão do ímã. Para o segundo tipo, os elementos que mostraram um aumento na resistência à corrosão foram o Cr, P e o Pb. Entretanto, deve ser levado também em consideração o efeito dos elementos de liga sobre as propriedades magnéticas dos ímãs. Os autores verificaram que adições de 1 % de Pb e Sn diminuem a coercividade do ímã. Para o terceiro tipo de liga, foi verificado que ambos os elementos Co e Cr influenciam as propriedades magnéticas aumentando a coercividade do ímã de Nd-Fe-B. Especialmente o Co, proporciona efeitos positivos em relação a resistência à corrosão.

KASZUWARA e LEONOWICZ (1999) estudaram o comportamento de corrosão de ímãs sinterizados de Nd-Fe-B em testes de longa duração. Eles mostraram que o processo de corrosão é mais rápido em ímãs contendo altas concentrações de Nd e a resistência pode ser melhorada com a adição de Co, Al,

Zr, C ou Cu a estes ímãs. Os ímãs foram preparados de dois modos: a partir de pós protegidos de oxidação e a partir de pós expostos ao ar por 5 dias. O teste de corrosão realizado foi de perda de massa. Os ímãs processados com pós protegidos da oxidação exibiram teores de oxigênio entre 0,25% e 0,3% menor do que os ímãs processados com pós que foram expostos ao ar por 5 dias. Em ligas sem elementos adicionais, quanto maior o teor de Nd, maior a taxa de corrosão, e quanto maior o teor de oxigênio na liga, menor a perda de massa e, conseqüentemente, menor a taxa de corrosão. Isto ocorreu, provavelmente, segundo os autores, devido a um efeito passivador da camada de óxido formada sobre a superfície do ímã. Há, no entanto, uma concentração crítica de oxigênio. Observou-se também que baixos teores de oxigênio melhoram a resistência à oxidação, mas não afetam as propriedades magnéticas, tais como coercividade e remanência. A coercividade ( $H_c$ ) e a remanência ( $B_r$ ) são geralmente estáveis em ímãs sinterizados a partir de pós protegidos contra oxidação. Para ímãs contendo C, houve aumento na coecividade, o que pode ser explicado com base na transformação de fase característica de ímãs Nd-Fe-B (transformação da fase de  $Nd_2Fe_{17}C_x$  para a fase  $Nd_2Fe_{14}C$ ). Para as ligas contendo elementos adicionais, como Co, Al, C e Cu a taxa de corrosão foi mais baixa do que para as ligas ternárias (Nd-Fe-B) contendo o mesmo teor de Nd.

SZYMURA et al.(1998) investigaram o efeito das adições de Al e Cr sobre a microestrutura, propriedades magnéticas, estabilidade térmica e resistência à corrosão do ímã sinterizado de (Nd-Dy) (Fe-Co)-B. Foram usados três tipos de ímãs sinterizados com as seguintes composições:  $Nd_{14,5}Dy_{1,5}Fe_{68}Co_5Al_{1,5}Cr_2B_{7,5}$ ,  $Nd_{14,5}Dy_{1,5}Fe_{71,5}Co_5B_{7,5}$  e  $Nd_{16}Fe_{76,5}B_{7,5}$ . A microestrutura foi analisada usando técnicas de microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise de energia dispersiva de raios-X (EDX) e microanálise de sonda eletrônica (EPMA). Os autores investigaram o ímã  $Nd_{14,5}Dy_{1,5}Fe_{68}Co_5Al_{1,5}Cr_2B_{7,5}$  e observaram uma microestrutura multifásica sendo as fases presentes:  $(NdDy)_2(Fe-Co-Cr-Al)_{14}B$  ( $\phi$ ),  $(Nd,Dy)_{1,5}-Fe,Co,Cr)_4B_4$  ( $\eta$ ),  $(Nd,Dy)_3(Co,Al,Fe)(Co_3)$  e inclusões de Fe-Cr. Analisando as propriedades magnéticas, foi observado que adições de Dy e Co causam um aumento da coercividade ( $H_c$ ). Adições de cromo formam precipitados durante a sinterização, os quais agem como inibidores de crescimento de grãos e, então, melhoram a coercividade. Além disso, a

substituição da fase rica em Nd pela fase não magnética  $Nd_3(Co,Al)$  e a presença de precipitados finos de Fe-Cr ao longo do contorno de grão da fase  $\phi$ , são fatores adicionais que causam um aumento da coercividade. Com relação a resistência à corrosão, observaram também que adições de Cr, Co e Al diminuem a taxa de corrosão dos ímãs, tanto no teste de corrosão em meio ácido, como no teste acelerado para simulação de corrosão atmosférica. Os produtos de corrosão apresentaram-se aderentes nos ímãs sinterizados que contêm adições de Cr, Co e Al mas isto não ocorreu no caso do ímã sinterizado de  $Nd_{16}Fe_{76,5}B_{7,5}$ .

FERNENGEL et al.(1999) investigaram a influência do Co sobre a resistência à corrosão dos ímãs sinterizados de Nd-Fe-B. Verificaram que estes materiais consistem principalmente de uma fase magnética dura de composição  $Nd_2Fe_{14}B$  e uma fase rica em Nd. A adição de Co resulta na formação adicional de  $Nd_3Co$  na fase intergranular. Estas fases são mais estáveis quimicamente e, portanto, aumentam a resistência à corrosão destes ímãs. Concluíram que aproximadamente 3,5% de Co são suficientes para aumentar a resistência à corrosão. SUNADA et al. (2005) também verificaram um efeito positivo da adição de cobalto sobre a resistência à corrosão de ímãs de Nd-Fe-B. Os autores utilizaram espectroscopia de impedância eletroquímica, encontrando valores mais elevados de resistência de transferência de carga com o aumento do teor de cobalto na liga. Nenhuma caracterização microestrutural foi feita. Assim, não foram dadas explicações sobre as causas do aumento da resistência à corrosão proporcionada pelo cobalto.

### **3.6 Proteção contra a corrosão**

Existem alguns estudos sobre os métodos de proteção contra a corrosão de ímãs sinterizados de Nd-Fe-B. No caso dos ímãs à base de Pr, as referências são escassas, especialmente aqueles obtidos pelo processo HDDR. Algumas alternativas são descritas nesta seção.

ZHU et al.(2004) avaliaram a microestrutura de ímãs obtidos por HDDR de Nd-Fe-B com polímero, submetidos à oxidação por 300h a 125°C ao ar, por meio de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Segundo os autores, o processo

de corrosão ocorreu ao longo dos contornos de grãos da fase  $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$ . Dois métodos de proteção são citados no trabalho: a formação de compostos não reativos tais como as fases  $\text{Nd}_3\text{Co}$ ,  $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Co})_2$  ou  $\text{Nd}_6(\text{Fe},\text{Co})_{13}\text{Ga}$  pelo controle da adição de elementos de liga ou o recobrimento da superfície com uma camada protetora metálica ou de um composto orgânico. Os autores sugerem que um método combinado é mais efetivo para a proteção dos ímãs-HDDR e citam o uso de um revestimento de zinco nos contornos de grão assim como na superfície dos pós. Considera-se que essas microestruturas modificadas protegem os grãos da fase  $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$  do ataque corrosivo.

CHENG et al.(1997) estudaram as características magnéticas e de corrosão de ímãs do tipo Nd-Fe-B com vários revestimentos. A avaliação do desempenho dos revestimentos foi realizada com testes de névoa salina (ASTM B-117), simulando atmosfera marinha, e névoa salina de ácido acético (ASTM G-85), simulando ambientes industriais. Os autores utilizaram curvas de desmagnetização para avaliar as propriedades magnéticas das amostras revestidas e não revestidas. Os tipos de revestimentos aplicados foram Ni/Cr (duplex), Ni/Cu/Ni/Cr (multicamada), Zn, Ni brilhante, Au brilhante e epóxi preto. O melhor desempenho foi o da amostra revestida com Ni/Cr.

O tratamento com soluções contendo fosfatos é uma outra alternativa de proteção contra a corrosão do ímã de Nd-Fe-B. COSTA et al.(1997) e SALIBA et al. (2001) utilizaram este tratamento e verificaram as propriedades protetoras dos filmes de fosfato formados sobre a superfície dos ímãs.

HODGSON et al.(1999) avaliaram a proteção de ímãs de Nd-Fe-B por filmes ultrafinos, derivados de sol-gel. Foram usados sistemas baseados em  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  e misturas binárias destes componentes. Os autores testaram amostras revestidas e não revestidas. Foi utilizado também substrato de Nd-Fe-B em pó misturado com polímero (epóxi). A resistência à corrosão foi avaliada por perda de massa e teste de névoa salina. Os resultados obtidos demonstraram que os filmes aplicados pelo processo sol-gel aumentaram substancialmente a resistência à corrosão dos ímãs testados.

KUDREVATYKH et al.(1999) avaliaram a degradação das propriedades magnéticas de ímãs permanentes de Nd-Fe-B, em soluções salinas e meios



contendo hidrogênio. Foram testadas amostras com e sem revestimentos. Os meios corrosivos utilizados foram solução aquosa de NaCl 3,0 % em peso à temperatura ambiente e à 90 °C, além de uma câmara com hidrogênio gasoso, a uma pressão de 10 kPa 200 kPa. Após os ensaios, as propriedades magnéticas das amostras foram avaliadas por meio de curvas de desmagnetização. Os revestimentos testados foram nitreto de titânio, níquel, zinco, cádmio, nitreto de titânio + epóxi, epóxi e alumínio. Os revestimentos de nitreto de titânio, nitreto de titânio + epóxi, e alumínio mostraram o melhor desempenho em relação à proteção contra corrosão.

MO et al. (2008) os efeitos da adição de até 0,3%p de partículas nanométricas de MgO sobre as propriedades magnéticas e a resistência à corrosão de ímãs de NdFeB. O objetivo dos autores foi modificar a fase rica em Nd pela presença do MgO a fim de tornar o material menos propenso à corrosão, sem alterar negativamente suas propriedades magnéticas. Verificou-se por meio de análises de MEV que o MgO foi incorporado nas regiões intergranulares da liga magnética, formando uma fase Nd-O-Fe-Mg. Esta fase foi formada a partir de uma reação entre a fase rica em Nd e o MgO. Os autores mostraram que, após adição de MgO a liga de NdFeB apresentou um aumento do potencial de corrosão para valores mais nobres e uma diminuição da densidade de corrente de corrosão. Este comportamento foi explicado pela presença da fase Nd-O-Fe-Mg, a qual modifica a fase original rica em Nd e tem reatividade química mais baixa do que ela. Considerando que os ímãs à base de Pr apresentam microestrutura muito semelhante aos de Nd, é provável que a adição de MgO teria o mesmo efeito sobre seu comportamento de corrosão.

### **3.7 Efeitos da adição de elementos de liga sobre as propriedades magnéticas dos ímãs permanentes de TR-Fe-B**

As ligas magnéticas à base de TR-Fe-B sinterizadas têm sido empregadas em várias aplicações com grande êxito devido à alta remanência, alta coercividade, e um alto produto energético com relação aos ímãs SmCo<sub>5</sub>. Entre os ímãs de TR-Fe-B, o de Nd<sub>16</sub>Fe<sub>76</sub>B<sub>8</sub> é o mais utilizado nos equipamentos eletro-

eletrônicos com um desempenho satisfatório. Exemplos de aplicação são: vídeo lasers, caixas acústicas, motores elétricos, acionadores automáticos. Os ímãs permanentes à base de praseodímio podem ser empregados nestas mesmas aplicações. Com o objetivo de melhorar as propriedades magnéticas destes materiais diversos elementos de liga diferentes têm sido adicionados, tais como Nb, Al, Ga, Si, Ge, Cu, Dy, Gd, Tb, Zr e Ti. Estes elementos podem provocar alterações microestruturais que influenciam o comportamento magnético da liga. No trabalho aqui apresentado foram empregados Al, P, Cu, Ga, Gd e Si como elementos de liga. O material padrão avaliado foi a liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ . Os teores de Co e Nb foram mantidos constantes.

LEONOWICZ (1990) observou que o efeito dos elementos de liga depende da concentração da TR, sendo mais pronunciado para baixas concentrações de Nd. Os efeitos dos aditivos são:

- I. Pela sua dissolução na fase matriz resultam em mudanças na anisotropia e na magnetização de saturação.
- II. Formação de precipitados no contorno de grão da fase matriz induzindo ao ancoramento nas paredes de domínio.
- III. Formação de precipitados grandes nas vizinhanças dos grãos criando centros de domínios reversos.

Segundo BARBOSA et al. (2005) existe um teor ótimo de boro nos ímãs permanentes de Pr-Fe-Co-B a fim de conseguir um material com boas propriedades magnéticas. Os autores avaliaram diferentes teores de boro em ligas PrFeCoBNb. Utilizando microscopia eletrônica de varredura foi observado que abaixo de 6%at. de boro na liga ocorre a formação da fase  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$  a qual é magneticamente mole, diminuindo a remanência e a coercividade do material. Acima de 6%at. de boro houve a formação de uma fase rica em boro ( $\text{Pr}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ ) a qual dilui a fase matriz, diminuindo também a remanência do ímã. Os melhores resultados foram apresentados pela liga com 6%at. de boro.

Adições de nióbio a ímãs HDDR à base de Pr produzem materiais com boas propriedades magnéticas. BARBOSA et al. (2004) mostraram que este elemento é essencial para desenvolver anisotropia magnética. Segundo AHMED et al. (1994) a adição de Nb diminui o teor de ferro livre em ímãs de NdFeB. Outros autores verificaram o efeito positivo do nióbio, além de elementos como

gálio, háfnio e zircônio (NAKAYAMA et al. 1993B; MATSUURA et al. 1999) sobre o aumento da anisotropia magnética em ímãs HDDR à base de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

Barbosa et al. (2005) mostrou que a temperatura de Curie de ímãs HDDR de  $\text{PrFeBCoNb}$  aumenta linearmente com o teor de cobalto na liga. No mesmo trabalho foi observado que a adição de cobalto provoca alterações microestruturais na liga, influenciando seus valores de remanência e coercividade, dependendo do teor de cobalto adicionado. Segundo PEDZIWIATR (1986) este fato está relacionado a alterações do parâmetro de rede da estrutura cristalina. SAGAWA et al. (1984) atribuíram o aumento da temperatura de Curie à substituição de átomos de Fe por Co em ímãs de  $\text{NdFeB}$ .

MYCOCK et al.(1993) investigaram as microestruturas e propriedades magnéticas de algumas ligas de Pr-Fe-Cu-B fundidas e recozidas, representadas pelas fórmulas  $\text{Pr}_x\text{Fe}_{94,3-x}\text{Cu}_{2,0}\text{B}_{3,7}$ ,  $\text{Pr}_{20}\text{Fe}_{75,8-x}\text{Cu}_x\text{B}_{3,7}$ ,  $\text{Pr}_{20}\text{Fe}_{77,5}\text{Cu}_{2,0}\text{B}_x$ . As microestruturas dessas ligas mostraram que a maior parte exibiu grânulo do tipo  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  com eixo C perpendicular à direção predominante de resfriamento. Análise por microscopia eletrônica de varredura EDX mostrou que o Cu se concentrou nas regiões intergranulares e vestígios (< 0,4 at%) de Cu foram detectados na fase  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . As propriedades magnéticas das ligas, sujeitas a várias condições de fundição e tratamento por aquecimento, foram determinadas perpendicularmente à direção predominante de esfriamento. O maior  $(\text{BH})_{\text{máx}}$  ( $70\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ ) foi conseguido para a liga  $\text{Pr}_{20}\text{Fe}_{75,8-x}\text{Cu}_x\text{B}_{3,7}$  após o recozimento a  $1000^\circ\text{C}$  por 5 horas.

SHIMODA et al.(1998) mostraram que, em ligas Pr-Fe-Cu-B, significativas propriedades magnéticas podem ser obtidas, para liga fundida de  $\text{Pr}_{20}\text{Fe}_{74,5}\text{Cu}_{1,5}\text{B}_5$  preparadas por prensagem a quente. Estes e outros estudos demonstraram que, para obter-se boas propriedades, por deformação a quente, é necessário otimizar a estrutura inicial da liga.

CHEN et al. (1991 e 1992) investigaram as microestruturas e propriedades magnéticas da liga fundida e prensada a quente de  $\text{Pr}_{19}\text{Fe}_{74,5}\text{Cu}_{1,5}\text{B}_5$  enquanto FARIA et al.(1991) e KNOW et al. (1992) estudaram propriedades similares na liga de  $\text{Pr}_{19}\text{Fe}_{74,5}\text{Cu}_{1,5}\text{B}_{3,7}$  e produziram ímãs sinterizados de alta coercividade utilizando esta mesma composição. Estudos com microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) com as ligas Pr-

Fe-Cu-B demonstraram que há pouco cobre na fase matriz  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e as regiões de contorno de grão consistem de misturas eutéticas ricas em Pr e Pr-Cu.

MISOGUCHI et al. (1986), observaram que o alumínio incorpora-se a fase de Laves,  $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Co})_2$ , presente nos contornos de grão tornando-as não magnéticas, e isto justificaria a diminuição da remanência. No caso dos ímãs preparados por HDDR, a formação da fase de Laves nos contornos de grão é muito restrita sugerindo que o alumínio possa inicialmente ser incorporado a fase  $\phi$  da liga e, desta maneira, contribuindo para o aumento da remanência. O aumento da concentração de alumínio aumenta também os defeitos cristalinos da fase  $\phi$  que ancoram as paredes de domínios provocando aumento da coercividade intrínseca.

A liga  $\text{Pr}_7\text{Tb}_1\text{Fe}_{87-x}\text{Nb}_{0,5}\text{B}_4\text{P}_x$   $x=0$  e  $0,3$  com a adição de P foi estudada por JIN et al (2003). Os póis nanométricos foram obtidos pelo processo melt-spinning variando a velocidade. Com o aumento da velocidade a solidificação foi rápida o suficiente para produzir partículas amorfas. Nas velocidades mais baixas, as partículas se depositavam com orientação preferencial do plano (001) em ambas as ligas. Porém, na liga com adição de fósforo o grau de orientação foi superior. As análises por difração de raios-X mostraram que nas baixas velocidades ocorre a formação da fase Pr-P. Segundo os autores o fósforo atua como agente de refino de grão e como um elemento eutético diminuindo a temperatura de fusão da liga.

O gálio no sistema Nd-Fe-B atua como retardador da desproporção da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , proporcionando a formação de núcleos orientados que levam ao aumento da anisotropia (UEHARA et al. 1993). O gálio tem a função de baixar o campo anisotrópico da fase matriz e, portanto, tenderia a diminuir a coercividade (PEDZIWIATR 1988). Encontra-se preferencialmente na fase rica em Pr, e na fase  $\phi$ . Para composições contendo menos que 0,5% at. de gálio a reação predominante ocorre na fase rica em Pr, com isso a microestrutura é otimizada e a coercividade melhorada (CHENG et al. 2001). Brown et al. (2004) também verificaram que a adição de Ga melhorou as propriedades magnéticas de ímãs de Nd-Fe-B produzidos por melt-spinning.

KOU (1994) estabeleceu que a substituição parcial de ferro por gálio em ímãs de Nd-Fe-B leva a um aumento acentuado do parâmetro de

desmagnetização efetiva e assim aumenta a coercividade. Como é um parâmetro sensível à estrutura é esperado que a substituição de Fe por Ga possa aperfeiçoar a microestrutura da fase matriz  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e distribuir o Ga na superfície dos grãos e não em seu interior.

CHENG et al. (2001) investigaram o efeito de adições de até 2% em peso de Ga sobre as propriedades magnéticas e a estabilidade térmica de ímãs sinterizados de  $\text{Nd}_{16,5}\text{Dy}_{16}\text{Fe}_{53,45}\text{Co}_{13}\text{B}_1$ . Foi verificado que houve um incremento de coercividade à medida que o teor de Ga no ímã foi aumentado até 2% em peso. Já em relação ao produto de energia máximo ( $\text{BH}_{\text{max}}$ ) e remanência os valores mais altos foram obtidos para 0,25% em peso de Ga; acima desse valor, houve uma diminuição gradual dessas propriedades. O efeito sobre a estabilidade térmica foi avaliado pelo estudo da variação da perda irreversível de fluxo em função do aumento de temperatura. Adição de Ga reduziu significativamente a perda irreversível, independentemente da quantidade adicionada à liga original. As menores perdas foram apresentadas pelo ímã com adição de 2% em peso de Ga. Os autores explicaram os resultados com base na microestrutura da liga após adição de Ga. Quando uma mistura compacta de pós de Ga e liga Nd-Fe-B é aquecida, inicialmente os pós de Ga se tornam líquidos e, depois, as fases ricas em Nd. Eventualmente, essas fases podem molhar a superfície de partículas de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  que têm temperatura de fusão superior. Durante a sinterização, alguns átomos de Ga podem difundir através da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e formar fases  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Ga}_x\text{B}$ . Ao mesmo tempo a mesma quantidade de átomos de ferro difunde através da fase líquida. Os átomos de ferro originados da matriz sofrerão dois tipos de reações com a fase líquida: no primeiro, formam novas fases duras  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (ou  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Ga}_x\text{B}$ ) enquanto os átomos de B são suficientes; no segundo, formam alguns precipitados, impurezas e fases ricas em Nd. Utilizando MEV e análise química por EDX os autores verificaram que, no caso do teor de Ga menor que 0,5% em peso, o primeiro tipo de reação é predominante. Desse modo, a microestrutura é aperfeiçoada (os contornos de grão são mais sinuosos na ausência de Ga, enquanto nas ligas que contêm esse elemento os contornos são mais retos e suaves). Assim a coercividade e a estabilidade térmica são melhoradas. A proporção de fase magnética dura também é aumentada e ocorre um pequeno incremento da remanência. No caso de teores mais altos de Ga, o segundo tipo de reação é predominante. Além disso, há maior formação de fase

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Ga}_x\text{B}$  em relação a  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Como a magnetização de saturação da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Ga}_x\text{B}$  é mais baixa (CHACON E ISNARD 2000) há uma diminuição da remanência com o aumento do teor de Ga.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

Os materiais avaliados neste trabalho foram as ligas de PrFeCoBNbM (M= P, Cu, Al, Ga ou Gd), fornecidas pela Less Common Metals (LCM, UK), produzidas por fusão convencional na forma de lingotes (Figura 5), com adições simultâneas de vários elementos de liga, cujas composições são mostradas nas Tabelas 4 a 9. As ligas foram utilizadas no estado bruto de fusão e após homogeneização a 1100°C por 20 horas sob vácuo.



Figura 5. Liga magnética Pr-Fe-Co-B-Nb na forma como recebido.

### 4.2 Processamento dos ímãs HDDR de Pr-Fe-Co-B-Nb

A obtenção de pós isotrópicos e anisotrópicos para a produção de ímãs HDDR, que constitui a primeira parte deste trabalho, foi realizada conforme o fluxograma mostrado na figura 6. As composições das ligas estudadas em % at. foram:

- $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  (usada como liga padrão);
- $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_x$  ( $x = 0,01, 0,04$  e  $0,25$ );
- $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_x$  ( $x = 0,1; 0,3; 0,5$  e  $1,0$ );
- $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Cu}_x$  ( $x = 0,1; 0,3; 0,5$  e  $1,0$ );
- $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Ga}_x$  ( $x = 0,1; 0,3$  e  $0,5$ );
- $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Gd}_x$  ( $x = 0,1; 0,3$  e  $0,5$ );

- $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}(\text{AlSi})_{0,1}$ ;
- $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}(\text{AlSiCuGa})_{0,1}$



Figura 6. Fluxograma do processo de preparação dos ímãs empregando o processo HDDR.

Na Figura 7 é mostrado o sistema utilizado para preparação de pós HDDR. O pó resultante do tratamento foi triturado em almofariz de ágata até tamanho de



partícula inferior a 74  $\mu\text{m}$ . Este pó foi então, colocado em um tubo cilíndrico de borracha, submetido a um campo magnético de 6 T (magnetizador LDJ 450-20C) para alinhamento das partículas e compactado em uma prensa isostática a frio (pressão de 200MPa).

Estes compactados foram moldados utilizando parafina à temperatura de 80 °C e depois resfriados até a temperatura ambiente.



Figura 7. Sistema e preparação de pós HDDR (1) retorta e forno para tratamento HDDR, (2) sistema de vácuo mecânico e (3) cilindro de gás  $\text{H}_2$ .

As Tabelas 4 a 9 mostram os resultados das análises químicas das ligas magnéticas como recebidas. Todas as ligas contêm aproximadamente 0,1 at % de Al e Si que, segundo o fabricante, é incorporado tanto pela matéria-prima, quanto pelos materiais utilizados no processamento.

Tabela 4. Composição química das ligas magnéticas como recebidas contendo fósforo.

Composição Nominal (% at.)	Composição Química (em massa)					
	Pr	Fe	Co	B	Nb	P
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	30,35	54,11	14,34	0,96	0,14	----
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,93}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,01}$	30,26	53,86	14,33	1,02	0,13	0,01
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,91}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,04}$	30,27	53,81	14,28	1,01	0,12	0,02
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,87}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,25}$	30,16	53,94	14,32	0,98	0,14	0,12

A porcentagem de fósforo efetivamente presente como elemento de liga é bem inferior à composição nominal especificada das ligas (que era de 0,1; 0,3; e 0,5 % at de P). Segundo o fabricante, o fósforo não entrou totalmente em solução sólida, formando uma escória superficial insolúvel. Portanto, as composições reais das ligas com teores de fósforo são 0,01; 0,04 e 0,25 % at.

Tabela 5. Composição química das ligas magnéticas como recebidas contendo cobre.

Composição Nominal (% at.)	Composição Química (em massa)					
	Pr	Fe	Co	B	Nb	Cu
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	30,35	54,21	14,34	0,96	0,14	----
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,84}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}$	30,51	54,01	14,25	0,99	0,14	0,10
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,63}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Cu}_{0,3}$	30,91	53,43	14,28	0,97	0,12	0,29
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,43}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Cu}_{0,5}$	30,42	53,72	14,29	0,99	0,13	0,45
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,06}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Cu}_{1,0}$	39,88	54,74	0,84	0,76	0,12	0,99

Tabela 6. Composição química das ligas magnéticas como recebidas contendo alumínio.

Composição Nominal (% at.)	Composição Química (em massa)					
	Pr	Fe	Co	B	Nb	Al
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	30,35	54,11	14,34	0,96	0,14	----
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,8}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,1}$	30,33	54,24	14,25	0,98	0,18	0,02
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,6}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,3}$	30,07	53,51	14,14	1,00	0,16	0,12
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,4}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,5}$	30,63	53,71	14,30	1,00	0,17	0,19
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{62,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{1,0}$	31,34	53,24	14,15	0,76	0,12	0,39

Tabela 7. Composição química das ligas magnéticas como recebidas contendo gálio.

Composição Nominal (at%)	Composição Química (em massa)					
	Pr	Fe	Co	B	Nb	Ga
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	30,35	54,11	14,34	0,96	0,14	----
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,95}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Ga}_{0,1}$	30,44	54,03	14,28	1,00	0,14	0,11
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64,04}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Ga}_{0,3}$	30,38	54,03	14,14	0,98	0,15	0,32
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,83}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Ga}_{0,5}$	30,54	53,61	14,23	1,01	0,15	0,46

Tabela 8. Composição química das ligas magnéticas como recebidas contendo gadolínio.

Composição Nominal (at%)	Composição Química (em massa)					
	Pr	Fe	Co	B	Nb	Gd
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	30,35	54,11	14,34	0,96	0,14	----
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,93}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Gd}_{0,1}$	30,46	53,79	14,27	1,02	0,14	0,28
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,94}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Gd}_{0,3}$	29,65	54,20	14,22	1,02	0,16	0,69
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,82}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Gd}_{0,5}$	30,45	53,05	14,12	1,01	0,17	1,18

Tabela 9. Composição química das ligas magnéticas como recebidas com adições simultâneas de alumínio, silício, cobre, gálio e gadolínio.

Composição Nominal (at%)	Composição Química (em massa)									
	Pr	Fe	Co	B	Nb	Si	Al	Cu	Ga	Gd
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}(\text{AlSi})_{0,1}$	30,57	53,97	14,15	0,98	0,14	0,045	0,030	-	----	-
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}(\text{AlSiCu})_{0,1}$	30,75	53,47	14,27	0,99	0,14	0,062	0,045	0,11	--	--
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}(\text{AlSiCuGa})_{0,1}$	30,55	54,05	14,25	1,01	0,13	0,081	0,023	0,11	0,108	--
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}(\text{AlSiCuGaGd})_{0,1}$	30,45	53,51	14,27	1,00	0,16	0,064	0,022	0,09	0,102	0,26

### 4.3 Processamento dos ímãs HDDR

Inicialmente, as ligas foram submetidas a um tratamento térmico sob vácuo, entre  $10^{-4}$  e  $10^{-5}$  mbar, a  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 20 horas. O objetivo deste tratamento foi de eliminar todo o ferro livre da fase Fe- $\alpha$ . Períodos de 10 e 15 horas de aquecimento a  $1100^{\circ}\text{C}$  também foram testados, porém se mostraram menos eficientes na eliminação da fase Fe- $\alpha$ .

Uma amostra com 9 gramas da liga, com tamanho de partícula inferior a 5 mm, foi acondicionada em cadinho e colocada em uma retorta. Este sistema foi submetido a pressão  $< 0,1$  mbar, seguido de adição de hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), variando-se a pressão de 0,08 a 0,25 MPa para o tratamento térmico HDDR.

Este sistema foi aquecido a uma taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até atingir  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  para hidrogenação da liga (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 ocorre a liberação do hidrogênio, em seguida, até  $860\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com taxa de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , mantendo um patamar de 15 min., para desproporção da liga.

As etapas de dessorção e recombinação foram realizadas logo em seguida, à mesma temperatura e sob vácuo, até atingir a pressão de 0,1 mbar ( $< 10$  min). Finalmente, a retorta foi retirada do forno e resfriada rapidamente, utilizando-se uma bobina de cobre refrigerada a água. O ciclo do tratamento térmico para obtenção dos pós HDDR é apresentado na Figura 8.

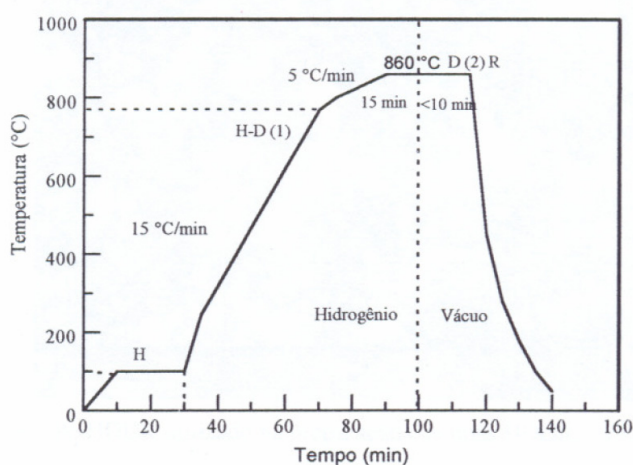


Figura 8. Esquema típico do ciclo de tratamento térmico para obtenção de pós via HDDR, H (hidrogenação); D1 (desproporção); D2 (dessorção) e R (recombinação).

Nas figuras 9 e 10 são mostradas micrografias obtidas por MEV dos pós utilizados na preparação dos ímãs HDDR das amostras  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  (padrão) e com adição de P, Cu e Al.

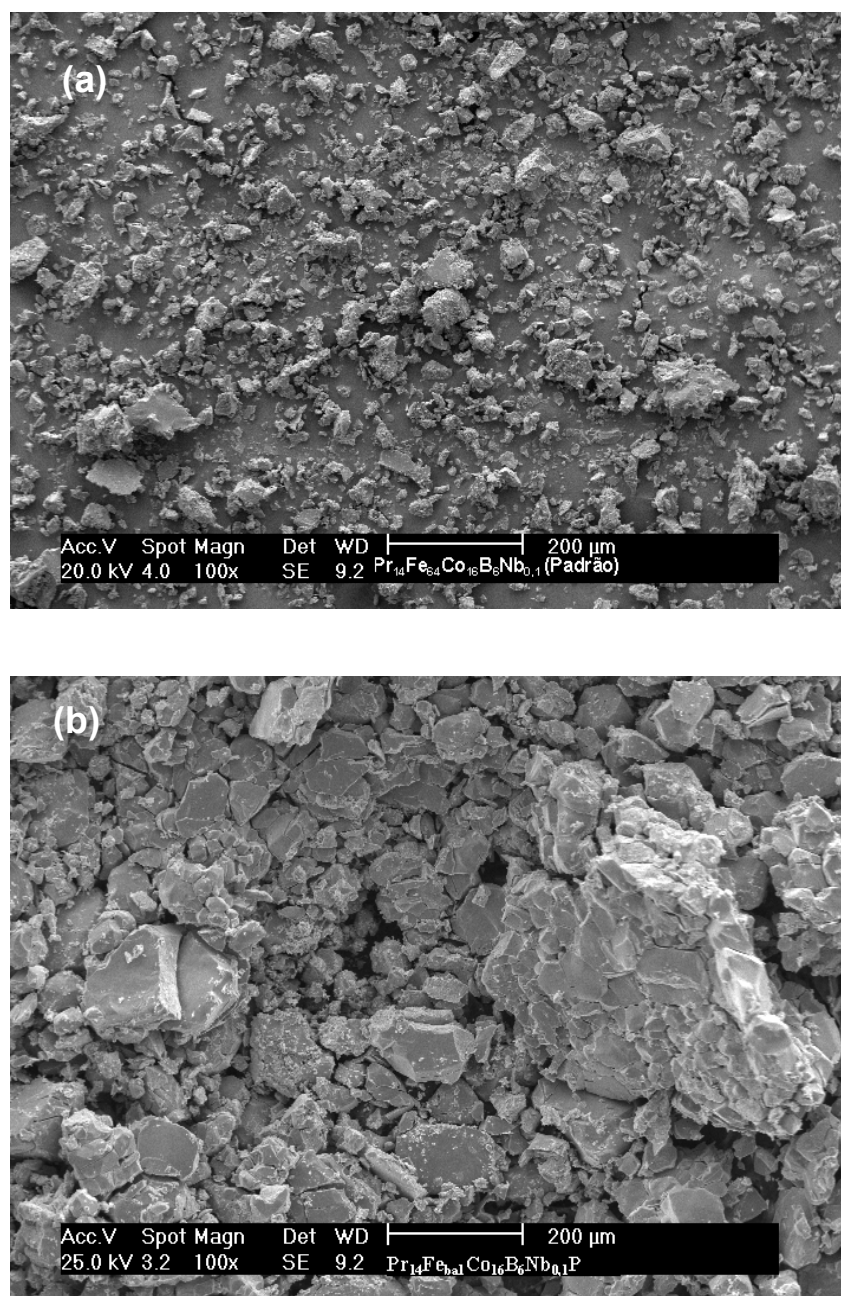


Figura 9. Pós HDDR das amostras (a)  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  (padrão) e (b)  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{AlCo}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}$  utilizados na preparação dos ímãs HDDR.

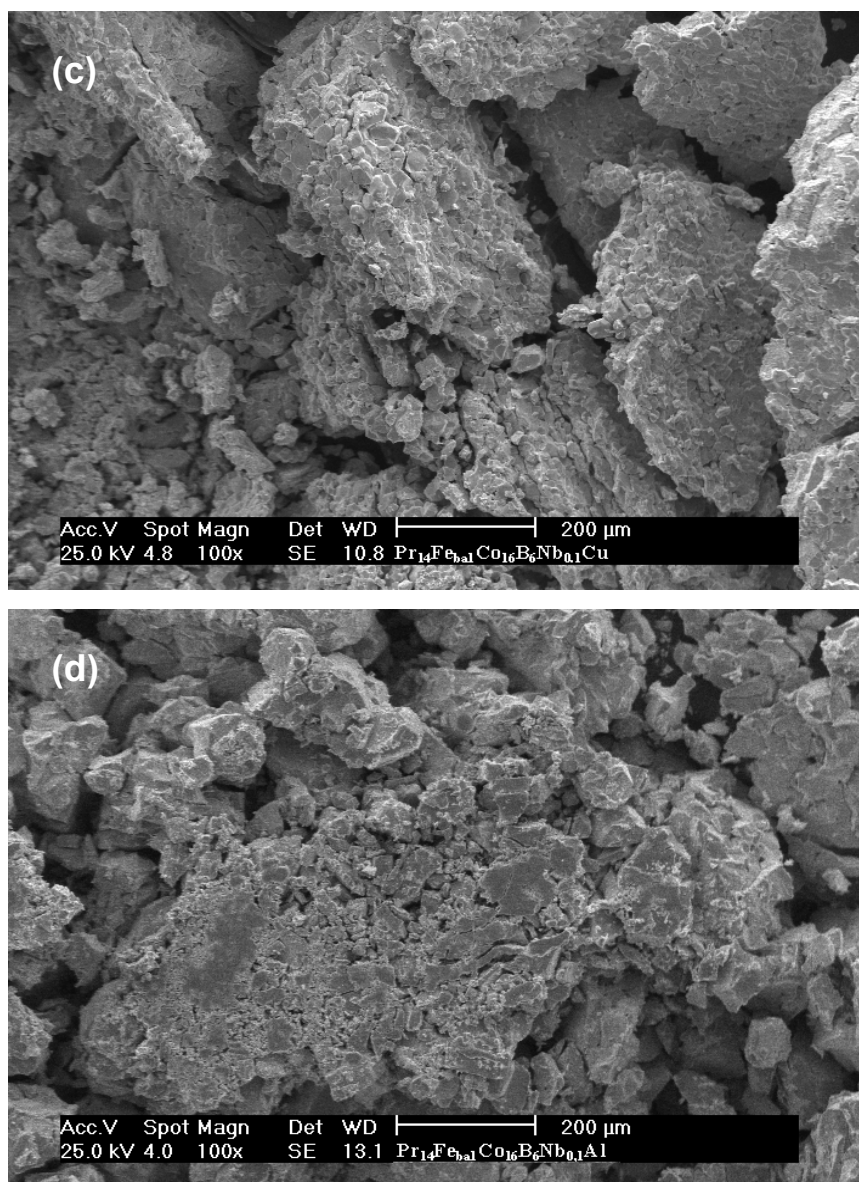
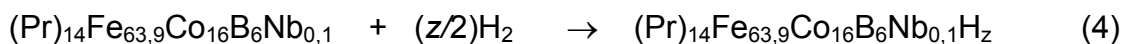
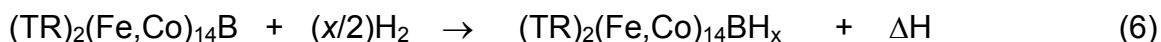


Figura 10. Pós HDDR das amostras de (c)  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Cu}$  e (d)  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}$  utilizados na preparação dos ímãs HDDR.

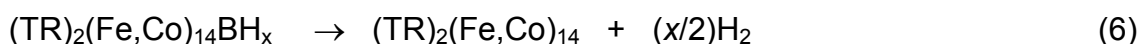
O processamento HDDR para obtenção de pós foi realizado conforme descrito anteriormente (procedimento experimental). Após aquecimento da liga a 100 °C, na etapa de hidrogenação, ocorre a reação de absorção de  $\text{H}_2$  pela liga, com aquecimento da amostra até aproximadamente 170 °C, caráter exotérmico da reação, como mostrado na equação 4:



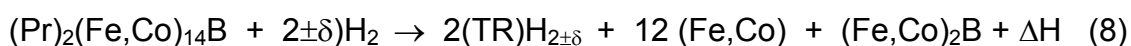
que pode ser dividida em duas etapas, pela absorção de  $\text{H}_2$  da fase rica em terras raras e pela matriz:



Após esta etapa, a liga é aquecida até 770 °C, liberando hidrogênio da fase matriz e da rica em terras raras. Esta liberação é observada com o aumento da pressão interna da retorta, representado pelas equações (6) e (7).

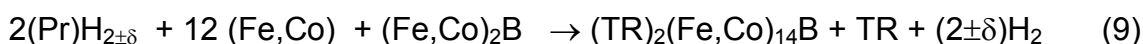


A desproporção da liga ocorre próxima desta temperatura (~700 - 770 °C), com absorção de H<sub>2</sub>, que é observada pela queda rápida da pressão interna, acompanhada de um aumento de temperatura interna (observada com o controle da temperatura na amostra), indicando que esta reação de hidrogênio também é exotérmica. A equação (8) mostra a etapa de desproporção da fase matriz:



Após estas etapas, ocorre a dessorção e recombinação da liga, que é realizada sob vácuo e à temperatura de 860 °C. Este procedimento foi adotado por FARIA et al.(1999).

Na equação (9) está representada reação de recombinação da fase matriz:



As reações de 4 a 7 foram descritas por GUTFLEISCH et al. (1994) e BOLLERO et al. (2000).

#### 4.4 Caracterização Magnética

Para a caracterização magnética dos ímãs HDDR, as amostras foram magnetizadas utilizando-se um magnetizador LDJ 450-20C (campo de 6 T) para obtenção dos ímãs e as curvas de desmagnetização, no segundo quadrante foram obtidas utilizando o permeâmetro LDJ BH 5000. Os valores de remanência dos ímãs HDDR foram normalizados considerando-se a densidade de 100% ( $d = 7,5 \text{ g/cm}^3$ ), admitindo uma relação linear entre densidade e remanência.

## 4.5 Caracterização microestrutural das ligas Pr-Fe-B

A caracterização microestrutural das ligas magnéticas de Pr-Fe-B foi realizada utilizando-se as técnicas convencionais de metalografia (embutimento, lixamento e polimento) e microscopia eletrônica de varredura (PHILIPS XL 30 e JEOL LEO 440i) para determinar as composições das fases por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

### 4.5.1 Contagem das frações das fases presentes nas ligas de Pr-Fe-B

Para a contagem das frações das fases presentes nas ligas estudadas neste trabalho foi utilizado um sistema automático de análise marca (Leica Q 550IW) composto por microscópio ótico. Por meio de uma placa de captura de imagens, o sinal é digitalizado e processado por um software de análise de imagens. A calibração das imagens é feita com o uso de uma escala padrão. As imagens foram adquiridas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com aumento de 300 x e foram analisadas 20 imagens de cada amostra. A partir dessas imagens, foram obtidas o percentual de área das fases. O percentual de uma fase é definido como sendo a razão entre sua área segmentada e a área total do campo a ser medido. Esta etapa foi realizada apenas com as ligas com adições de fósforo e alumínio, as quais apresentaram as melhores propriedades magnéticas em relação à liga padrão.

## 4.6 Ensaios Eletroquímicos

O comportamento eletroquímico das ligas magnéticas foi avaliado por meio de medidas do potencial de corrosão em função do tempo de imersão, espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica. Os ensaios foram realizados nas ligas cujas composições foram apresentadas nas Tabelas 4 a 8, após homogeneização a 1100 °C por 20 horas. É importante salientar que os ensaios não foram realizados com os ímãs HDDR. Após o tratamento HDDR o material é obtido na forma particulada, sendo, depois, aglomerado com um ligante polimérico para uso em aplicações reais. No entanto,



os eletrodos de trabalho preparados com os ímãs aglomerados apresentam elevada porosidade e baixa resistência mecânica, o que impossibilitou a realização das medidas eletroquímicas. Então, todos os resultados apresentados neste trabalho foram obtidos a partir das ligas magnéticas utilizadas para a preparação dos ímãs HDDR e não com os ímãs.

#### 4.6.1 Potencial de corrosão vs. Tempo de imersão

Medidas do potencial de corrosão foram realizadas em função do tempo de imersão para avaliar a estabilidade do potencial antes da realização do ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica. O eletrodo de referência utilizado foi de calomelano saturado.

#### 4.6.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) (ligas magnéticas)

Os ensaios de EIE foram realizados no potencial de corrosão. As ligas homogeneizadas a 1100 °C por 20 horas foram utilizadas como eletrodo de trabalho. Os diagramas foram obtidos utilizando um analisador de resposta em frequência (Solartron 1255) acoplado a um potenciostato (EG&G 273 A). A amplitude do sinal de perturbação aplicado foi de 10 mV e a faixa de frequências investigada foi de 10 kHz a 10 mHz com 6 pontos por década.

Inicialmente as ligas foram cortadas com área plana circular de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup>, em seguida foram submetidas ao mesmo tratamento térmico sob vácuo, entre 10<sup>-4</sup> e 10<sup>-5</sup> mbar, a 1100 °C por 20 horas. O conjunto amostra-fio era então embutido a frio em resina epóxi, deixando uma área circular plana igual a 0,98 cm<sup>2</sup> para exposição à solução. As ligas foram ensaiadas na condição de tratamento térmico (1100 °C por 20 horas) e desmagnetizadas. Essas amostras foram lixadas com papel de SiC até granulometria # 1200. Uma das faces era então soldada a um fio de cobre, para permitir o contato elétrico na célula eletroquímica.

O meio corrosivo utilizado foi uma solução 0,02M de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Os diagramas de impedância foram obtidos para períodos de 1, 10, e 30 dias de imersão. Os resultados são apresentados como diagramas de Nyquist e de Bode

(ângulo de fase). Para os ensaios foi utilizado um arranjo com três eletrodos, sendo as ligas magnéticas os eletrodos de trabalho, um eletrodo de platina como eletrodo auxiliar e eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS).

Os resultados indicaram que, em função da baixa agressividade do eletrólito, não foi possível diferenciar claramente a influência de cada elemento de liga adicionado à liga padrão sobre seu comportamento eletroquímico. Assim, decidiu-se pela utilização de uma solução mais agressiva de 0,02M de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  + 10 mM de NaCl. Esta solução foi empregada somente para as ligas que contêm P e Al, as quais apresentaram as melhores propriedades magnéticas em relação à liga padrão. O ajuste dos espectros de impedância eletroquímica foi realizado para as amostras padrão e com adição de P e Al, utilizando o programa Zview® para períodos de imersão de 1, 7 e 10 dias.

#### 4.6.3 Curvas de Polarização Potenciodinâmica

Os testes de polarização potenciodinâmica foram realizados em solução de 0,02M de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  e em solução de 0,02M de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  + 10 mM de NaCl. A solução de 0,02M de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  + 10 mM de NaCl foi empregada apenas para as ligas com adição de P e Al, as quais apresentaram as melhores propriedades magnéticas em relação à liga padrão.

Os testes foram realizados a partir do potencial de circuito aberto até 1.000 mV<sub>ECS</sub>, para polarização anódica. A velocidade de varredura foi de 1 mV/s.

As curvas de polarização catódicas foram obtidas do potencial de circuito aberto até -1.000 mV<sub>ECS</sub> após 1, 10 e 30 dias de imersão na solução eletrolítica, pelo método de varredura potenciodinâmica, utilizando o potenciostato EG&G 273A. A velocidade de varredura foi de 1 mV/s. Todos os ensaios foram realizados à temperatura de  $(24 \pm 2)$  °C, em solução de 0,02M de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  naturalmente aerada, utilizando um eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência e um fio de platina como contra-eletrodo.

#### 4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análise por meio de EDS

As amostras preparadas para observação das superfícies foram embutidas em resina epóxi a frio, lixadas e, em seguida, polidas com pasta de diamante de

6, 3 e 1  $\mu\text{m}$  e com alumina de 0,5  $\mu\text{m}$ . Posteriormente foram recobertas com carbono para observação no MEV e analisadas por EDS. As superfícies das amostras foram observadas antes e após cada período de imersão (1,10 e 30 dias).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Efeito do teor de fósforo, cobre e alumínio sobre as propriedades magnéticas da liga padrão

Na Figura 11 estão apresentados os valores de remanência e coercividade intrínseca em função do teor de P (% at.) obtidos com os ímãs HDDR produzidos com as ligas magnéticas  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_x$  ( $x=0,01, 0,04$  e  $0,25$ ) homogeneizadas.

A adição de 0,01 % at. de P, aumentou a remanência de 0,69 para 0,77 T. Teores mais elevados de fósforo diminuíram essa propriedade magnética, atingindo um mínimo de 0,72 T com 0,04 % at. de fósforo. Entretanto, adições de 0,01 e 0,04 % at. diminuíram a coercividade intrínseca dos ímãs HDDR. O aumento da remanência mostra que a combinação Nb/P foi consideravelmente eficiente para aumento da anisotropia. Segundo Jin et al. (2003) a adição de fósforo na liga  $\text{Pr}_{14}\text{Tb}_1\text{Fe}_{87-x}\text{Co}_{16}\text{P}_x\text{B}_4$  preparado pelo processo *melt spinning* levou a formação da fase Pr-P, que diminui o ponto de fusão e, também refina a microestrutura. A coercividade intrínseca das ligas com adições de 0,01 e 0,04 % at. de P foram inferiores a liga padrão  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  sugerindo que a combinação Nb/P foi ineficiente para o aumento da coercividade, embora os dois elementos atuem como refinadores de grão.

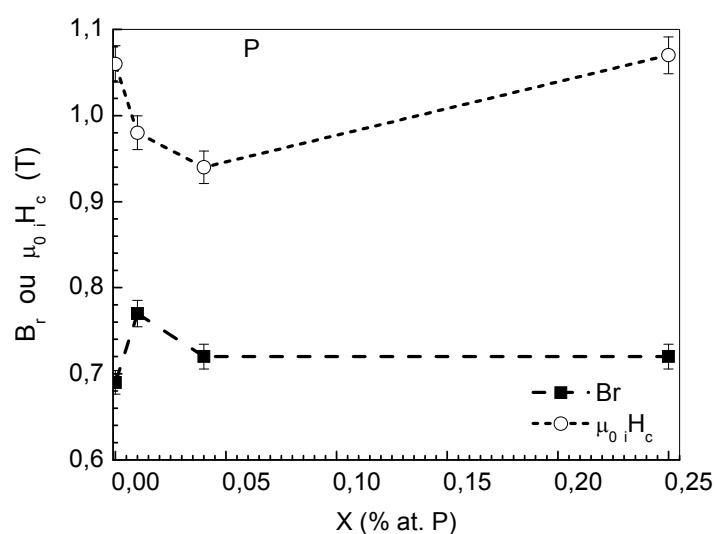


Figura 11 Remanência e coercividade intrínseca versus teor de fósforo da liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_x$  ( $x= 0,01; 0,04$  e  $0,25$  % at.).

A variação da remanência e da coercividade dos ímãs HDDR produzidos com as ligas magnéticas  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Cu}_x$  são mostrados na Figura 12.

A presença de 0,1% at de Cu diminuiu a remanência de 0,69 para 0,62 T. Maiores teores de Cu diminuíram ainda mais esta propriedade magnética atingindo 0,47 T com 1(% at.) de Cu. A coercividade intrínseca atingiu valores mínimos de 0,20 T com o teor de 1,0 % at. de Cu.

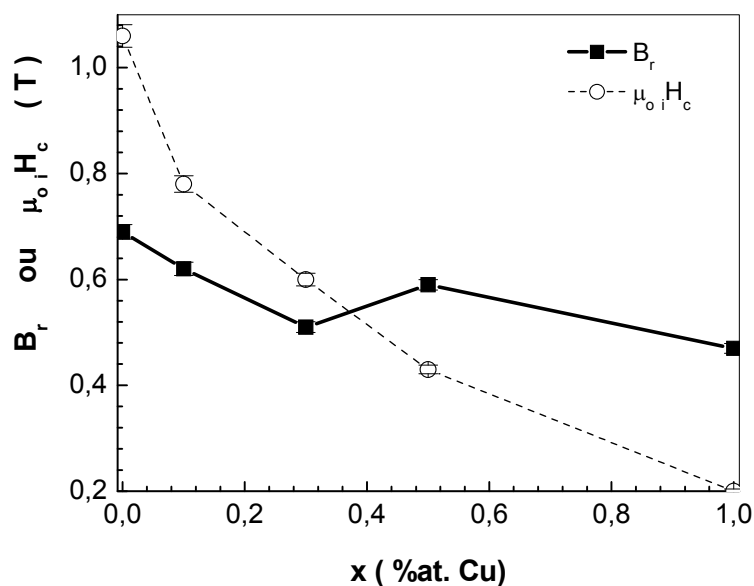


Figura 12. Remanência e coercividade versus teor de cobre da liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Cu}_x$  ( $x=0,1; 0,3; 0,5$  e  $1,0$ )

Na Figura 13 são apresentados os valores de remanência e coercividade em função do teor de Al % at. obtidos com os ímãs HDDR produzidos com as ligas magnéticas  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_x$  ( $x=0,1, 0,3, 0,5$  e  $1,0$ ) homogeneizadas.

A remanência ( $B_r$ ) e coercividade ( $\mu_0 i H_c$ ) dos ímãs HDDR sem Al ( $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ ) são de 0,69 T e 1,06 T, respectivamente. A remanência aumentou de 0,69 para 0,74 T com a adição de 0,1 % at. de Al à liga. Teores elevados de Al diminuíram ainda mais esta propriedade magnética, para 0,67 T com 0,5 % at. A adição de 0,1 % at. causou uma pequena diminuição da coercividade intrínseca dos ímãs HDDR.

Foi observado um aumento na coercividade intrínseca ( $\mu_0 H_c$ ) de 1,06 T para 1,27 T dos ímãs contendo 0,3 % at. de Al. Assim, adição de 0,3 % at. de Al à liga Pr-Fe-Co-B-Nb induz uma melhora na anisotropia nos ímãs HDDR com polímeros, com um aumento substancial na coercividade intrínseca.

O aumento no teor de Al acima de 0,3 % at. proporcionou uma queda acentuada na coercividade intrínseca, de 1,27 para 0,70 T, para o ímã com 1,0 % at. de Al.

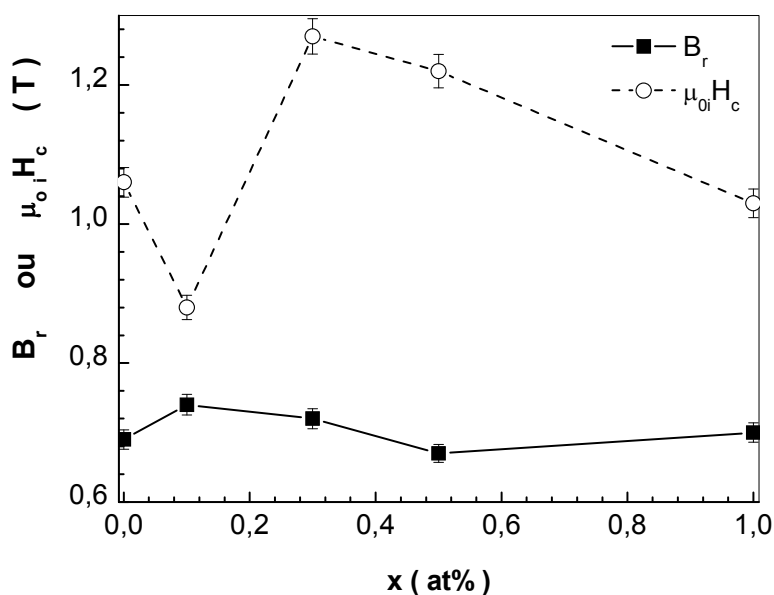


Figura 13 Remanência e coercividade versus teor de Alumínio da liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_x$  ( $x = 0,1, 0,3, 0,5$  e  $1,0$ ).

Na Tabela 10 são apresentados os valores das propriedades magnéticas dos ímãs HDDR obtidos com as ligas de  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{M}_x$  ( $M = \text{P}, \text{Cu}$  ou  $\text{Al}$ ) após homogeneização de 20 horas a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ .

Tabela 10 - Propriedades magnéticas dos ímãs HDDR, produzidos com as ligas  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{M}_x$  ( $M = \text{P}, \text{Cu}$  ou  $\text{Al}$ ) após homogeneização de 20 horas a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ .

Composição	$B_r$ (T)	$\mu_{oi}H_c$ (T)	$\mu_{ob}H_c$ (T)	$(BH)_{\text{max}}$ ( $\text{kJ/m}^3$ )	FQ (razão)
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	$0,69 \pm 0,01$	$1,06 \pm 0,02$	$0,51 \pm 0,01$	$79,3 \pm 1,6$	$0,37 \pm 0,01$
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,01}$	$0,77 \pm 0,02$	$0,98 \pm 0,02$	$0,56 \pm 0,01$	$85,9 \pm 1,7$	$0,37 \pm 0,01$
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,04}$	$0,72 \pm 0,01$	$0,94 \pm 0,02$	$0,55 \pm 0,01$	$77,9 \pm 1,6$	$0,36 \pm 0,01$
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,25}$	$0,72 \pm 0,01$	$1,07 \pm 0,02$	$0,5 \pm 0,01$	$78,8 \pm 1,6$	$0,30 \pm 0,01$
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}$	$0,62 \pm 0,01$	$0,78 \pm 0,02$	$0,44 \pm 0,01$	$54,0 \pm 1,6$	$0,37 \pm 0,01$
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Cu}_{0,3}$	$0,51 \pm 0,01$	$0,60 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,01$	$50,9 \pm 1,0$	$0,38 \pm 0,01$
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Cu}_{0,5}$	$0,59 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,01$	$0,32 \pm 0,01$	$37,6 \pm 0,8$	$0,42 \pm 0,01$
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Cu}_{1,0}$	$0,47 \pm 0,01$	$0,20 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,01$	$19,0 \pm 0,4$	$0,40 \pm 0,01$
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,1}$	$0,74 \pm 0,01$	$0,88 \pm 0,02$	$0,51 \pm 0,01$	$78,0 \pm 1,6$	$0,34 \pm 0,01$
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,3}$	$0,72 \pm 0,01$	$1,27 \pm 0,03$	$0,59 \pm 0,01$	$85,2 \pm 1,7$	$0,34 \pm 0,01$
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,5}$	$0,67 \pm 0,01$	$1,22 \pm 0,02$	$0,56 \pm 0,01$	$75,2 \pm 1,5$	$0,39 \pm 0,01$
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{1,0}$	$0,70 \pm 0,01$	$1,03 \pm 0,02$	$0,51 \pm 0,01$	$75,0 \pm 1,5$	$0,29 \pm 0,01$

As propriedades magnéticas para dos ímãs HDDR, variando os elementos de liga, com adições de Nb, Al, Si, Cu, Ga e Gd simultaneamente são mostradas na Tabela 11.

Tabela 11- Propriedades magnéticas dos ímãs HDDR produzidos com ligas de  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}(\text{N})_x$  após homogeneização a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  por 20 horas (erro  $\pm 2\%$ ).

Composição	N	$B_r$ (T)	$\mu_{oi}H_c$ (T)	$\mu_{ob}H_c$ (T)	$(BH)_{\text{max}}$ ( $\text{kJ/m}^3$ )	FQ (razão)
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6$	0	0,63	1,06	0,49	61,3	0,27
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	1	0,69	1,06	0,51	79,3	0,37
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,1}$	2	0,74	0,88	0,51	78,0	0,34
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{0,1}$	3	0,69	0,95	0,48	65,1	0,34
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}$	4	0,50	1,13	0,41	40,5	0,27
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}\text{Ga}_{0,1}$	5	0,50	0,86	0,36	38,8	0,23
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}\text{Ga}_{0,1}\text{Gd}_{0,1}$	6	0,60	0,78	0,39	46,6	0,23

(N= número de elementos adicionados para o ímã de  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6$ ).

Os valores de remanência, coercividade e produto de energia estão apresentados na Tabela 10. Pode-se observar que houve uma diminuição da coercividade das ligas contendo cobre. Esse efeito pode ser atribuído à nucleação de paredes de domínios a partir de inclusões de Cu na matriz e da diminuição da anisotropia da fase  $\text{Pr}_2(\text{Fe,Co,Cu})_{14}\text{B}$ . Os valores de coercividade das ligas contendo P e Al estão bem próximos.

Observa-se que adições simultâneas de vários elementos resultaram no aumento de remanência dos ímãs de  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,1}$  (N=2) e na coercividade para o ímã  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}$  (N =4). Os resultados são mostrados graficamente na Figura 14.

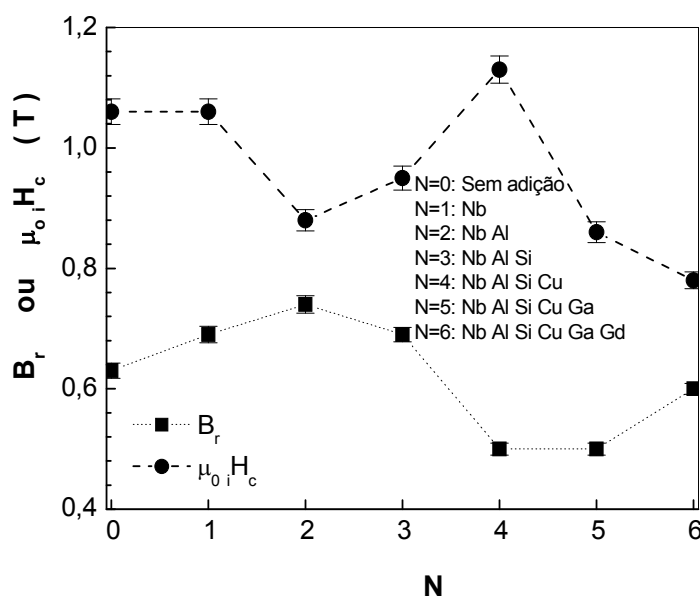


Figura 14. Remanência e coercividade em função do número de elementos de liga adicionados aos ímãs HDDR à base de Pr.

Na Figura 15 (a), (b), e (c) estão apresentadas as curvas de desmagnetização no segundo quadrante dos ímãs HDDR sendo: a) com adição de  $\text{P}_x$  ( $x=0,01, 0,04$  e  $0,25$ ), b)  $\text{Cu}_x$  ( $x= 0,1, 0,5$  e  $1,0$ ) e c)  $\text{Al}_x$  ( $x= 0,1, 0,5$  e  $1,0$ ).

A curva do ímã  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  (padrão) está apresentada como referência.



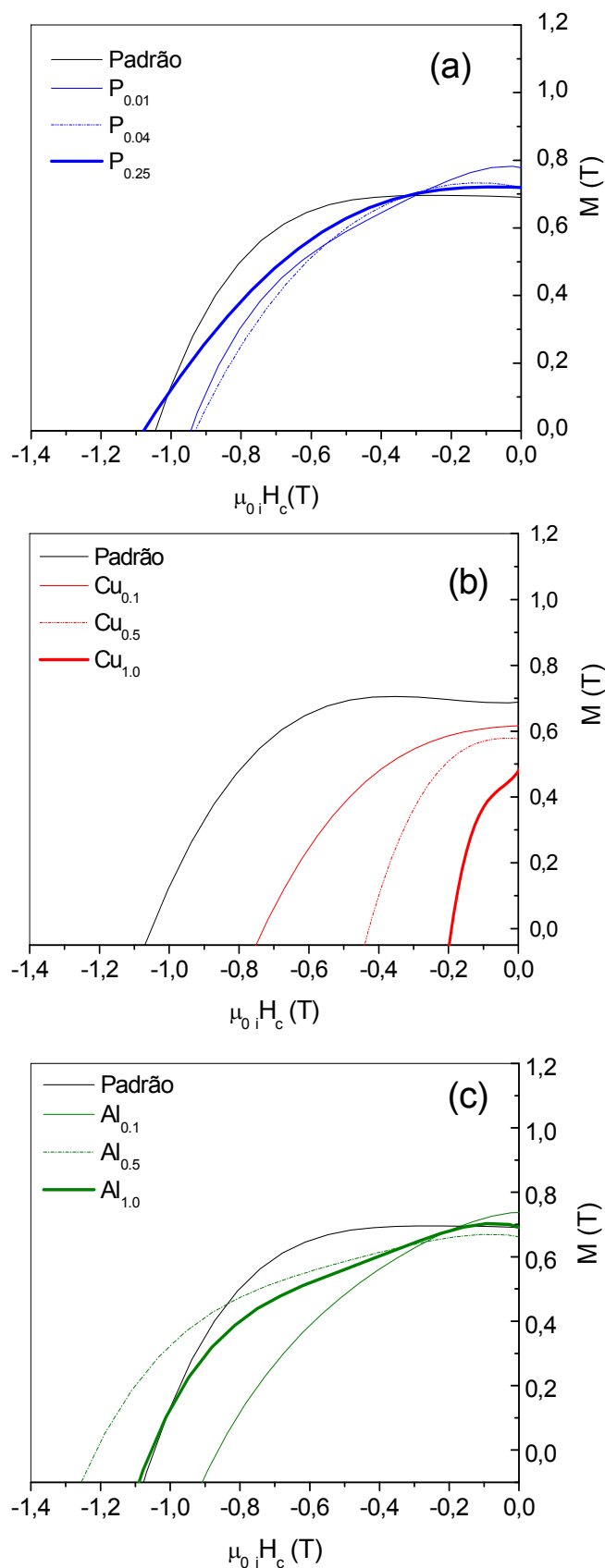


Figura 15. Curvas de desmagnetização no segundo quadrante dos ímãs HDDR. (a) com adição de  $P_{0,01}$ ,  $P_{0,04}$  e  $P_{0,25}$  (b)  $Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Nb_{0,1}Cu_x$   $x= Cu_{0,1}$ ,  $Cu_{0,5}$  e  $Cu_{1,0}$  e (c)  $Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Nb_{0,1}Al_x$   $x= Al_{0,1}, Al_{0,5}$  e  $Al_{1,0}$ . A curva do ímã  $Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Nb_{0,1}$  (padrão) está apresentada como referência.

## 5.2 Caracterização microestrutural das ligas magnéticas

Na Figura 16 são apresentados os espectros de EDS da liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  mostrando as fases: rica em Pr (branca),  $\text{Pr}(\text{FeCo})_2$  que é a fase de Laves (cinza) e  $\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$  ( $\phi$ , matriz).

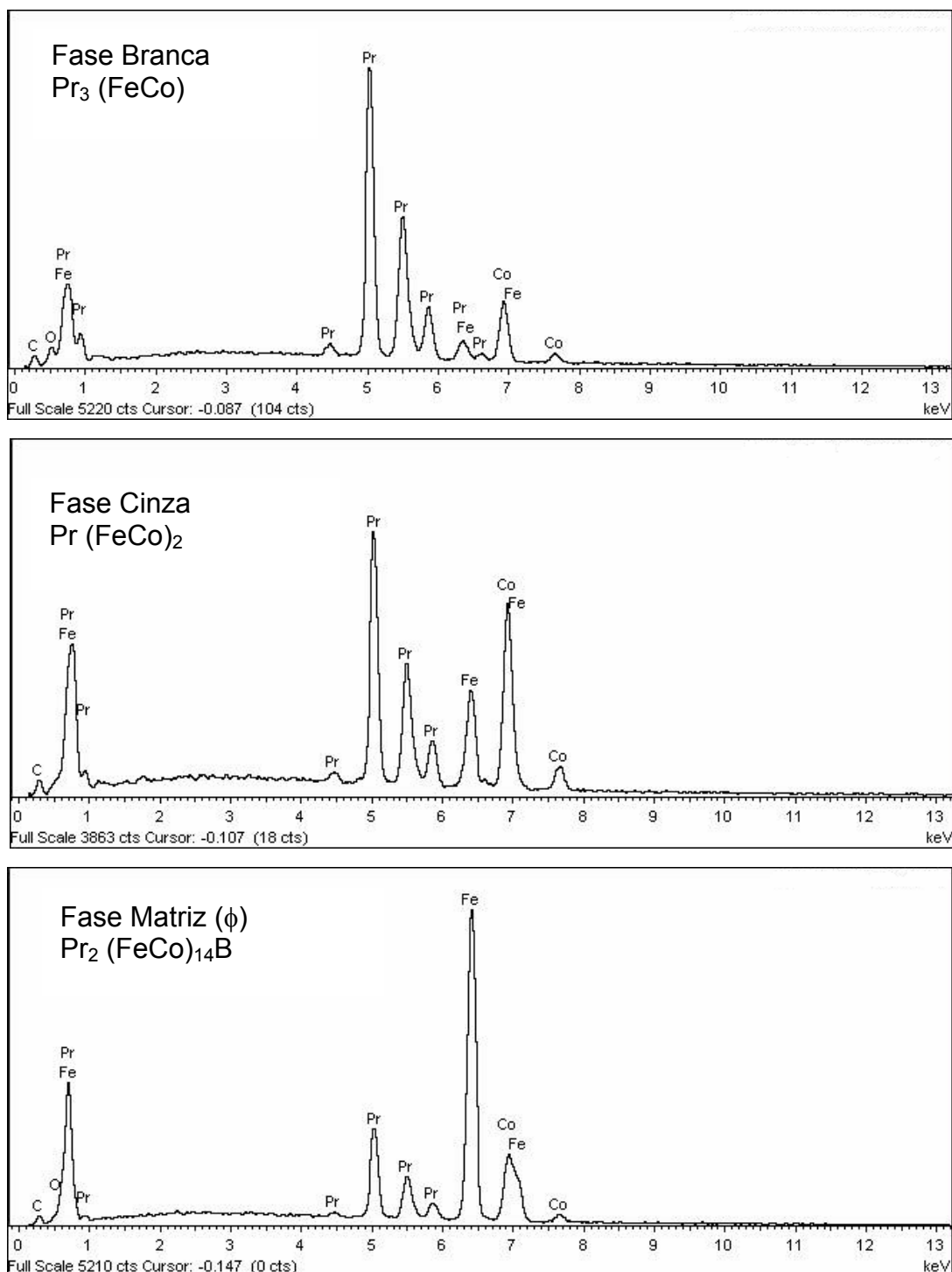


Figura 16. Espectros de EDS da liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  mostrando as composições das fases rica em Pr, Laves e  $\phi$ .

Nas Figuras 17 a 20 são apresentadas as micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados das ligas padrão e com adições de fósforo, alumínio e cobre no estado bruto de fusão (sem tratamento térmico) e homogeneizadas (tratadas termicamente) a 1100 °C por 20 horas. Observa-se que todas as ligas sem tratamento térmico apresentam uma alta quantidade de fase (Fe,Co) e após homogeneização não apresentam esta fase.

Nas Tabelas 12 a 15 são apresentados os resultados das composições químicas das fases determinadas por EDS (não considerando o teor de boro).

Os valores de desvio-padrão apresentados foram obtidos pela média dos desvios de 5 regiões diferentes da amostra.

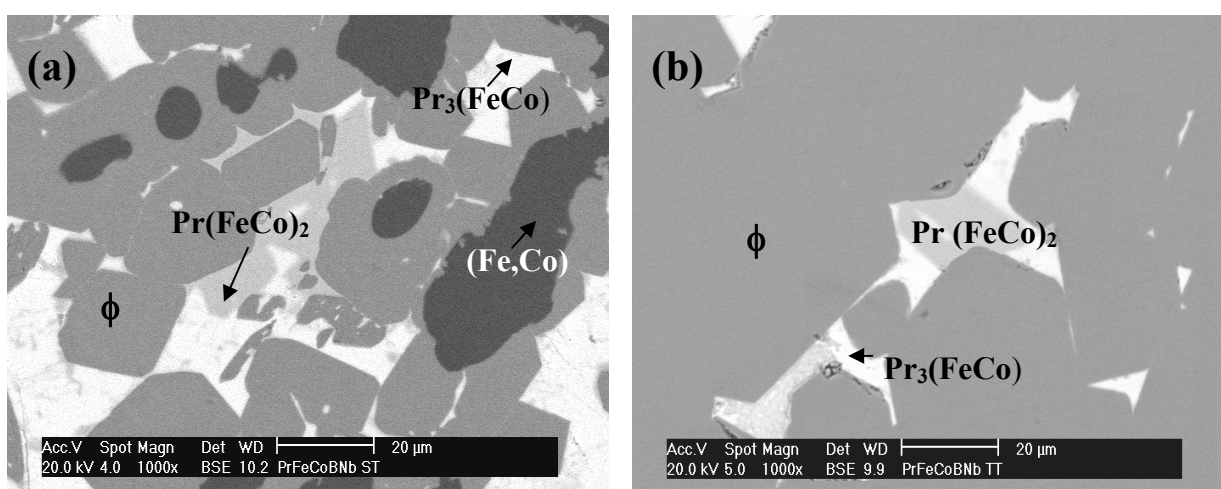


Figura 17. Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados da liga (padrão)  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  nos estados: a) bruto de fusão e b) homogeneizado.

Tabela 12. Composição das fases presentes determinada por EDS, da liga padrão  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  nos estados bruto de fusão e homogeneizado a 1100°C.

Condições da liga	Fases	Identificação das fases	Pr (% at)	Fe (% at.)	Co (% at.)	Pr : Fe+Co (razão)
Bruto de fusão	$(\phi)\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	$\phi$	$13,0 \pm 1,3$	$69,8 \pm 0,8$	$17,2 \pm 1,5$	2 : 13,3
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	Branca	$68,8 \pm 0,8$	$3,4 \pm 3,0$	$27,8 \pm 1,5$	3 : 1,4
	(FeCo)	Ferro livre	< 1	$86,4 \pm 0,5$	$12,3 \pm 1,6$	----
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	Cinza	$39,7 \pm 0,7$	$19,3 \pm 1,4$	$41,0 \pm 1,0$	1 : 1,5
Homogeneizado a 1100°C	$(\phi)\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	$\phi$	$13,3 \pm 0,6$	$70,1 \pm 0,5$	$16,6 \pm 1,2$	2 : 13
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	Branca	$67,7 \pm 0,6$	$6,8 \pm 1,0$	$25,5 \pm 0,8$	3 : 1,4
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	Cinza	$34,2 \pm 0,5$	$30,5 \pm 0,3$	$35,3 \pm 0,9$	1 : 1,9

É observado na Figura 17 (a) que a liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  sem tratamento térmico (estado bruto de fusão) apresentou as fases  $\phi$   $\text{Pr}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ , a fase dendrítica escura (Fe,Co) que está dentro da fase matriz e duas fases intergranulares, cinza,  $\text{Pr}(\text{Fe,Co})_2$  que é a fase de Laves e a branca  $\text{Pr}_3(\text{Fe,Co})$ , rica em Pr. Após o tratamento térmico foram observadas três fases ( $\phi$ , cinza e branca), conforme mostrado na figura 17(b). Pode-se observar também que, após o tratamento térmico, a fase escura (Fe,Co) foi totalmente eliminada. Os resultados obtidos das fases identificadas estão próximos aos encontrados na literatura (Faria et al. 2002) e são apresentados em termos da razão Pr:Fe+Co. Neste trabalho, para a liga utilizada como padrão o valor foi de aproximadamente 2 : 13,6 o qual está próximo ao encontrado na literatura que é de 2 : 12,3 para a liga de  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Zr}_{0,1}$  (Faria et al. 2000). Observa-se que para todas as amostras utilizadas neste trabalho houve uma distribuição do cobalto nas fases encontradas, sendo sua concentração maior nas fases Laves  $\text{Pr}(\text{Fe,Co})_2$  e  $\text{Pr}_3(\text{Fe,Co})$  em relação ao teor de ferro. Para as demais ligas avaliadas neste trabalho, as fases identificadas foram as mesmas encontradas na liga padrão.

Na Figura 18(a) a amostra no estado bruto de fusão com adição de P (0,25 % at.) apresenta grãos grosseiros em relação à liga padrão. A amostra homogeneizada (Figura 18b) apresentou um aumento no tamanho de grão, em relação à liga sem homogeneização.

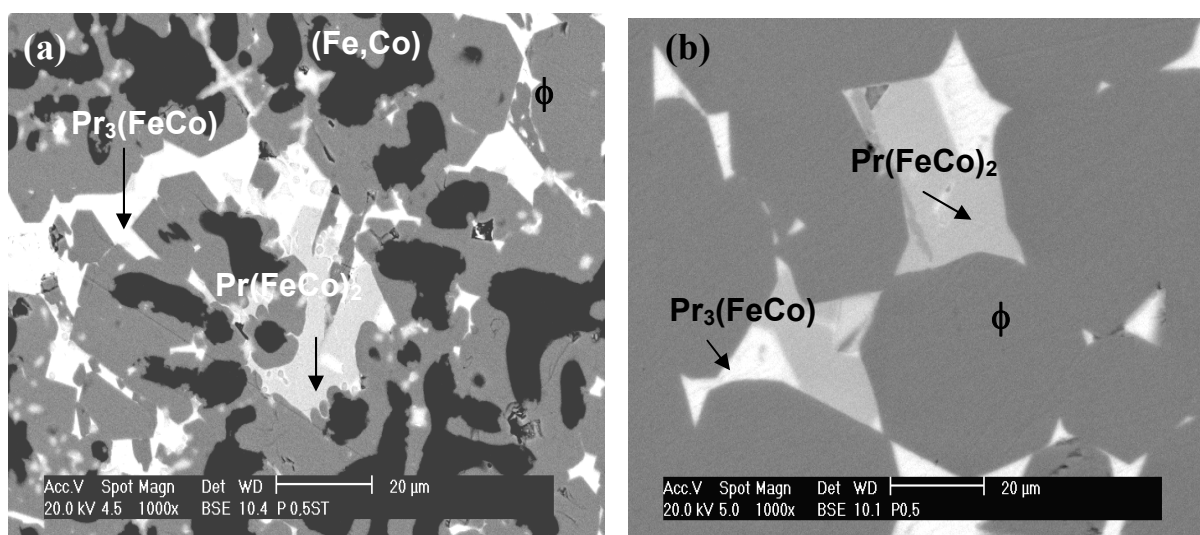


Figura 18. Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados da liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,65}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,25}$  nos estados: a) bruto de fusão e b) homogeneizado.

Tabela 13. Composição das fases presentes determinada por EDS, da liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,65}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,25}$  antes e após o tratamento térmico.

Condições da liga	Fases	Identificação das fases	Pr (% at.)	Fe (% at.)	Co (% at.)	Pr: Fe+Co (razão)
Bruto de fusão	$(\phi)\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	$\phi$	$13,1\pm 1,1$	$69,4\pm 0,8$	$17,4\pm 0,7$	2: 13,1
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	Branca	$66,3\pm 0,6$	$6,3\pm 0,8$	$26,6\pm 0,7$	3: 1,5
	$(\text{FeCo})$	Ferro livre	< 1	$86,9\pm 1,2$	$12,3\pm 0,9$	---
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	Cinza	$35,1\pm 1,0$	$30,2\pm 0,9$	$34,4\pm 0,6$	1: 1,9
Homogeneizado a $1100^\circ\text{C}$	$(\phi)\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	$\phi$	$13,3\pm 1,1$	$69,3\pm 0,7$	$16,8\pm 0,5$	2: 12,9
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	Branca	$64,0\pm 0,5$	$9,6\pm 1,0$	$26,4\pm 0,9$	3: 1,7
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	Cinza	$33,9\pm 1,1$	$28,6\pm 1,0$	$37,6\pm 0,5$	1:1,7

Na Figura 19 (a) e (b) são apresentadas as micrografias de MEV da amostra com adição de Cu (1% at.) no estado bruto de fusão e homogeneizada, respectivamente.

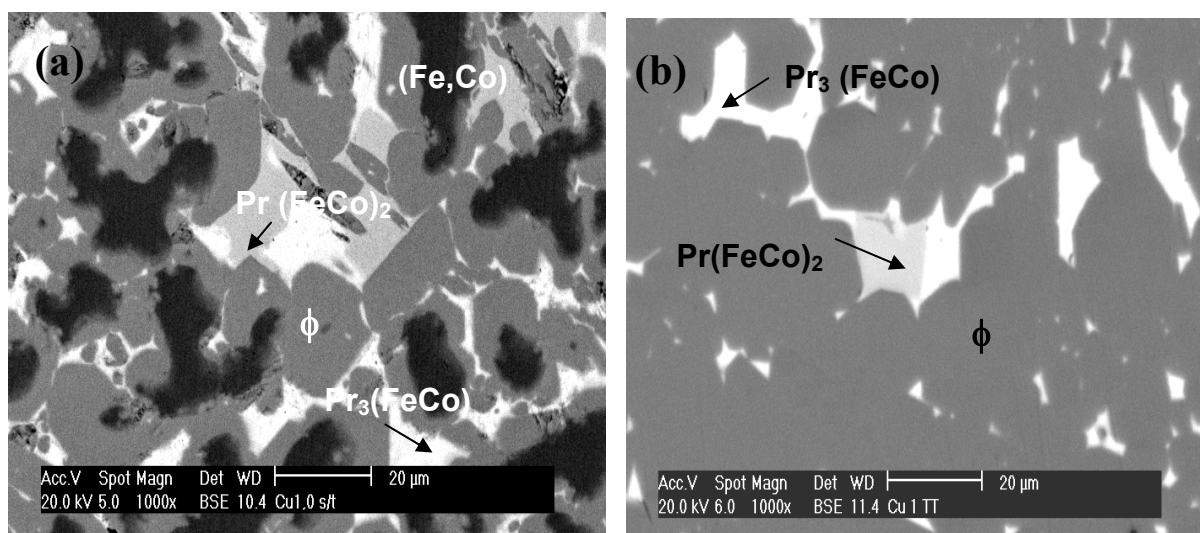


Figura 19. Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{62,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Cu}_{1,0}$  nos estados: a) bruto de fusão e b) homogeneizado.

Tabela 14. Composição das fases presentes determinada por EDS da liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{62,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Cu}_{1,0}$ , antes e após o tratamento térmico.

Condições da liga	Fases	Identificação das fases	Pr (% at.)	Fe (% at.)	Co (% at.)	Pr: Fe+Co (razão)
Bruto de Fusão	$(\phi)\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	$\phi$	$12,9\pm 0,5$	$70,6\pm 0,5$	$16,5\pm 0,8$	2: 13,6
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	Branca	$64,9\pm 1,1$	$8,6\pm 0,9$	$26,5\pm 0,7$	3: 1,6
	(FeCo)	Ferro livre	< 1	$86,6\pm 0,8$	$12,5\pm 0,8$	----
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	Cinza	$33,5 \pm 0,5$	$35,3\pm 0,8$	$31,2 \pm 1,0$	1: 1
Homogeneizado a 1100°C	$(\phi)\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	$\phi$	$13,4\pm 0,7$	$69,7\pm 0,7$	$16,9\pm 0,5$	2: 13
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	Branca	$66,2\pm 0,9$	$6,5\pm 0,8$	$27,3\pm 0,7$	3: 1,5
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	Cinza	$33,4\pm 0,7$	$26,5\pm 0,5$	$40,3\pm 0,7$	1: 1,6

Na Figura 20 (a) e (b) são apresentadas micrografias obtidas por MEV da amostra com adição de Al (1,0 % at.) no estado bruto de fusão e homogeneizada, respectivamente.

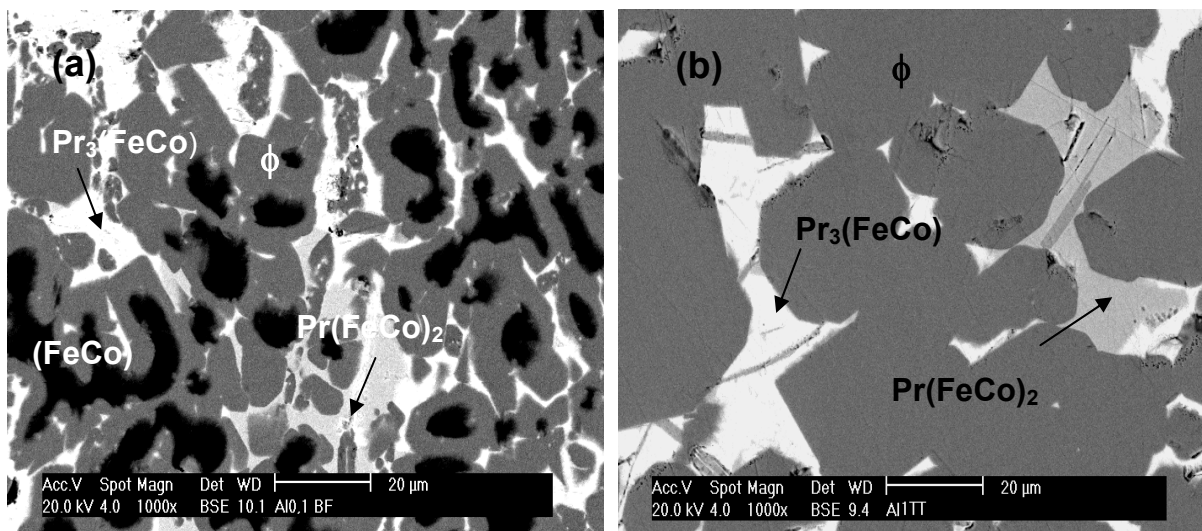


Figura 20. Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{62,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{1,0}$  nos estados: a) bruto de fusão e b) homogeneizado.

Tabela 15. Composição das fases presentes determinada por EDS, da liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{62,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{1,0}$ , antes e após tratamento térmico.

Condições da liga	Fases	Identificação das fases	Pr (%at.)	Fe (% at.)	Co (% at.)	Pr:Fe+Co) (razão)
Bruto de fusão	$(\phi)\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	$\phi$	$13,2\pm 1,0$	$69,9\pm 0,9$	$16,9\pm 0,7$	2 : 12,9
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	Branca	$70,1\pm 0,5$	$3,1 \pm 0,7$	$26,7\pm 0,5$	3 : 1,3
	(FeCo)	Ferro livre	< 1	$87,2\pm 0,5$	$11,9\pm 0,8$	-----
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	Cinza	$34,1\pm 0,7$	$23,3\pm 0,8$	$42,5\pm 0,5$	1 : 1,6
Homogeneizado a 1100°C	$(\phi)\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	$\phi$	$13,2\pm 1,2$	$70,4\pm 1,0$	$16,4\pm 0,5$	2 : 13
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	Branca	$69,1\pm 0,8$	$6,2\pm 0,6$	$25,7\pm 0,5$	3 : 1,4
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	Cinza	$34,5\pm 0,7$	$27\pm 0,8$	$38,5\pm 0,5$	1 : 1,6

Pode ser observado que o tratamento térmico utilizado na homogeneização das ligas foi eficaz para todas as amostras, eliminando as dendritas de (Fe,Co).

Com adições de P ( 0,25 % at.) e Cu (1,0 % at.) há um refinamento no tamanho de grão em relação à amostra padrão no estado bruto de fusão (Figuras 18a e 19a) enquanto que, nas amostras homogeneizadas (Figuras 18b e 19b), há um crescimento de grão, que já era esperado.

As imagens de MEV mostraram que não houve formação de quaisquer fases distintas daquelas encontradas na liga padrão para os materiais com adições de fósforo, cobre ou alumínio. No entanto, análises por EDS revelaram que existe uma concentração preferencial destes elementos nas regiões de contorno entre as fases. Nas Figuras 20 a 23 são apresentados espectros de EDS das ligas  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,65}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,25}$ ,  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{62,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Cu}_{1,0}$  e  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{62,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{1,0}$  obtidos na região de contorno entre as fases  $\phi$  e  $\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ . Observa-se que os espectros apresentam picos referentes aos elementos fósforo, cobre e alumínio nesta região. Metalurgicamente, reações no estado sólido, tais como a difusão de átomos de soluto em ligas metálicas, ocorrem de forma preferencial em regiões de energia mais elevada, como contornos de grãos ou contornos de fases. Por outro lado, quando os espectros

foram obtidos do interior de cada fase, apenas picos dos elementos principais das ligas são identificados, assim como aqueles mostrados na Figura 17, confirmando a presença preferencial dos elementos adicionados na região de contorno entre as fases e não em seu interior. O comportamento eletroquímico das ligas é influenciado por estas características microestruturais. Nas tabelas 16 a 18 são apresentadas as composições das fases presentes determinadas por EDS das ligas  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,65}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,25}$ ,  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{62,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{C}_{1,0}$  e  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{62,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{1,0}$

Tabela 16. Composição das fases presentes determinada por EDS, da liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,65}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,25}$ .

Fases	(% at.)	(% at. )	(% at. )	P (% at.)
( $\phi$ )	13,0 $\pm$ 0,5	71,0 $\pm$ 0,5	16,0 $\pm$ 0,5	< 1
$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	64,0 $\pm$ 0,5	10,0 $\pm$ 0,5	26,0 $\pm$ 0,5	< 1
$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	34,0 $\pm$ 0,5	29,0 $\pm$ 1,0	37,0 $\pm$ 0,5	< 1

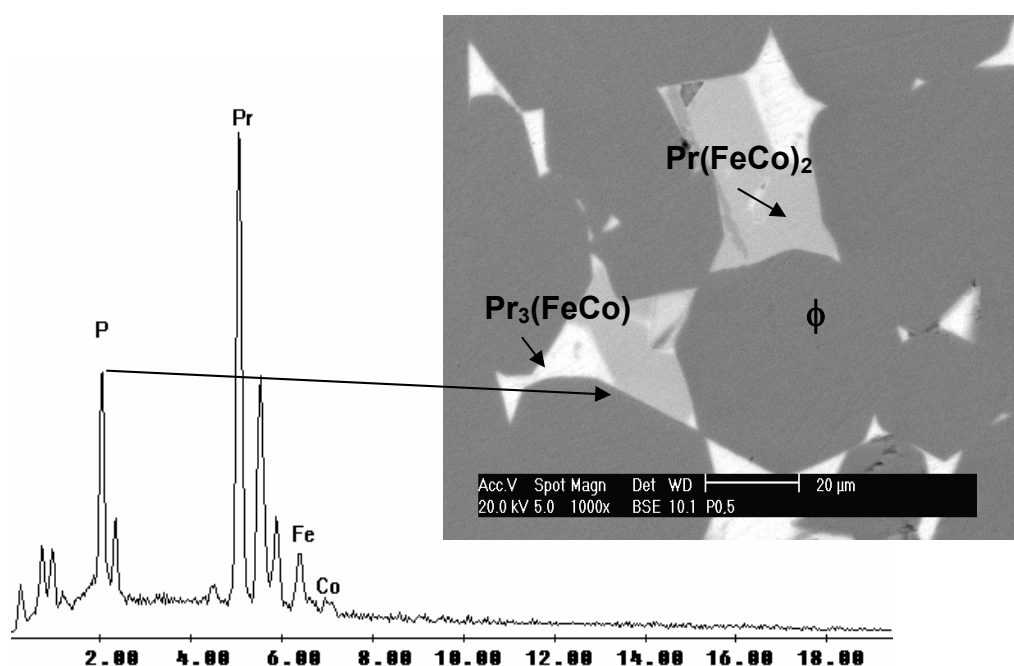


Figura 21. Espectro de EDS da liga homogeneizada de  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,65}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,25}$  na região de contorno entre as fases  $\text{Pr}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$  ( $\phi$ ) e  $\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ , indicando a presença de P.



Tabela 17. Composição das fases presentes determinada por EDS, da liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{62,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{C}_{1,0}$

Fases	(% at.)	(% at.)	(% at.)	Cu (% at.)
( $\phi$ )	$13,0 \pm 0,5$	$70,0 \pm 0,5$	$17,0 \pm 0,5$	< 1
$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	$66,0 \pm 0,5$	$7,0 \pm 0,5$	$27 \pm 0,5$	< 1
$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	$33,0 \pm 0,5$	$27,0 \pm 0,5$	$40,0 \pm 0,7$	< 1

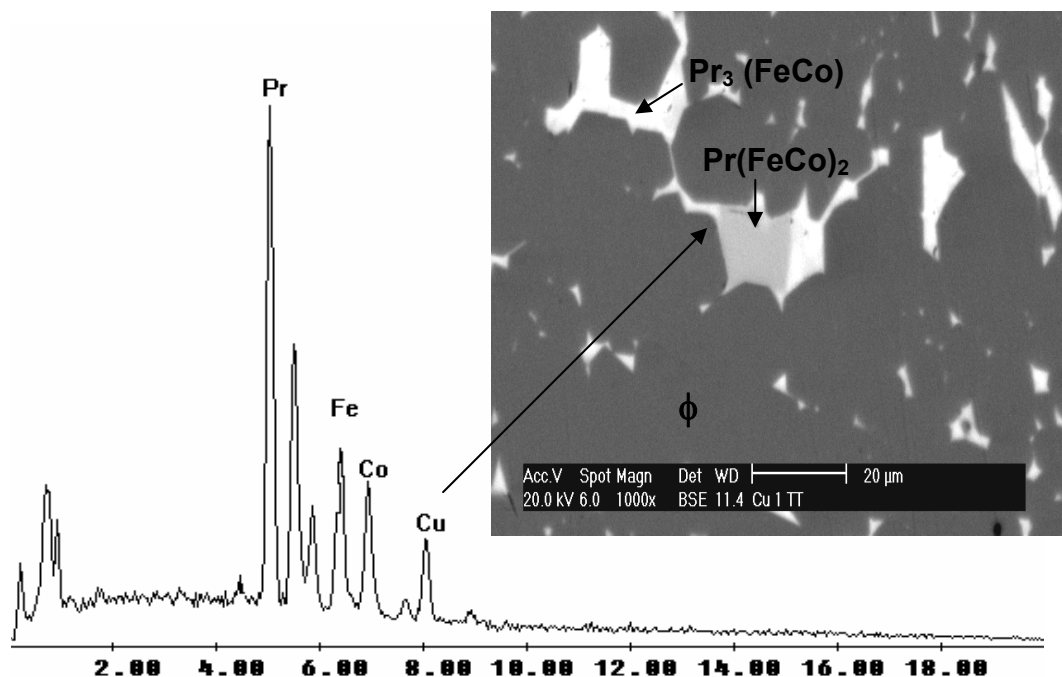


Figura 22. Espectro de EDS da liga homogeneizada de  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{62,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Cu}_{1,0}$  na região de contorno entre as fases  $\text{Pr}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$  ( $\phi$ ) e  $\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ , indicando a presença de Cu.

Tabela 18. Composição das fases presentes determinada por EDS, da liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{62,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{1,0}$ .

Fases	(% at.)	(% at.)	(% at.)	Al (% at.)
( $\phi$ )	$13,0 \pm 0,5$	$70,0 \pm 1,0$	$17,0 \pm 0,5$	< 1
$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	$69,0 \pm 0,5$	$6,0 \pm 0,5$	$25,0 \pm 0,5$	< 1
$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	$35,0 \pm 0,5$	$27,0 \pm 0,5$	$38,0 \pm 0,5$	< 1

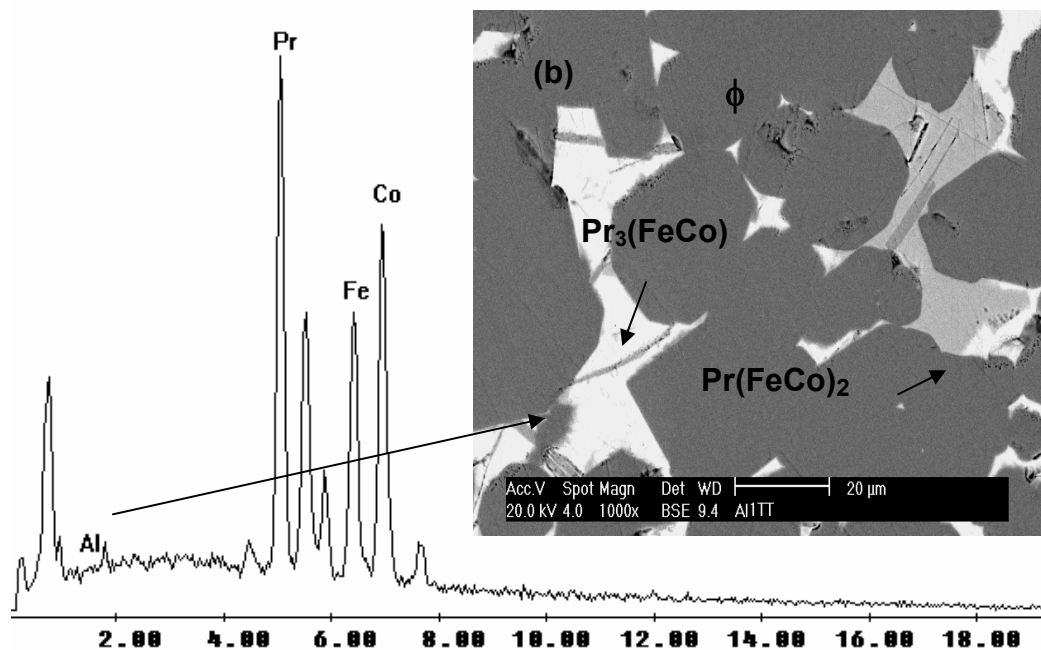


Figura 23. Espectro de EDS da liga homogeneizada de  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{62,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{1,0}$  na região de contorno entre as fases  $\text{Pr}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$  ( $\phi$ ) e  $\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ , indicando a presença de Al..

### 5.3 Contagem das Frações de área das Fases Presentes nas Ligas Pr-Fe-B

Nas Figuras 24(a) e (b) a 30(a) e (b) são apresentados o percentual de fases e a sua distribuição nas ligas padrão, com adição de fósforo e alumínio. Os dados são referentes às ligas homogeneizadas a 1100 °C por 20 horas e no estado bruto de fusão.

Nas ligas no estado bruto de fusão a fase matriz está representada na cor vermelha e para as ligas homogeneizadas, a matriz está na cor azul. Para as fases FeCo,  $\text{Pr}(\text{Fe,Co})_2$  e  $\text{Pr}_3(\text{FeCo})$  as cores são preto, cinza e branco, respectivamente, para as ligas no estado bruto de fusão e homogeneizadas

É observado que o ferro livre (fase FeCo) é existente na amostra no estado bruto de fusão. Esta fase reage com a fase rica em Pr ( $\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ ) levando a um aumento da porcentagem em volume da fase matriz na liga, melhorando suas propriedades magnéticas ( $\text{Pr}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ ). Observa-se ainda que o tratamento de homogeneização feito nas amostras a 1100°C por 20h foi eficiente, eliminando todo ferro livre. Isto foi observado em todas as amostras analisadas.

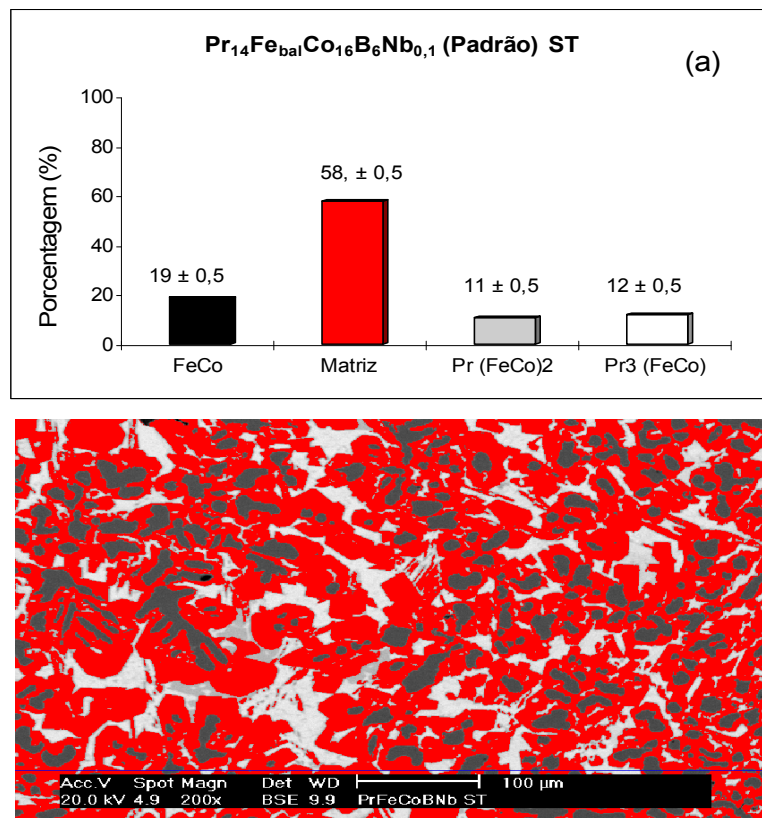


Figura 24 (a) Contagem da fração de área de fases da amostra Pr<sub>14</sub>Fe<sub>bal</sub>Co<sub>16</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub>(padrão) bruto de fusão.

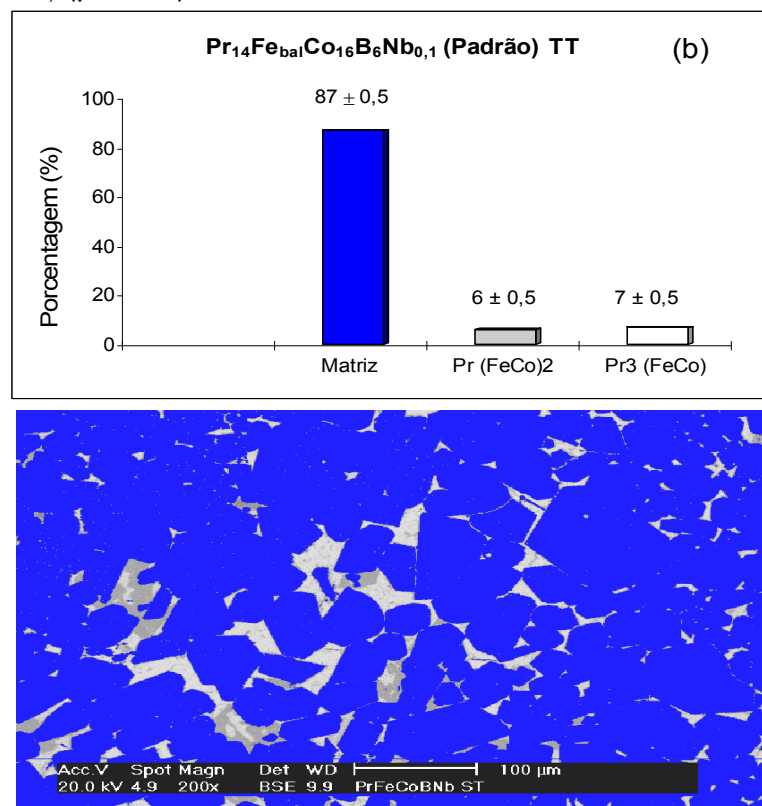


Figura 24. (b) Contagem da fração de área de Fases da amostra padrão homogeneizada a 1100 °C por 20 horas.

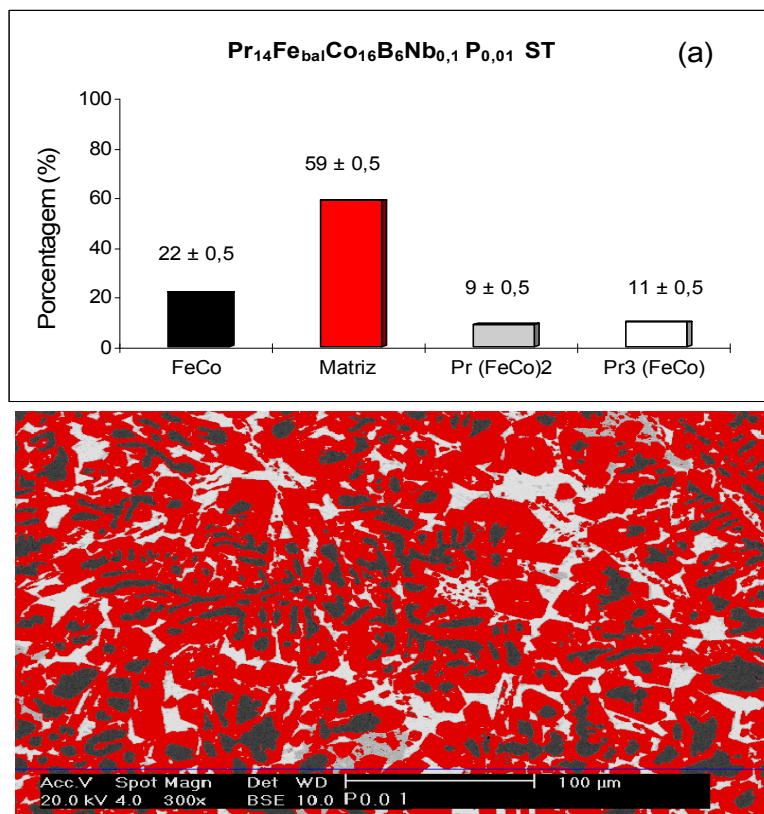


Figura 25. (a) Contagem da fração de área de fases da amostra Pr<sub>14</sub>Fe<sub>bal</sub>Co<sub>16</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub>P<sub>0,01</sub> bruto de fusão.

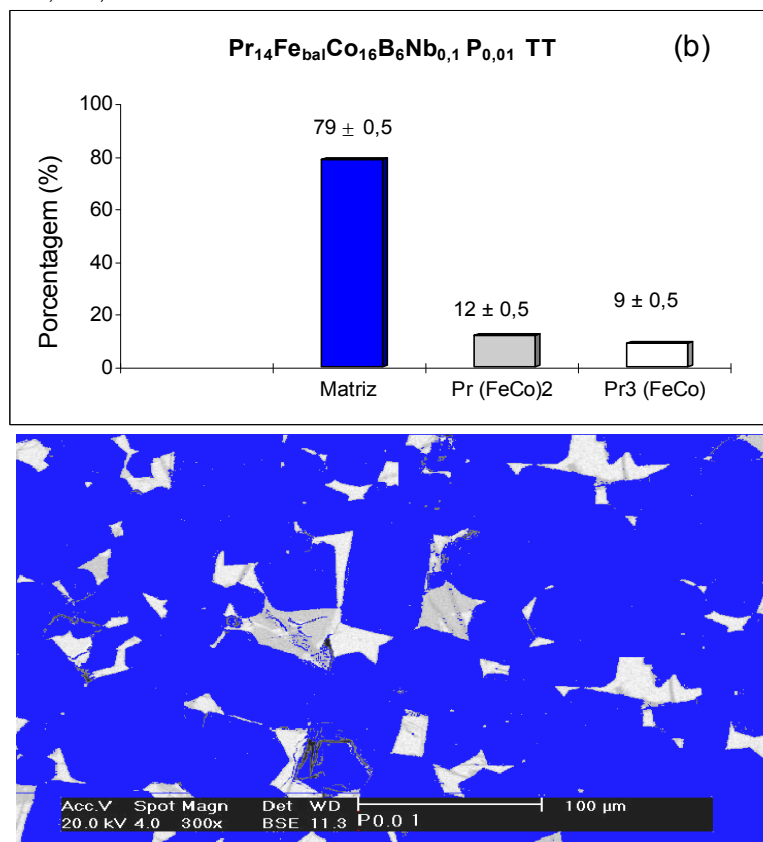


Figura 25 (b) Contagem da fração de área de fases da amostra Pr<sub>14</sub>Fe<sub>bal</sub>Co<sub>16</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub>P<sub>0,01</sub> homogeneizada a 1100 °C por 20 horas.

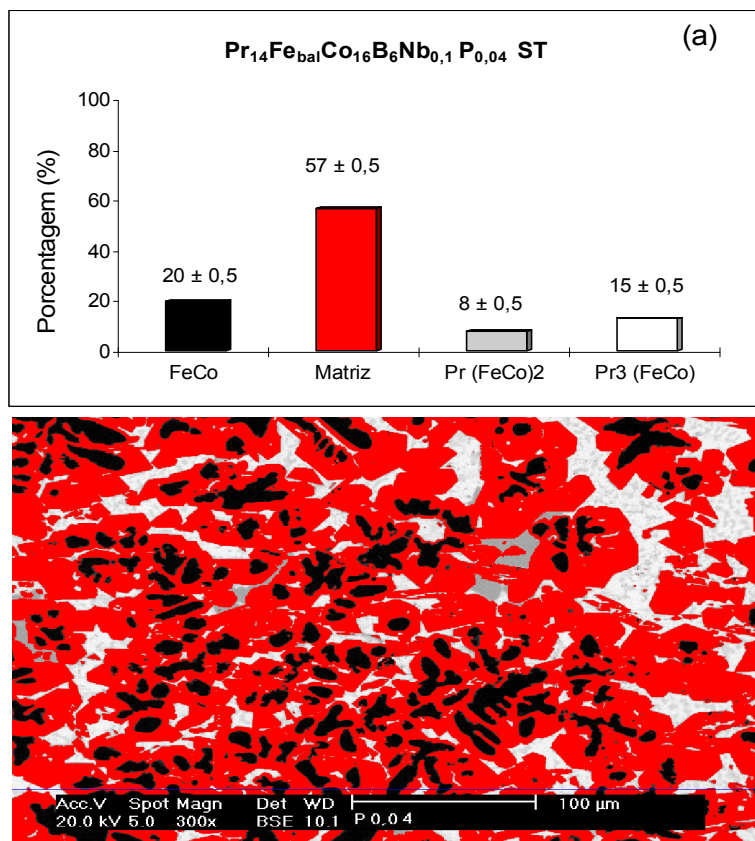


Figura 26.(a) Contagem da fração de área de fases da amostra Pr<sub>14</sub>Fe<sub>bal</sub>Co<sub>16</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub>P<sub>0,04</sub> bruto de fusão

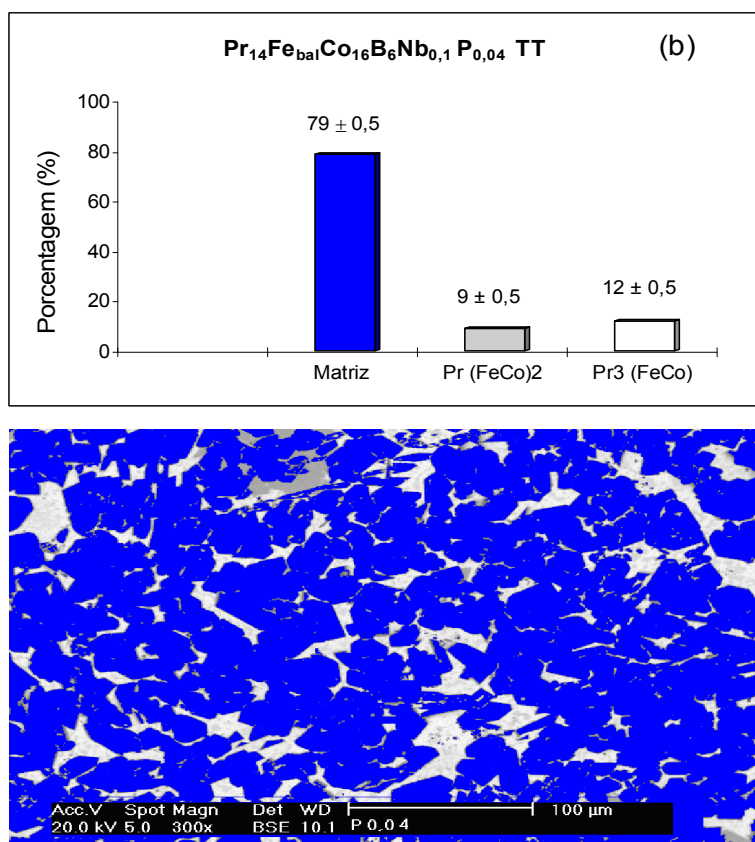


Figura 26 (b) Contagem da fração de área de fases da amostra Pr<sub>14</sub>Fe<sub>bal</sub>Co<sub>16</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub>P<sub>0,04</sub> homogeneizada a 1100 °C por 20 horas.

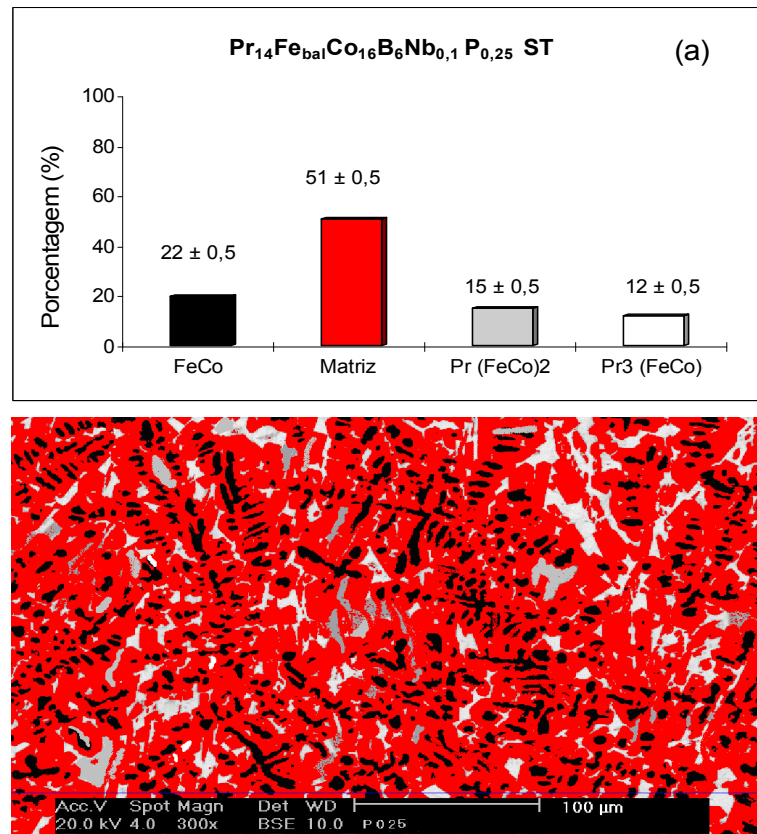


Figura 27. (a) Contagem da fração de área de fases da amostra Pr<sub>14</sub>Fe<sub>bal</sub>Co<sub>16</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub>P<sub>0,25</sub> bruto de fusão

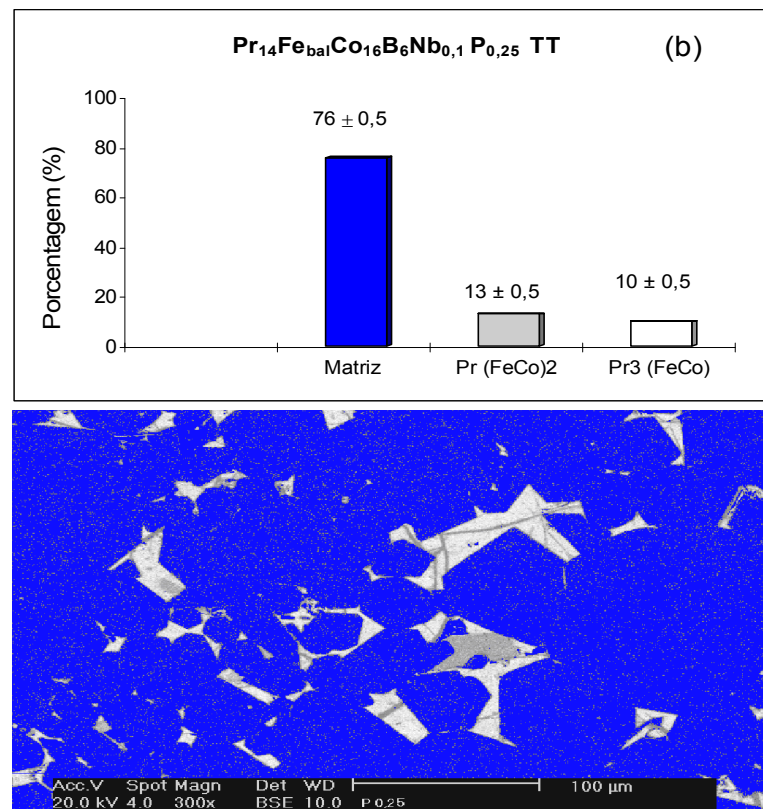


Figura 27. (b) Contagem da fração de área de fases da amostra Pr<sub>14</sub>Fe<sub>bal</sub>Co<sub>16</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub>P<sub>0,25</sub> homogeneizada a 1100 °C por 20 horas.

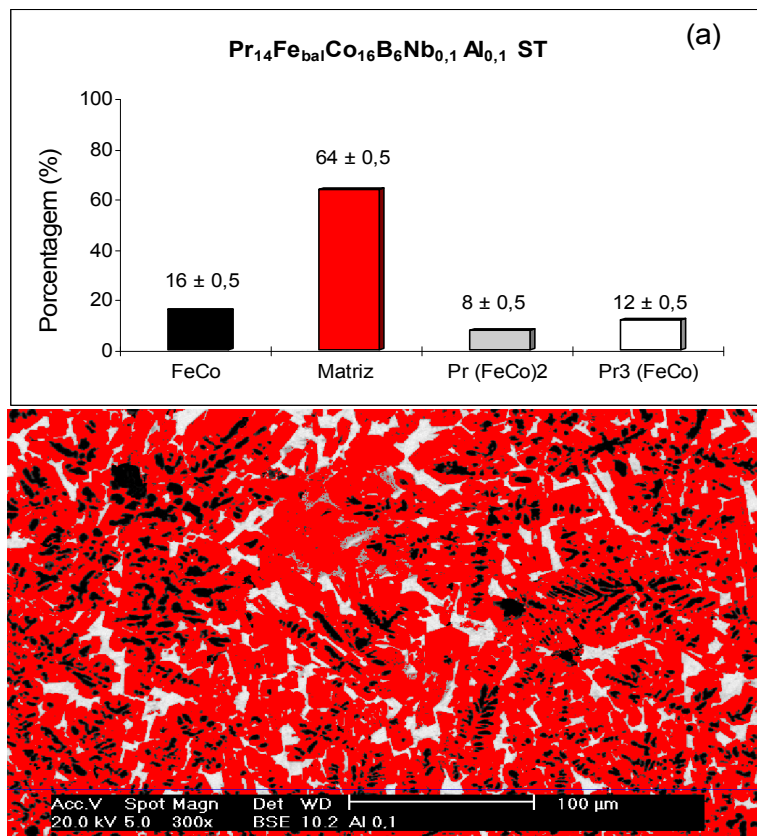


Figura 28. (a) Contagem da fração de área de fases da amostra Pr<sub>14</sub>Fe<sub>bal</sub>Co<sub>16</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub>Al<sub>0,1</sub> bruto de fusão

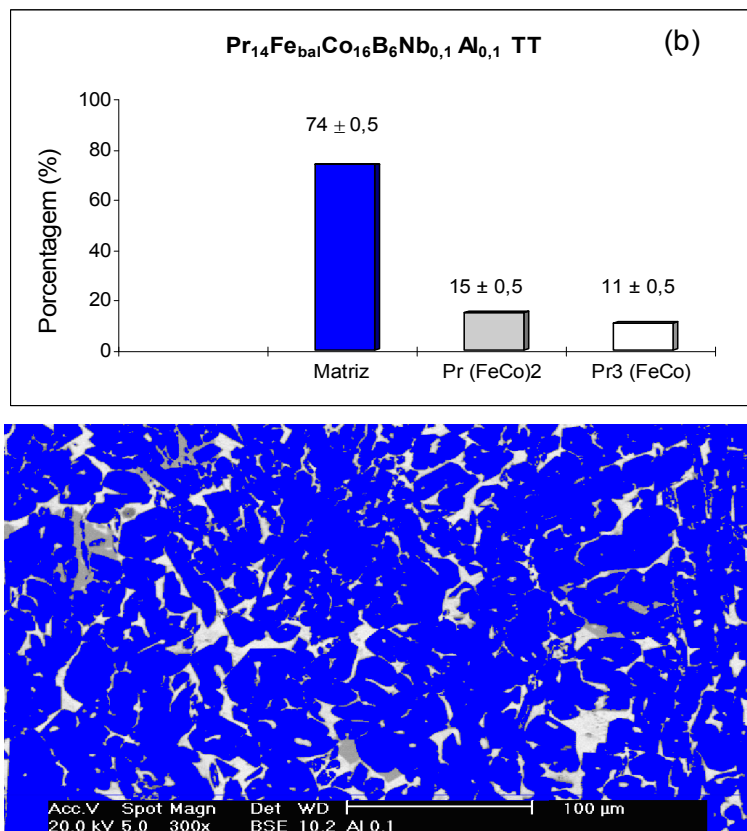


Figura 28 (b) Contagem da fração de área de fases da amostra Pr<sub>14</sub>Fe<sub>bal</sub>Co<sub>16</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub>Al<sub>0,1</sub> homogeneizada a 1100 °C por 20 horas.

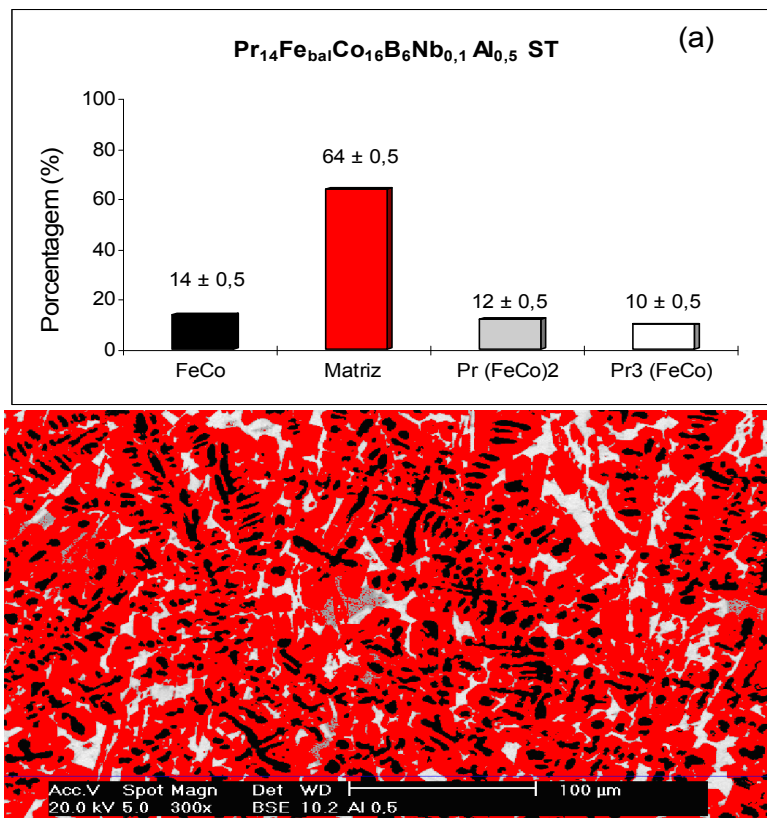


Figura 29 (a) Contagem da fração de área de fases da amostra Pr<sub>14</sub>Fe<sub>bal</sub>Co<sub>16</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub>Al<sub>0,5</sub> bruto de fusão

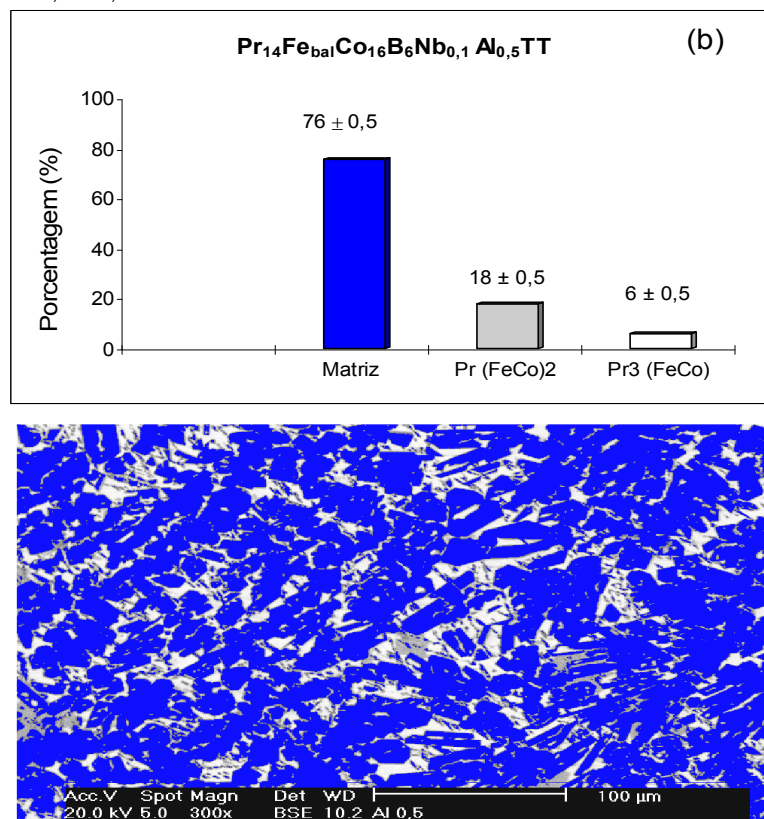


Figura 29 (b) Contagem da fração de área de fases da amostra Pr<sub>14</sub>Fe<sub>bal</sub>Co<sub>16</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub>Al<sub>0,5</sub> homogeneizada a 1100 °C por 20 horas.



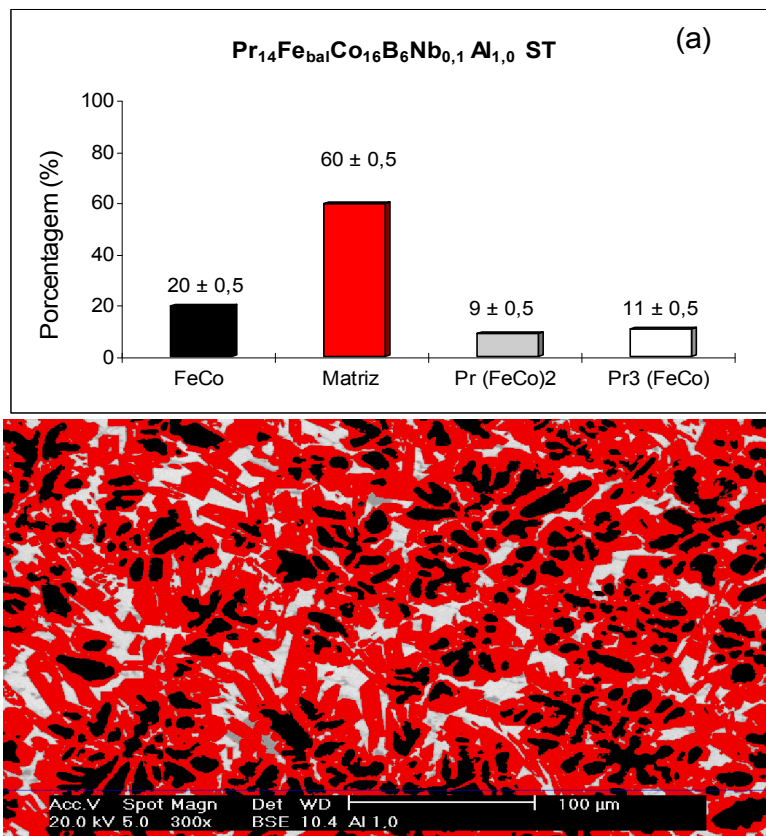


Figura 30 (a) Contagem da fração de área de fases da amostra Pr<sub>14</sub>Fe<sub>bal</sub>Co<sub>16</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub>Al<sub>1,0</sub> bruto de fusão.

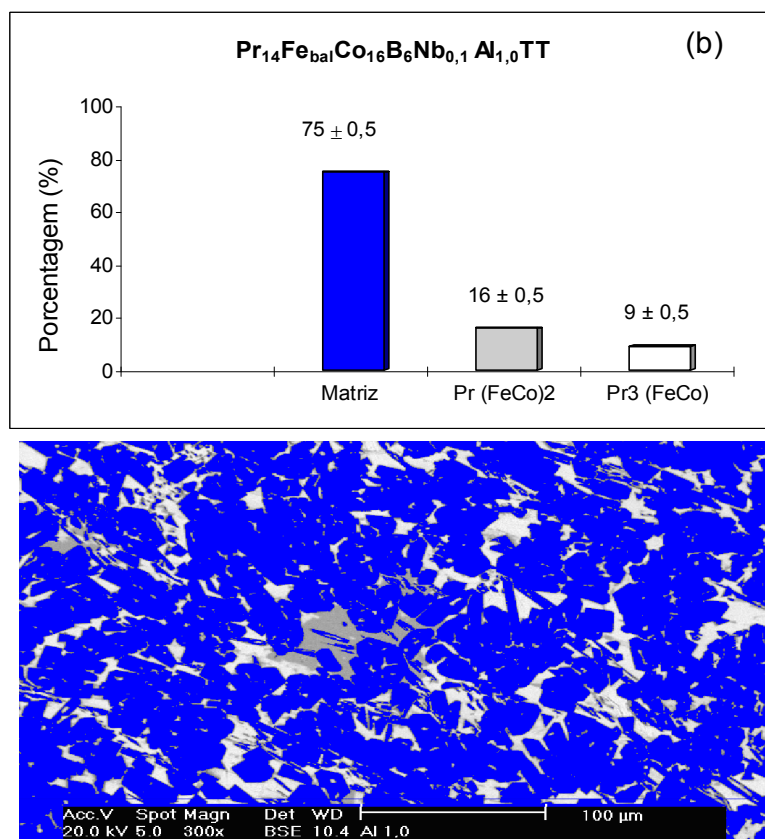


Figura 30 (a) Contagem da fração de área de fases da amostra Pr<sub>14</sub>Fe<sub>bal</sub>Co<sub>16</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub>Al<sub>1,0</sub> homogeneizada a 1100 °C por 20 horas.

#### 5.4 Potencial de circuito aberto versus tempo de imersão

As curvas de potencial versus tempo de imersão foram realizadas em solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,02M naturalmente aerada, a temperatura ambiente. Foi usada também uma solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,02M + 10 mM de NaCl, mostradas na Tabelas 19a e 19b. O tempo total de imersão registrado foi de 1440 Minutos, após o qual foram realizados os ensaios iniciais de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Tabela 19a. Variação do potencial de circuito aberto ao longo do tempo de imersão em solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,02M naturalmente aerada.

Valores de potencial versus tempo em (Solução de $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )	
<i>Ligas</i>	<i>Potencial x Tempo (mV<sub>ECS</sub>)</i>
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	-0,750
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,84}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}$	-0,170
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,43}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Cu}_{0,5}$	-0,185
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,06}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Cu}_{1,0}$	-0,175
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,93}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,01}$	-0,310
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,91}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,04}$	-0,260
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,87}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,25}$	-0,245
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,8}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,1}$	-0,30
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,4}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,5}$	-0,30
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{62,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{1,0}$	-0,31

Tabela 19b. Variação do potencial de circuito aberto ao longo do tempo de imersão em solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,02M + 10 Mm de NaCl naturalmente aerada.

Valores de potencial versus tempo em (Solução de $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ + 10 Mm NaCl)	
<i>Ligas</i>	<i>Potencial x Tempo (mV<sub>ECS</sub>)</i>
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	-0,68
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,93}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,01}$	-0,65
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,91}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,04}$	-0,67
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,87}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,25}$	-0,65
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,8}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,1}$	-0,58
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,4}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,5}$	-0,64
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{62,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{1,0}$	-0,69

As ligas com adição de cobre não foram avaliadas no eletrólito que contém 10 mM de NaCl. Apenas aquelas que apresentaram melhores propriedades magnéticas foram testadas nesta condição, ou seja, as ligas com adições de fósforo e alumínio.

Na solução sem adição de cloreto as ligas contendo cobre apresentaram os valores mais nobres de potencial. A liga  $\text{Cu}_{1,0}$  inicialmente mostrou um valor menos nobre que as ligas  $\text{Cu}_{0,5}$  e  $\text{Cu}_{0,1}$ . Porém, com o aumento do tempo de imersão houve um incremento de potencial de -0,30 até aproximadamente -0,18 V. As ligas  $\text{Cu}_{0,5}$  e  $\text{Cu}_{0,1}$  mantiveram um patamar mais estável desde o início da imersão. Os valores mais nobres de potencial foram apresentados pelas ligas com adição de cobre, indicando sua estabilidade mais alta no eletrólito em relação às ligas que contêm fósforo ou alumínio. A tendência de aumento do potencial com o tempo de imersão para estas últimas sugere um comportamento passivo dos materiais no eletrólito. A presença dos elementos de liga pode alterar a superfície das ligas magnéticas, aumentando sua capacidade de resistir à degradação na solução de ensaio.

Para as ligas que contêm fósforo ou alumínio, no eletrólito sem a presença de NaCl, verifica-se que o incremento nos valores de potencial foi mais acentuado para as ligas com teores mais elevados destes elementos, enquanto aquelas com os teores mais baixos mostraram uma elevação menos significativa deste parâmetro. Os testes de EIE e polarização potenciodinâmica, apresentados nas seções subseqüentes, permitirão confirmar se a variação do potencial com o tempo de imersão pode ser atribuída à passivação das ligas magnéticas no eletrólito. É interessante observar, ainda, que todas as ligas são caracterizadas por potenciais mais nobres em relação à liga padrão.

Houve uma queda acentuada dos valores de potencial das ligas com adições de fósforo e alumínio imersas na solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,02M + 10 mM de NaCl. A tendência de aumento do potencial com o tempo de imersão não foi observada. A liga com potencial mais nobre nesta solução foi aquela com adição de 1,0% em massa de alumínio ( $\text{Al}_{1,0}$ ). A presença dos íons cloreto aumentou a agressividade do eletrólito, eliminando os indícios de comportamento passivo, identificados na solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,02M. A liga padrão não apresentou variação significativa do potencial na presença do NaCl, mostrando valores tão baixos quanto aqueles verificados na ausência de íons  $\text{Cl}^-$ .

## 5.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

### 5.5.1. EIE em solução de $\text{Na}_2\text{HPO}_4$

#### (a) Liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (padrão)

Na Figura 31 são mostrados os diagramas de Nyquist e Bode (ângulo de fase) da liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  (padrão) obtidos após 1, 10 e 30 dias de imersão na solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,02M naturalmente aerada, a temperatura ambiente.

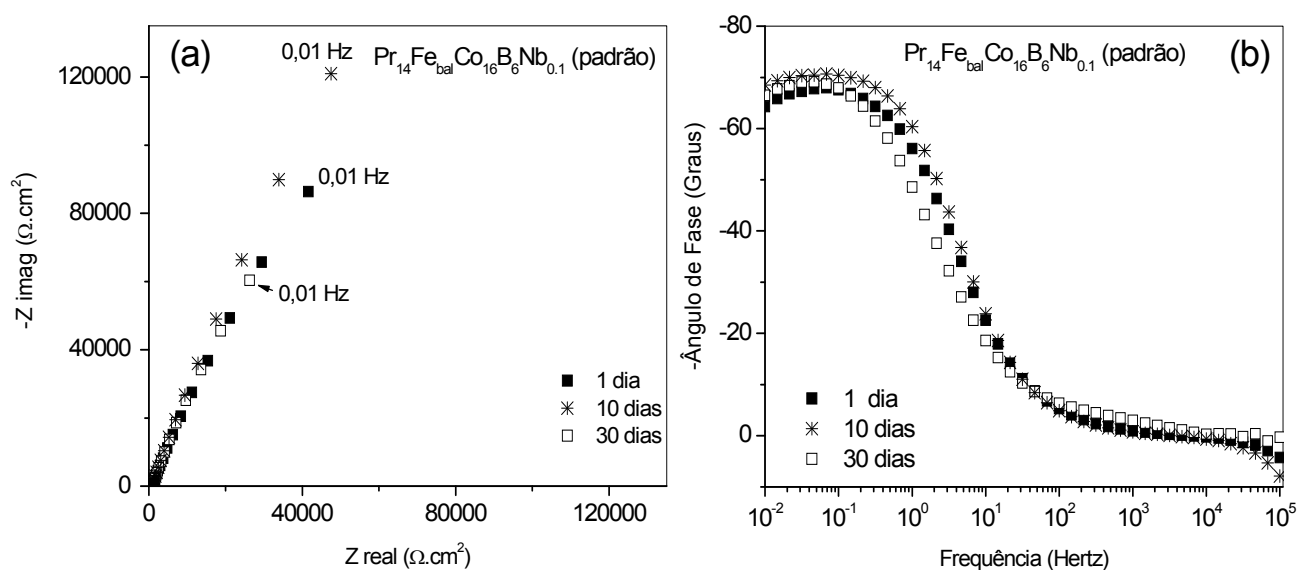


Figura 30. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Bode (ângulo de fase) das ligas  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  (padrão) após 1, 10 e 30 dias de imersão em solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,02M naturalmente aerada, a temperatura ambiente.

*(b) Ligas com adição de fósforo*

Na Figura 32 são mostrados os diagramas de Nyquist e Bode (ângulo de fase) das ligas PrFeCoBNb (padrão) e PrFeCoBNb com adições de P<sub>0,01</sub>, P<sub>0,04</sub> e P<sub>0,25</sub> obtidos após 1, 10 e 30 dias de imersão na solução de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0,02M naturalmente aerada, a temperatura ambiente. Na Figura 36 são apresentados os diagramas de módulo de impedância referentes a estas mesmas condições de teste.

Nos diagramas de Nyquist é evidente que todas as ligas apresentam um único arco capacitivo para os três períodos de imersão avaliados. A liga padrão mostrou os valores mais altos de impedância. Os valores de módulo de impedância mostrados na Tabela 20 confirmam esta asserção.

Para todas as ligas testadas, os diagramas de ângulo de fase apresentaram apenas uma constante de tempo capacitiva caracterizada pela presença de um pico na região de baixas frequências (por volta de 0,1 Hz), para os três períodos de imersão avaliados. A liga padrão mostrou os valores mais capacitivos de ângulo de fase (aproximadamente -70°), nas baixas frequências entre as ligas testadas. Esse valor se manteve praticamente inalterado desde o primeiro dia de imersão até o final do teste (30 dias).

Em relação às ligas com diferentes adições de fósforo, o comportamento eletroquímico mostrou variações significativas com o tempo de ensaio dependendo também do teor de fósforo adicionado. Após 1 dia de imersão, a liga P<sub>0,01</sub> apresentou as menores impedâncias em baixas frequências. O valor do ângulo de fase de aproximadamente -40° foi sensivelmente inferior ao das demais ligas contendo fósforo. A liga P<sub>0,04</sub>, nesse mesmo período de imersão, também apresentou valores de impedância próximos ao da liga padrão e apenas uma constante de tempo em baixas frequências, caracterizada por um pico entre 0,1 e 0,01Hz. A resposta de impedância da liga P<sub>0,04</sub> foi similar a da liga padrão. Essas características sugerem que o comportamento eletroquímico da liga padrão não sofreu alterações significativas devido à adição de 0,04 at.% de fósforo, para um período de ensaio de 1 dia de imersão.

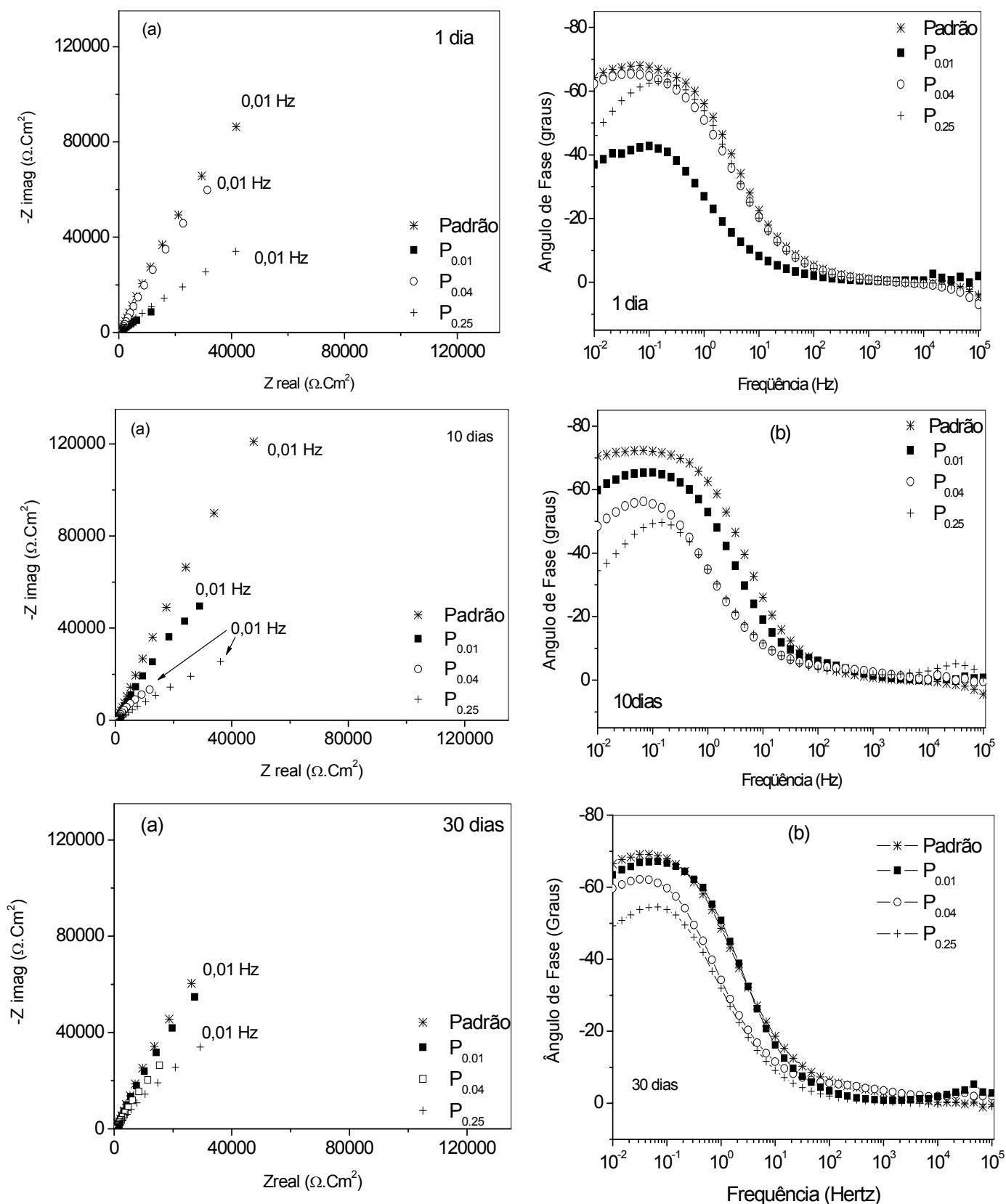


Figura 32. Diagramas de Nyquist e Bode (ângulo de fase) das ligas PrFeCoBNb (padrão) e PrFeCoBNb com adições de  $P_{0,01}$ ,  $P_{0,04}$  e  $P_{0,25}$  após 1, 10 e 30 dias de imersão em solução de  $Na_2HPO_4$  0,02M naturalmente aerada, a temperatura ambiente.

Considerando a liga  $P_{0,25}$ , seu comportamento foi muito semelhante ao da liga padrão e ao da liga  $P_{0,04}$  até a frequência de 0,1Hz. Para frequências mais baixas, no entanto, ocorreu uma queda mais acentuada do ângulo de fase e menores impedâncias foram associadas a esta liga indicando um efeito prejudicial da adição de P na resistência à corrosão da mesma em relação à liga padrão.

O comportamento da liga padrão, após 10 dias de imersão, permaneceu inalterado em relação ao primeiro dia. Por outro lado, a liga  $P_{0,01}$  apresentou um aumento significativo no valor do ângulo de fase de sua constante de tempo capacitiva em relação ao primeiro dia de imersão (de  $-40^\circ$  para  $-65^\circ$ ). As ligas com teores mais elevados de fósforo ( $P_{0,04}$  e  $P_{0,25}$ ) apresentaram uma queda para valores menos capacitivos dos ângulos de fase, especialmente a liga  $P_{0,25}$ , além de um pequeno deslocamento do pico da constante de tempo capacitiva para valores mais baixos de frequência e diminuição da impedância. Essas características sugerem menor resistência a corrosão das ligas  $P_{0,04}$  e  $P_{0,25}$  para 10 dias de imersão.

Entre 1 e 30 dias, o comportamento da liga com menor teor de fósforo ( $P_{0,01}$ ) aproxima-se do comportamento da liga padrão. Porém, durante todo o período de ensaio, menores impedâncias foram associadas à liga com 0,01 % P. Por exemplo, conforme mostrado na Tabela 20, valores de módulo de impedância correspondentes a frequência 0,01 Hz da liga  $P_{0,01}$  é de  $61000 \Omega \cdot \text{cm}^2$  após 30 dias de imersão, enquanto o da liga padrão é de  $65900 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . É interessante, ainda, observar a variação do módulo de impedância com o tempo de imersão para a liga  $P_{0,01}$ , o qual aumentou de  $14400 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para  $65900 \Omega \cdot \text{cm}^2$  entre 1 e 30 dias.

Tabela 20. Valores de módulo de impedância correspondentes a frequência 0,01 Hz, das ligas PrFeCoBNb (padrão) e PrFeCoBNb com adições de  $P_{0,01}$ ,  $P_{0,04}$  e  $P_{0,25}$  após 1, 10 e 30 dias de imersão em solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,02M naturalmente aerada, a temperatura ambiente.

Ligas	1 dia	10 dias	30 dias
Padrão	$62900 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$143000 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$65900 \Omega \cdot \text{cm}^2$
$P_{0,01}$	$14400 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$59000 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$61000 \Omega \cdot \text{cm}^2$
$P_{0,04}$	$69000 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$18000 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$31000 \Omega \cdot \text{cm}^2$
$P_{0,25}$	$53000 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$30000 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$45000 \Omega \cdot \text{cm}^2$

Por outro lado, para a liga  $P_{0,04}$  o módulo de impedância diminuiu significativamente de 69000 para 18000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  entre 1 e 10 dias e aumenta novamente para 31000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  entre 10 e 30 dias. Um efeito semelhante pode estar relacionado ao aumento do módulo de impedância da liga  $P_{0,01}$ . A amostra  $P_{0,25}$ , por sua vez, mostrou um comportamento mais estável. Seus valores de módulo de impedância apresentaram pequena variação entre 1 e 30 dias de imersão, diminuindo de 53000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  para 45000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Isto poderia ser explicado pelo ataque seletivo da fase mais ativa  $\text{Pr}_3(\text{FeCo})$  rica em Pr, localizada nos contornos de fases, com conseqüente remoção dos íons de TR (Teras-raras) para a solução e subseqüente precipitação de fosfatos protetores nestas regiões causando aumento de impedância observado entre 10 e 30 dias de ensaio. A presença de fósforo na região de contorno entre fases para esta liga foi evidenciada por microscopia eletrônica de varredura conforme mostrado na seção 5.2. No entanto, análises superficiais mais detalhadas com espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) seriam necessárias para confirmar a presença destes precipitados. Não houve, entretanto, acesso a esta técnica durante a execução do trabalho.

### *(c) Ligas com adição de cobre*

Na Figura 33 são mostrados os diagramas de Nyquist e Bode (ângulo de fase) das ligas  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Cu}_x$  ( $x = 0,1; 0,5$  e  $1,0$ ), os quais foram comparados com a liga padrão  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ . Os diagramas foram obtidos após 1, 10 e 30 dias de imersão na solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,02M naturalmente aerada, a temperatura ambiente. Na Figura 21 são apresentados os valores de módulo de impedância correspondentes a freqüência 0,01 Hz referentes a estas mesmas condições de teste.

Os diagramas de Nyquist são caracterizados pela presença de um arco capacitivo pouco achatado. Após 1 dia de imersão observa-se que todas as ligas com adição de cobre apresentam valores significativamente mais baixos de impedância que a liga padrão. Com o aumento do tempo de imersão para 10 dias, há um grande aumento dos valores de impedância das ligas contendo cobre, mostrando uma melhora do comportamento eletroquímico destes materiais com o



tempo de imersão. Os valores de módulo de impedância são mostrados na Tabela 21.

Após 1 dia de imersão, para todas as ligas com adição de cobre, os diagramas de ângulo de fase apresentaram apenas uma constante de tempo caracterizada pela presença de um pico na região de baixas frequências (por volta de 0,1 Hz). A liga padrão mostrou o comportamento mais capacitivo nas baixas frequências, com os valores de ângulo de fase próximos de  $-70^\circ$ . Esse valor se manteve praticamente inalterado desde o primeiro dia de imersão até o final do teste (30 dias), indicando uma alta estabilidade da superfície desta liga nas condições testadas. Após 30 dias de imersão, a liga com 1% at. de cobre apresentou valores de ângulo de fase mais próximos ao da liga padrão nas baixas frequências.

Tabela 21. Valores de módulo de impedância correspondentes a frequência 0,01 Hz, das ligas PrFeCoBNb (padrão) e PrFeCoBNb com adições de  $\text{Cu}_{0,1}$ ,  $\text{Cu}_{0,5}$  e  $\text{Cu}_{1,0}$  após 1, 10 e 30 dias de imersão em solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,02M naturalmente aerada, a temperatura ambiente.

Ligas	1 dia	10 dias	30 dias
Padrão	62900 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	143000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	65900 $\Omega \cdot \text{cm}^2$
$\text{Cu}_{0,1}$	4000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	113000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	12000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$
$\text{Cu}_{0,5}$	5000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	12000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	18000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$
$\text{Cu}_{1,0}$	8000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	133000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	27000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

A Tabela 21 mostra que houve um grande aumento dos valores do módulo de impedância entre 1 e 10 dias de imersão, especialmente para as ligas  $\text{Cu}_{0,1}$  e  $\text{Cu}_{1,0}$ . Houve um incremento de aproximadamente 4000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  para 61500  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  para a liga  $\text{Cu}_{0,1}$  e de 8000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  para 133000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  para a liga  $\text{Cu}_{1,0}$ . A liga padrão apresentou este mesmo comportamento, alcançando 143000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  após 10 dias de imersão. Para a liga  $\text{Cu}_{0,5}$  o aumento foi menos acentuado (de 5000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  para 12000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ).

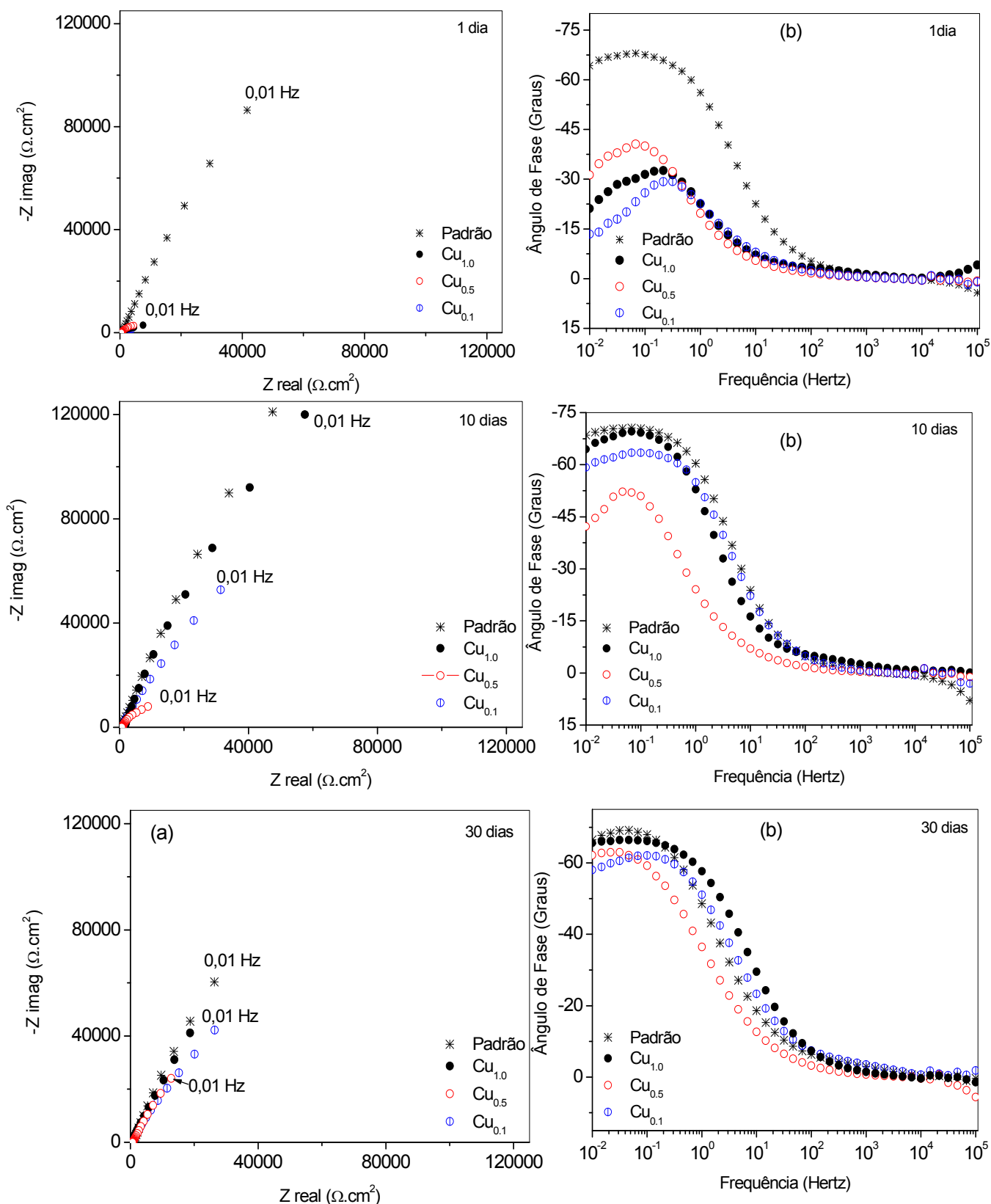


Figura 33. Diagramas de impedância (a) Nyquist (b) Bode (ângulo de fase) para as ligas  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}(\text{padrão})$  comparando com as ligas de  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}\text{Cu}_x$  ( $x=0,1 ; 0,5$  e  $1,0$ ) após 1 , 10 e 30 dias de imersão em solução 0,02M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  naturalmente aerada.

A evolução do comportamento eletroquímico após 30 dias de imersão é caracterizada por uma redução dos valores do módulo de impedância para as ligas  $\text{Cu}_{0,1}$ ,  $\text{Cu}_{1,0}$  e padrão em relação ao período de 10 dias. Apenas a liga  $\text{Cu}_{0,5}$  apresentou aumento do módulo de impedância entre 10 e 30 dias de imersão (de  $12000 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para  $27000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). No entanto, este valor de  $27000 \Omega \cdot \text{cm}^2$  é inferior aos das demais ligas testadas, indicando que a resistência à corrosão da liga  $\text{Cu}_{0,5}$  é a mais baixa entre elas. Os resultados sugerem que a adição de 0,1 ou 1,0% de cobre não altera de maneira significativa o comportamento eletroquímico da liga padrão ao longo do tempo de imersão.

Baseado nesses valores conclui-se que, na tem sentido adicionar cobre a liga padrão, pois este elemento de liga não proporcionou em uma melhora da propriedades magnéticas e nem nas propriedades eletroquímicas. Portanto esta liga foi excluída dos ensaios.

#### (d) Ligas com adição de alumínio

Os diagramas de Nyquist e Bode (ângulo de fase) são mostrados na Figura 34 para as ligas com diferentes teores de alumínio, para 1, 10 e 30 dias de imersão na solução 0,02M de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Na Tabela 22 são apresentados os valores de módulo de impedância correspondentes a frequência 0,01 Hz, das ligas  $\text{PrFeCoBNb}$  (padrão) e  $\text{PrFeCoBNb}$  com adições de  $\text{Al}_{0,1}$ ,  $\text{Al}_{0,5}$  e  $\text{Al}_{1,0}$  referentes a estas mesmas condições de teste.

Os diagramas de Nyquist para as ligas com diferentes teores de alumínio após 1 dia de imersão são caracterizados por um arco capacitivo. Os valores de impedância são próximos aos da liga padrão para as ligas com adição de 0,1 e 0,5 %at. Já para a liga com 1,0 %at de Al o arco capacitivo se apresenta mais achatado na região de baixas frequências, indicando um caráter menos capacitivo e maior susceptibilidade à corrosão. Após 10 dias de imersão, ocorreu um aumento do arco capacitivo para a liga com 1,0 %at, enquanto para a liga com 0,5 %at houve um achatamento. O comportamento da liga com 0,1 %at permaneceu muito próximo ao da liga padrão. Para 30 dias de ensaio ocorreu uma diminuição da impedância da liga com 1% at., aproximando-se dos valores apresentados pela liga padrão. A tendência de diminuição do arco capacitivo verificada para a liga com 0,5 %at após 10 dias de imersão se manteve para 30 dias, indicando

pouca estabilidade deste material nas condições testadas. Para a liga com 0,1%at de Al o comportamento se manteve semelhante ao da liga padrão. Os valores de módulo de impedância são mostrados na Tabela 22.

Nos diagramas de Bode observa-se que todas as ligas com adição de Al apresentaram apenas uma constante de tempo, com um pico de ângulo de fase na região de baixa frequência por volta de 0,1 Hz. A liga padrão mostrou um comportamento semelhante às ligas com adições de 0,5 e 0,1 %at de Al após o primeiro dia de imersão. Por outro lado, para a liga Al<sub>1,0</sub> houve uma queda mais acentuada do ângulo de fase abaixo de 0,1 Hz em relação às outras ligas.

Após 10 dias de imersão, a liga Al<sub>1,0</sub> mostrou um aumento do valor do ângulo de fase em baixas frequências. Em relação ao primeiro dia de imersão, as ligas Al<sub>0,1</sub>, e padrão apresentaram um pequeno aumento dos valores de ângulo de fase em baixa frequência, enquanto a liga Al<sub>0,5</sub> não sofreu alterações significativas. Para 30 dias de imersão houve uma queda acentuada da impedância e dos valores de ângulo de fase da liga Al<sub>0,5</sub> em baixas frequências. Este comportamento não foi observado para as ligas Al<sub>0,1</sub> e Al<sub>1,0</sub>. Estas mantiveram valores de ângulo de fase acima de -60°, assim como ocorreu para o período de imersão de 10 dias. A liga padrão, por sua vez, também manteve um comportamento semelhante ao observado após 10 dias, com um caráter levemente mais capacitivo em relação às ligas Al<sub>0,1</sub> e Al<sub>1,0</sub>.

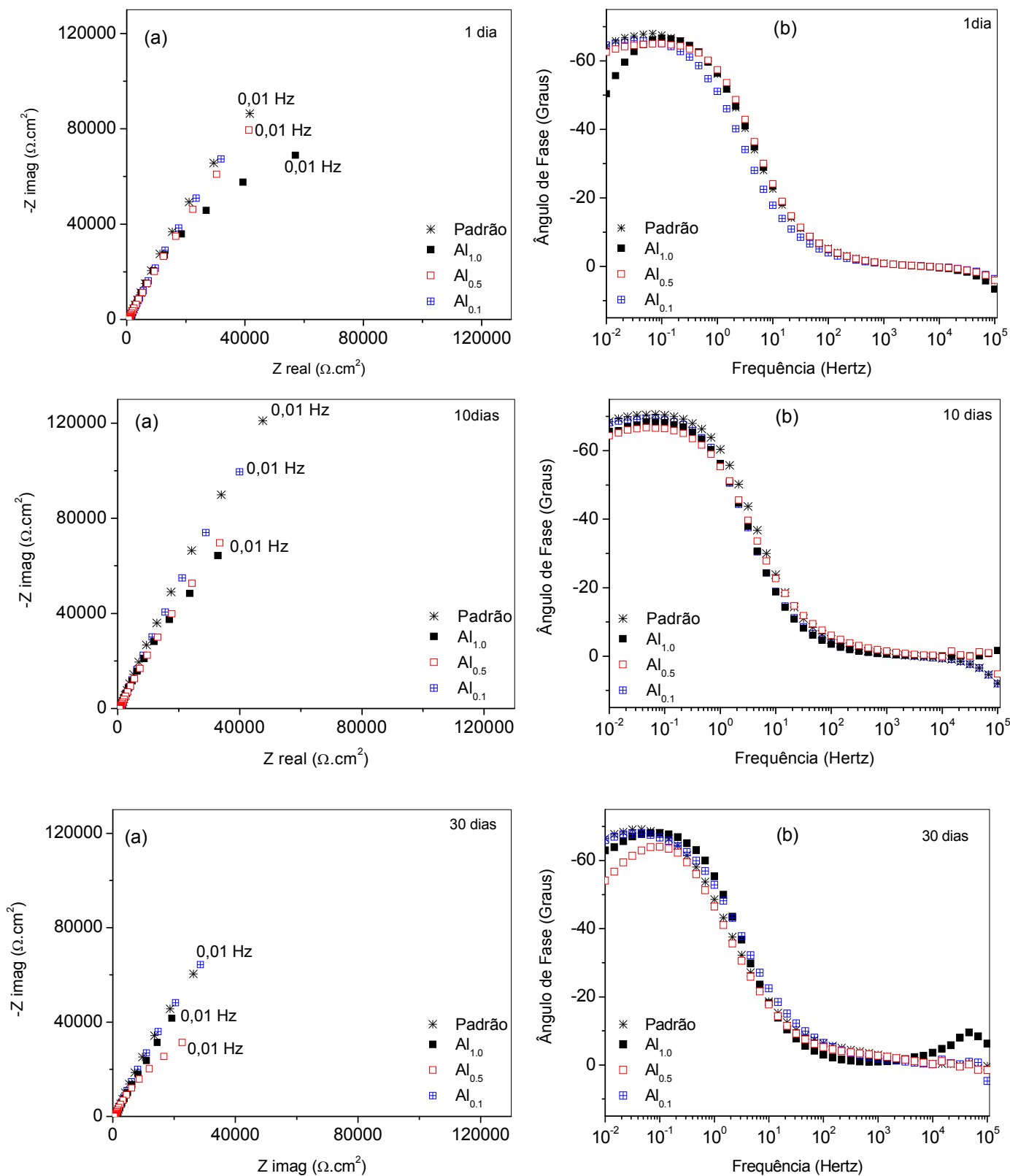


Figura 34. Diagramas de: (a) Nyquist e (b) Bode (ângulo de fase) para as ligas  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}(\text{padrão})$  comparando com as ligas de  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_x$  ( $x=0.1$ ,  $0.5$  e  $1.0$ ) após 1, 10 e 30 dias de imersão em solução  $0,02\text{M Na}_2\text{HPO}_4$  naturalmente aerada.

Tabela 22. Valores de módulo de impedância correspondentes a frequência 0,01 Hz, das ligas PrFeCoBNb (padrão) e PrFeCoBNb com adições de Al<sub>0,1</sub>, Al<sub>0,5</sub> e Al<sub>1,0</sub> após 1, 10 e 30 dias de imersão em solução de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0,02M naturalmente aerada, a temperatura ambiente.

Ligas	1 dia	10 dias	30 dias
Padrão	62900 Ω.cm <sup>2</sup>	143000 Ω.cm <sup>2</sup>	65900 Ω.cm <sup>2</sup>
Al <sub>0,1</sub>	74400 Ω.cm <sup>2</sup>	107000 Ω.cm <sup>2</sup>	70400 Ω.cm <sup>2</sup>
Al <sub>0,5</sub>	89000 Ω.cm <sup>2</sup>	13000 Ω.cm <sup>2</sup>	39000 Ω.cm <sup>2</sup>
Al <sub>1,0</sub>	89400 Ω.cm <sup>2</sup>	147000 Ω.cm <sup>2</sup>	46000 Ω.cm <sup>2</sup>

Os valores de módulo de impedância mostrados na Tabela 22 confirmam as indicações dos diagramas de Bode (ângulo de fase) apresentados na Figura 34. Houve um incremento do módulo de impedância das ligas Al<sub>0,1</sub>, Al<sub>1,0</sub> e padrão entre 1 e 10 dias de imersão. Por outro lado, para a liga Al<sub>0,5</sub> houve uma redução brusca de 89000 Ω.cm<sup>2</sup> após 1 dia de imersão para 13000 Ω.cm<sup>2</sup> depois de 10 dias. Entre 10 e 30 dias o módulo de impedância diminuiu para todas as ligas avaliadas, exceto a Al<sub>0,5</sub> que apresentou um incremento de 13000 para 39000 Ω.cm<sup>2</sup>. A liga Al<sub>0,1</sub>, após 30 dias, apresentou o módulo de impedância mais alto (70400 Ω.cm<sup>2</sup>), superando a liga padrão (65900 Ω.cm<sup>2</sup>). Estes resultados indicam que a adição de 0,1% de Al foi benéfica para aumentar a resistência à corrosão da liga padrão. A liga Al<sub>1,0</sub> mostrou um valor mais baixo de módulo de impedância (46000 Ω.cm<sup>2</sup>) que a liga padrão após 30 dias de imersão. Aparentemente, o aumento do teor de Al não levou a uma melhora no comportamento eletroquímico da liga padrão.

A adição de Al em baixos teores (0,1) não alterou o comportamento eletroquímico em relação ao padrão. Teores mais elevados causaram diminuição de impedância. O alumínio adicionado localiza-se principalmente no contorno entre a fase matriz ( $\phi$ ) e a fase rica em Praseodímio Pr<sub>3</sub>(Fe,Co) aumentando sua atividade eletroquímica. Os diagramas de ângulo de fase mostram pouca variação com o tempo de ensaio e com a variação na composição da liga, o que indica que o mecanismo eletroquímico não é afetado pela adição de Al.

(e) Comparação da resposta de impedância das ligas com adições de P, Cu e Al

Com o intuito de comparar o comportamento eletroquímico das ligas com adições de P, Cu ou Al são mostrados, na Figura 35, os diagramas de Nyquist e Bode (ângulo de fase) referentes àquelas que apresentaram valores mais elevados de impedância e ângulo de fase após 30 dias de imersão. Estas ligas foram a  $P_{0,01}$ ,  $Al_{0,1}$  e  $Cu_{1,0}$ .

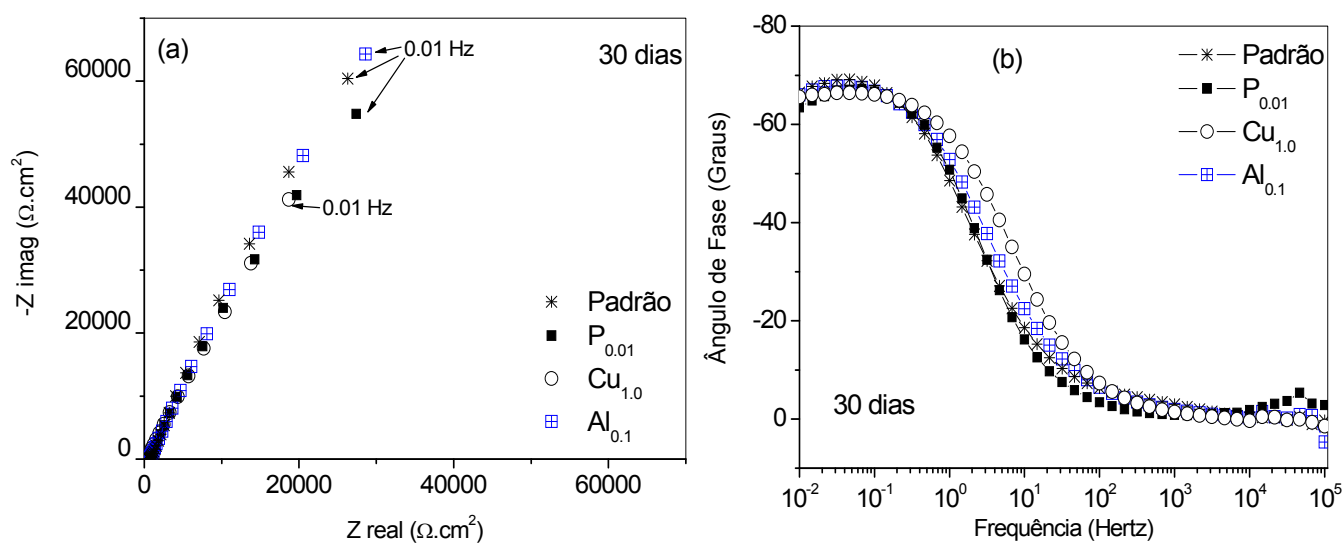


Figura 35. Diagramas de: (a) Nyquist e (b) Bode (ângulo de fase) para a liga padrão e com adições de P, Cu e Al que apresentaram maiores impedância após 30 dias de imersão.

Entre as ligas com adição de fósforo a que apresentou comportamento mais próximo de um capacitor ideal foi a  $Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Nb_{0,1}P_{0,01}$ , enquanto para as ligas com cobre foi a  $Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Nb_{0,1}Cu_{1,0}$  e para as ligas com alumínio foi a  $Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Nb_{0,1}Al_{0,1}$ . Comparando os diagramas de Nyquist (Figura 35a) destes materiais, observa-se que todos são caracterizados pela presença de um único arco capacitivo, cujo valor de impedância em baixas frequências é mais elevado para a liga que contém alumínio, o qual está muito próximo ao valor mostrado pela liga padrão. Para as ligas com adições de P e Cu os valores de impedância são mais baixos, sugerindo que a presença de 0,1%at de Al foi menos prejudicial para a resistência à corrosão da liga padrão. No entanto, a diferença entre as ligas não é significativa. Este fato fica evidente ao se observar

os diagramas de Bode (ângulo de fase) mostrados na Figura 35b. Todos os diagramas são caracterizados por uma constante em baixas frequências, a qual pode ser atribuída a processos de corrosão. Os altos valores de impedância mostram uma alta resistência destas ligas à corrosão no meio de ensaio. Os valores de ângulo de fase em baixas frequências são muito próximos para todas as ligas, indicando a semelhança de seus comportamentos eletroquímicos.

É importante, entretanto, considerar também a influência da adição destes elementos sobre as propriedades magnéticas da liga padrão. A aplicação comercial bem sucedida destes materiais como ímãs permanentes seria mais indicada para aqueles que apresentassem uma combinação adequada de resistência à corrosão e altos valores de produto de energia máximo ( $BH_{max}$ ). Conforme mostrado na Tabela 10 a liga  $Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Nb_{0,1}Cu_{1,0}$  tem propriedades magnéticas muito inferiores às da liga padrão. Assim, mesmo que suas características de resistência à corrosão sejam semelhantes a ela, sua utilização seria inviável em função das propriedades magnéticas pobres. As ligas  $Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Nb_{0,1}P_{0,01}$  e  $Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Nb_{0,1}Al_{0,1}$ , por sua vez, têm propriedades magnéticas tão boas quanto a liga padrão, ou até superiores, no caso da liga com adição de 0,01%at de P. Estas características, aliadas a uma relativa estabilidade eletroquímica tornam estes materiais mais interessantes para a consolidação de uma possível aplicação comercial.

#### (e) Ligas com adições simultâneas

Na figura 36 são mostrados os diagramas de impedância (a) Nyquist e (b) Bode (ângulo de fase) para as ligas de  $Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Nb_{0,1}X$  ( $X=Al_{0,1}Si_{0,1}$ ,  $Al_{0,1}Si_{0,1}Cu_{0,1}Ga_{0,1}$ ,  $Al_{0,1}Si_{0,1}Cu_{0,1}Ga_{0,1}Gd_{0,1}$ ) e  $Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Nb_{0,1}$ (padrão) após 1, 10 e 30 dias de imersão em solução 0,02M  $Na_2HPO_4$  naturalmente aerada.

Os resultados indicam que a liga com adição simultânea de Al, Si, Cu, Ga e Gd ( $Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Nb_{0,1}Al_{0,1}Si_{0,1}Cu_{0,1}Ga_{0,1}Gd_{0,1}$ ) apresentou um comportamento mais capacitivo que a padrão, com valores mais elevados de impedância e ângulo de fase em baixas frequências para 1 e 10 dias de imersão. Entretanto, a liga mostrou uma pequena diminuição dos valores de impedância após 30 dias de imersão, indicando que houve leve deterioração do material ao longo do ensaio.



Para a liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}\text{Ga}_{0,1}$  após 1 dia de imersão, o raio do arco capacitivo, conforme mostrado no diagrama de Nyquist, era menor que o da liga padrão, assim como os valores de ângulo de fase em baixas frequências. Após 10 dias, houve um aumento dos valores de impedância em relação à padrão. Esta tendência de aumento do comportamento capacitivo se manteve até o final do ensaio. Assim, para 30 dias de imersão os valores de impedância e de ângulo de fase da liga padrão são inferiores à liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}\text{Ga}_{0,1}$ . A liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{0,1}$  apresentou um comportamento semelhante, mostrando-se mais capacitiva que a liga padrão ao final do ensaio.

O efeito benéfico da adição de elementos de liga como Al e Ga sobre a resistência à corrosão de ímãs permanentes à base de terras-raras já foi verificado por outros autores (SACCONE et al. 2000, BALA et al. 1990 e SZYMURA et al. 2001). A diminuição do ataque corrosivo nestes materiais é atribuída a alterações microestruturais, especialmente em relação à composição das fases presentes, ocorrendo segregações em regiões de contorno de grão, as quais diminuem a tendência à corrosão galvânica. De fato, como mostrado nas Figuras 20 a 23 houve uma concentração preferencial dos elementos de liga na região de contorno entre as fases  $\phi$  e  $\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ . No entanto, no presente trabalho, não foram identificadas por MEV fases diferentes daquelas encontradas na liga padrão. As micrografias são muito semelhantes às da liga padrão (Figura 17). É provável que os teores reduzidos dos elementos de liga não sejam suficientes para a identificação de fases distintas daquelas características dos elementos majoritários na liga. Ainda assim, mesmo baixos teores de elementos de liga como 0,1 % at. Al, Si e Ga produziram aumento na impedância do material magnético em relação à liga padrão.

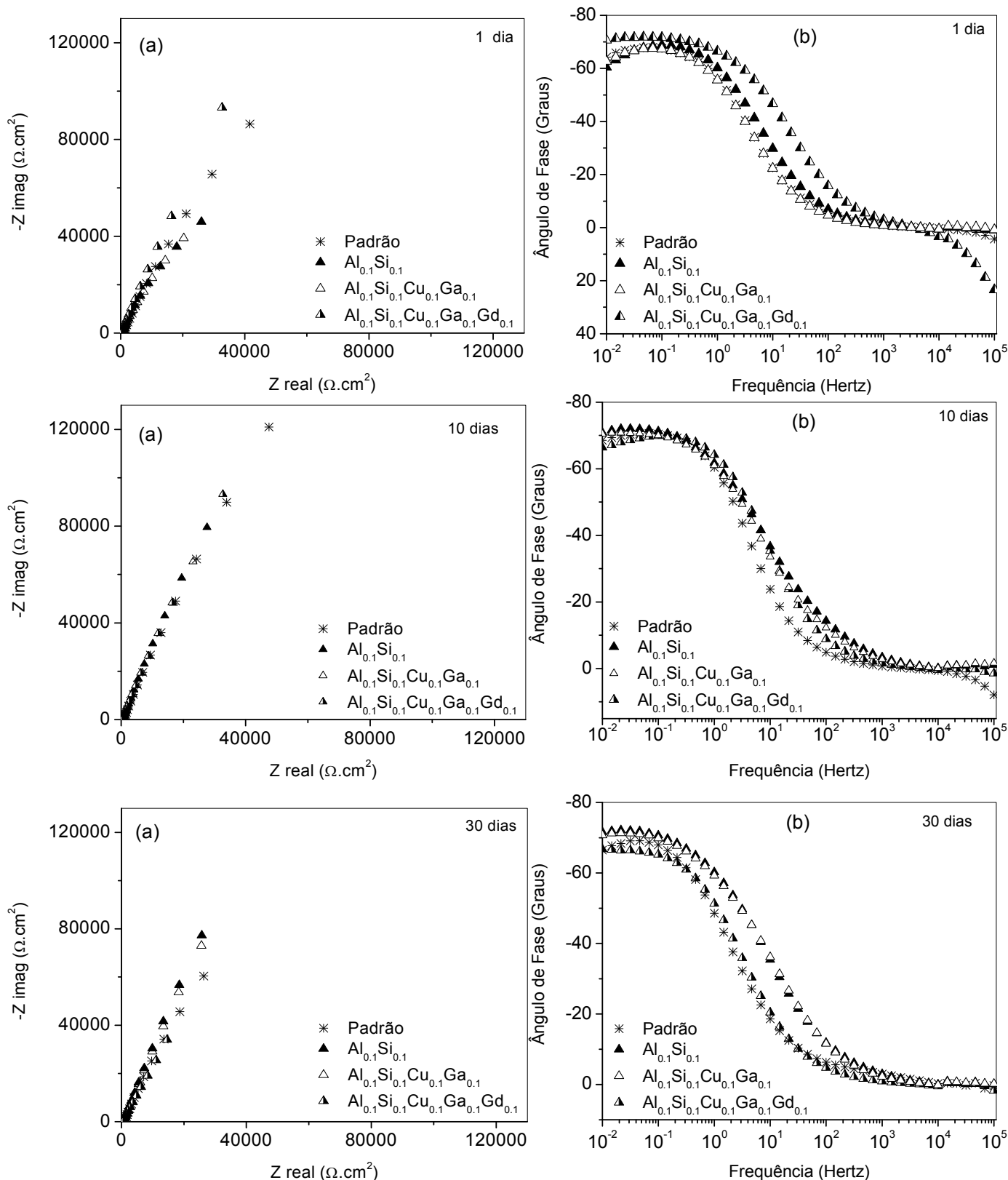


Figura 36. Diagramas de impedância (a) Nyquist (b) Bode (ângulo de fase) para as ligas  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}$  (padrão) comparando com as ligas de  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{0.1}$ ,  $\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}$ ,  $\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}$ , após 1, 10 e 30 dias de imersão em solução 0,02M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  naturalmente aerada.

### 5.5.2 EIE em solução de $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 0,02M + 10 mM de NaCl

#### (a) Ligas com adição de fósforo

Na Figura 37 são mostrados os diagramas de Bode (ângulo de fase) da liga PrFeCoBNb com adições de  $\text{P}_{0,01}$  obtidos após 1, 7 e 10 dias de imersão na solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,02M + 10 mM de NaCl naturalmente aerada, a temperatura ambiente. São mostrados os espectros obtidos experimentalmente e após ajuste com circuito elétrico equivalente. O circuito utilizado para o ajuste é apresentado na Figura 38.

Como se observa na Figura 36 todos os diagramas de Bode são caracterizados por uma única constante de tempo, a qual pode ser atribuída a fenômenos de corrosão na interface entre a liga magnética e o eletrólito. Assim, no circuito da Figura 38 foi colocado apenas um elemento RQ em série com a resistência da solução. O parâmetro  $R_s$  é a resistência da solução,  $R_1$  é a resistência de transferência de carga e  $\text{CPE}_1$  é a capacitância da dupla camada elétrica, considerando um elemento de fase constante para designar o comportamento de um capacitor não ideal. Este circuito foi adotado para todos os períodos de imersão avaliados (1, 7 e 10 dias), tanto para a solução de 0,02M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  como para a solução de 0,02M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  + 10 mM de NaCl.

Os resultados de impedância eletroquímica sugerem ataque corrosivo da superfície das ligas causando “limpeza” da mesma em relação a impurezas para tempos menores de ensaio (1 dia). Pode-se considerar que na solução de ensaio menos agressiva esta limpeza ocorre mais lentamente. Nas tabelas de 23 a 25 são apresentados os valores dos componentes de circuito equivalente apenas na solução mais agressiva ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,02M + 10 mM de NaCl).

Na Figura 39 são mostrados os diagramas de Bode (ângulo de fase) das ligas PrFeCoBNb (padrão) obtidos após 1, 7 e 10 dias de imersão na solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,02M e solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,02M + 10 mM de NaCl naturalmente aerada, a temperatura ambiente. São mostrados os espectros obtidos experimentalmente e após ajuste com circuito elétrico equivalente da Figura 37.

O comportamento eletroquímico é muito semelhante ao da liga com adição de 0,01%at. de fósforo. Os diagramas têm o mesmo formato daqueles

apresentados na Figura 37. Os parâmetros do circuito equivalente têm os mesmos significados físicos atribuídos para a liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,01}$ .

Os valores dos parâmetros ajustados utilizando o circuito da Figura 37 são apresentados na Tabela 23 para as ligas padrão e  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,01}$ .

Tabela 23. Valores dos parâmetros ajustados, utilizando o circuito elétrico da Figura 37 para as ligas padrão e  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,01}$  em solução de 0,02M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  + 10 mM de NaCl naturalmente aerada.

Elemento do circuito	Amostra Padrão		
	Solução de $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 0,02 M +10 mM NaCl		
	1 dia	7dias	10 dias
<b><math>R_s</math> (<math>\Omega\text{cm}^2</math>)</b>	879,4	767,1	254,1
(erro %)	0,34	0,7	1,06
<b><math>R_1</math> (<math>\Omega.\text{cm}^2</math>)</b>	72230	60947	20306
(erro %)	1,05	5,6	9,6
<b><math>\text{CPE}_1</math>- T</b>	$2,1 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-4}$	$3,7 \times 10^{-4}$
<b>(<math>\text{F}.\text{cm}^{-2}</math>)</b>			
(erro %)	0,9	1,2	1,7
<b>n</b>	0,76	0,73	0,67
(erro %)	#	#	#

Elemento do circuito	Amostra $\text{P}_{0,01}$		
	Solução de $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 0,02 M + 10mM NaCl		
	1 dia	7dias	10 dias
<b><math>R_s</math> (<math>\Omega \text{ cm}^2</math>)</b>	279,8	321,8	338,8
(erro %)	0,25	0,4	0,44
<b><math>R_1</math> (<math>\Omega.\text{cm}^2</math>)</b>	8222	7600	10855
(erro %)	1,5	2,2	2,3
<b><math>\text{CPE}_1</math>- T</b>	$9,33 \times 10^{-4}$	$7 \times 10^{-4}$	$4,55 \times 10^{-4}$
<b>(<math>\text{F}.\text{cm}^{-2}</math>)</b>			
(erro %)	0,52	0,94	0,86
<b>n</b>	0,7	0,7	0,7
(erro %)	#	#	#

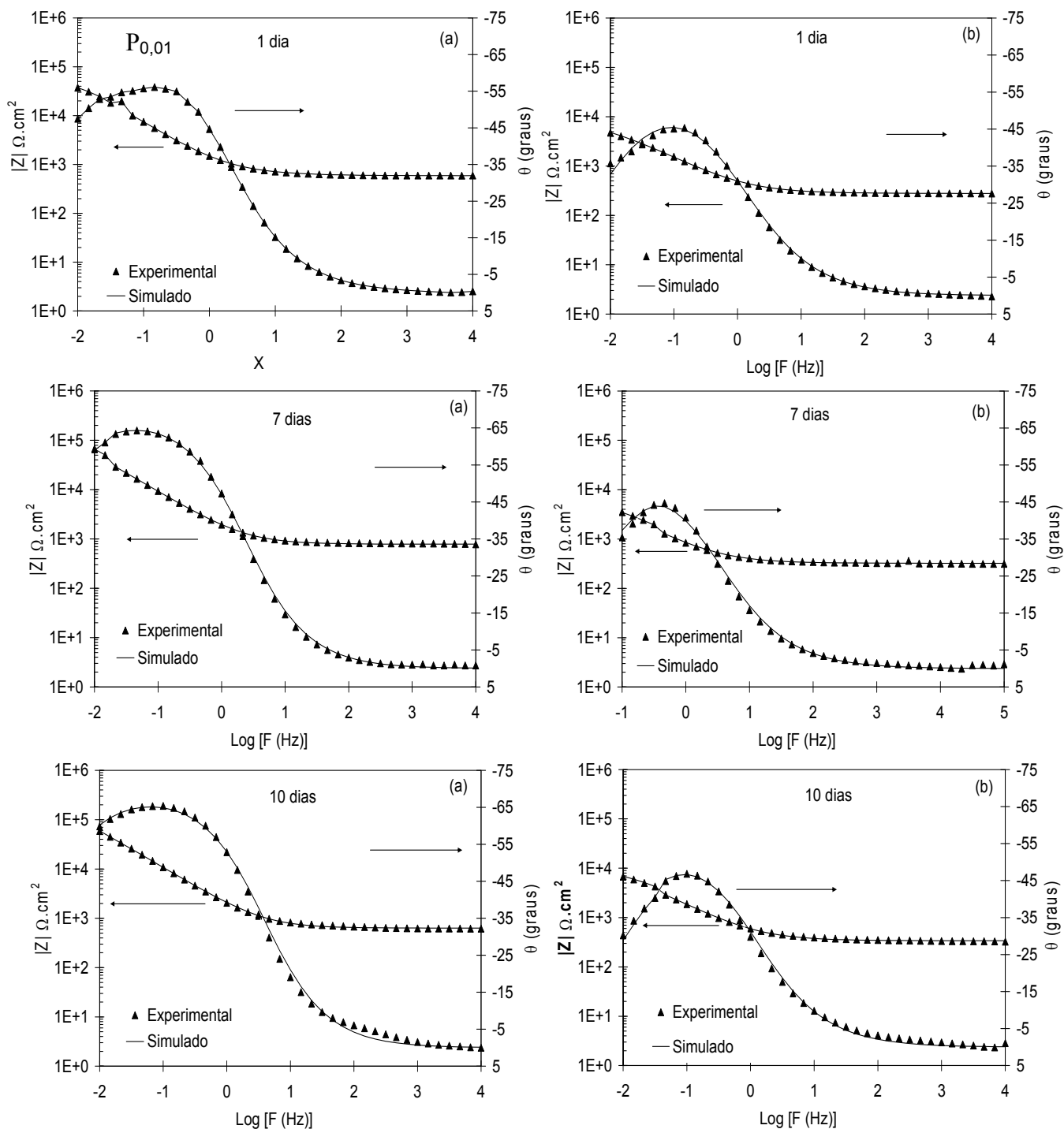


Figura 37. Diagramas de Bode para os resultados experimentais e os obtidos com o ajuste, utilizando o circuito equivalente da figura 38, para a amostra de  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,01}$  para 1, 7, e 10 dias de imersão (a) em solução de 0,02M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (b) em solução de 0,02M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  + 10 mM de NaCl naturalmente aerada.



Figura 38. Circuito elétrico equivalente utilizado para o ajuste dos dados experimentais obtidos para a amostra de  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,01}$ .

Os resultados apresentados na Tabela 23 mostram claramente a diminuição dos valores de  $R_1$  para a solução que contém NaCl em relação à solução composta apenas de íons fosfato. Este efeito foi verificado para ambas as ligas, em todos os períodos de imersão. A diminuição de  $R_1$  foi bastante acentuada para a liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,01}$ , enquanto os valores de  $\text{CPE}_1$  aumentaram. Além disto, os valores de  $n$  são mais baixos após a adição de NaCl à solução de fosfato. A liga padrão também apresenta a mesma tendência. Estes resultados indicam a baixa resistência à corrosão das ligas frente ao aumento da agressividade do eletrólito. Na ausência de NaCl a liga com adição de fósforo apresentou um aumento dos valores de  $R_1$  com o tempo de imersão, o qual poderia ser explicado pela formação de compostos insolúveis de fosfato sobre a superfície metálica. A queda dos valores de  $R_1$  pode estar relacionada à dissolução destes compostos.

Nas Figuras 39 e 40 são mostrados os diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de  $Z$ ) da liga  $\text{PrFeCoBNb}$  com adições de  $\text{P}_{0,04}$  e  $\text{P}_{0,25}$  obtidos após 1, 7 e 10 dias de imersão na solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,02M e solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,02M + 10 mM de NaCl naturalmente aerada, a temperatura ambiente. São mostrados os espectros obtidos experimentalmente e após ajuste com o circuito elétrico equivalente da Figura 38.

O comportamento eletroquímico é muito semelhante ao da liga com adição de 0,01%at. de fósforo. Os diagramas têm o mesmo formato daqueles apresentados na Figura 36. Os parâmetros do circuito equivalente têm os mesmos significados físicos atribuídos para a liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,01}$ . Os valores dos parâmetros ajustados utilizando o circuito da Figura 46 são apresentados na Tabela 24 para as ligas  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,04}$  e  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,25}$ .

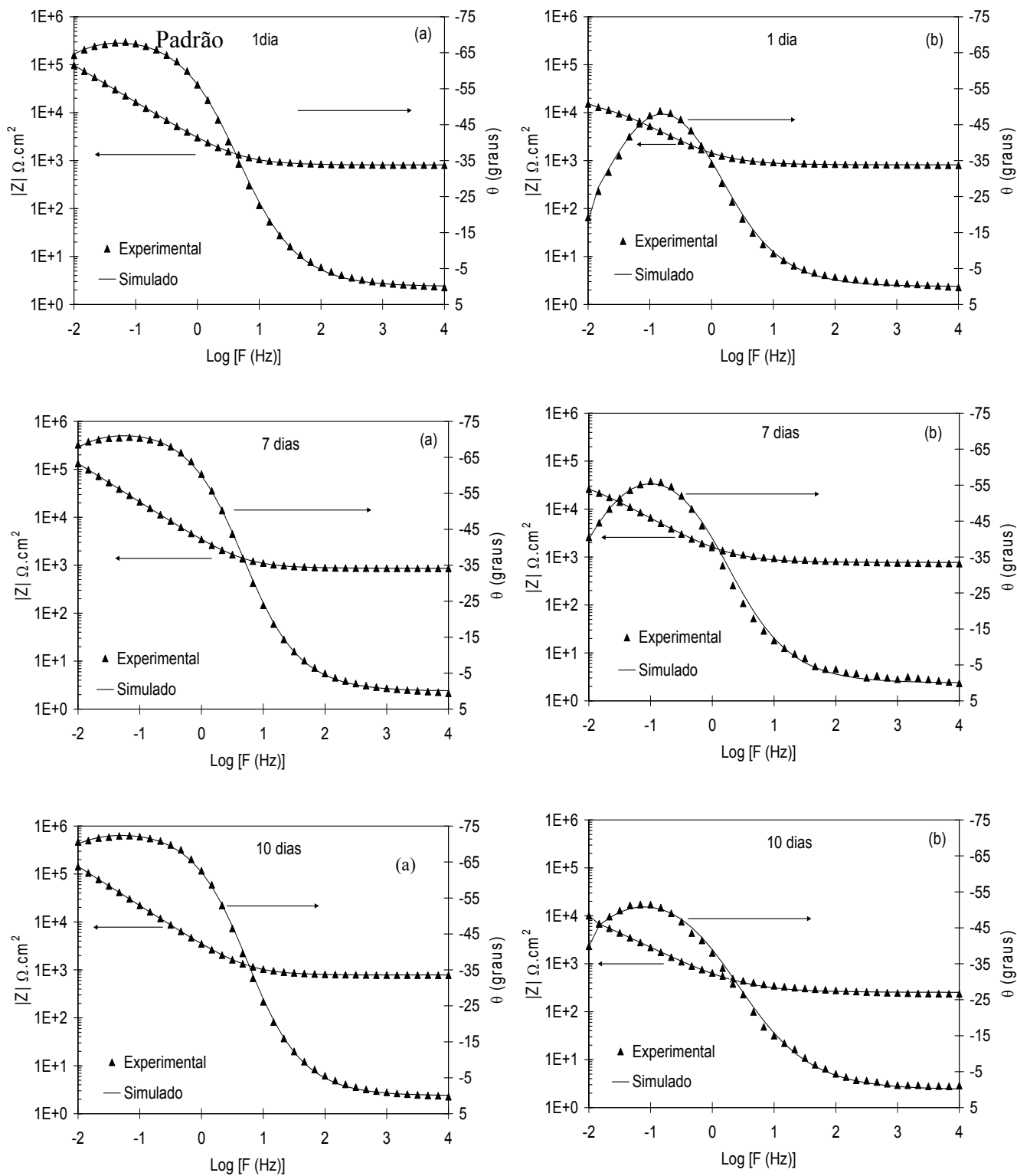


Figura 39. Diagramas de Bode para os resultados experimentais e os obtidos com o ajuste, utilizando o circuito equivalente da Figura 38 para a amostra de  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{60}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}$  (Padrão) para 1, 7, e 10 dias de imersão (a) em solução de  $0,02\text{M Na}_2\text{HPO}_4$  (b) em solução de  $0,02\text{M Na}_2\text{HPO}_4 + 10\text{ mM de NaCl}$  naturalmente aerada.

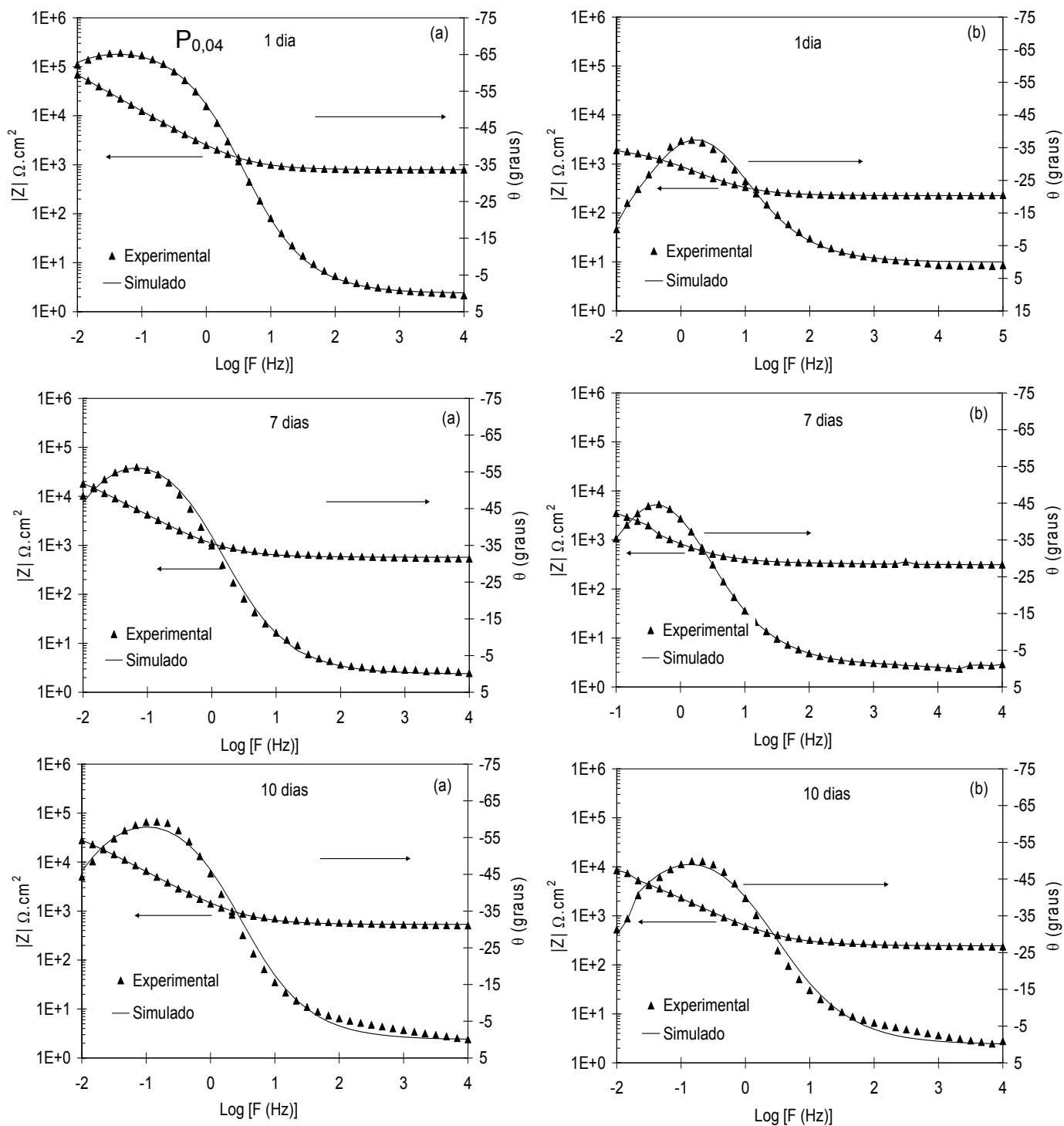


Figura 40. Diagramas de Bode experimentais e ajustados utilizando o circuito equivalente da Figura 38, para a amostra de  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{6}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}\text{P}_{0.04}$  após 1, 7, e 10 dias de imersão (a) em solução de 0,02M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (b) em solução de 0,02M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  + 10 mM de NaCl naturalmente aerada.



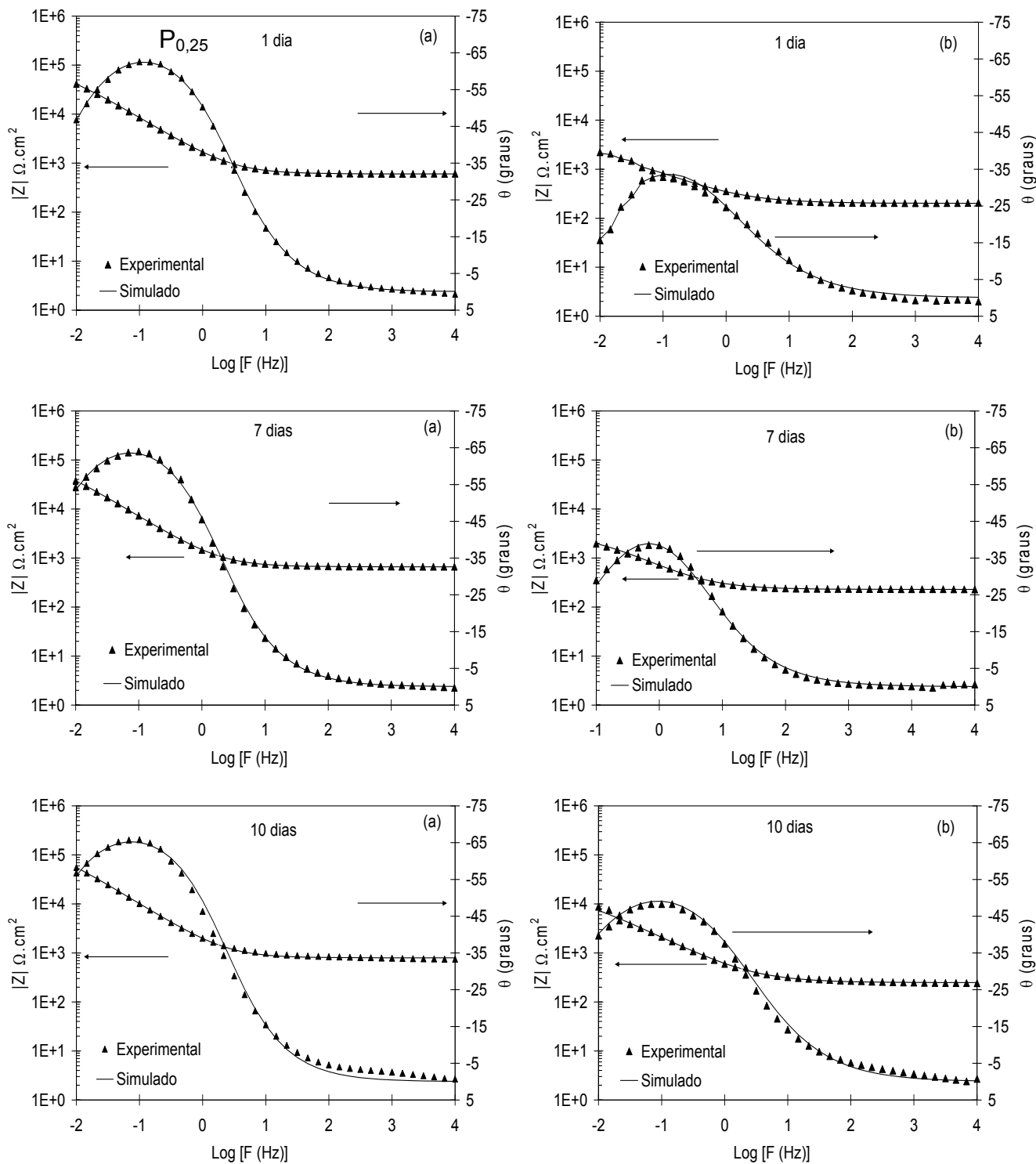


Figura 41. Diagramas de Bode experimentais e ajustados, utilizando o circuito equivalente da Figura 38, para a amostra de  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}\text{P}_{0.25}$  para 1, 7, e 10 dias de imersão (a) em solução de 0,02M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (b) em solução de 0,02M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 10 \text{ mM}$  de  $\text{NaCl}$  naturalmente aerada.

Tabela 24. Valores dos parâmetros ajustados utilizando o circuito elétrico da Figura 37 para as ligas  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,04}$  e  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,25}$  na solução de 0,02M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  + 10 mM de NaCl naturalmente aerada.

Elemento do circuito	Amostra $\text{P}_{0,04}$		
	Solução de $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 0,02 M + 10mM NaCl		
	1 dia	7dias	10 dias
<b><math>R_s</math> (<math>\Omega \text{ cm}^2</math>)</b>	226,7	223,7	245
(erro %)	1,7	0,47	0,7
$R_1$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	1848	6987	5442
(erro %)	1,38	2,6	3,5
<b><math>\text{CPE}_1</math>- T</b> <b>(<math>\text{F.cm}^{-2}</math>)</b>	$6,4 \times 10^{-4}$	$5,67 \times 10^{-4}$	$4,6 \times 10^{-4}$
(erro %)	1,99	0,82	1,07
<b>n</b>	0,68	0,7	0,68
(erro %)	#	#	#

Elemento do circuito	Amostra $\text{P}_{0,25}$		
	Solução de $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 0,02 M + 10mM NaCl		
	1 dia	7dias	10 dias
<b><math>R_s</math> (<math>\Omega \text{ cm}^2</math>)</b>	201	229	248,2
(erro %)	0,7	0,25	0,9
$R_1$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	2610	3083	13884
(erro %)	2,7	1,26	5,2
<b><math>\text{CPE}_1</math>- T</b> <b>(<math>\text{F.cm}^{-2}</math>)</b>	$1,03 \times 10^{-3}$	$7,7 \times 10^{-4}$	$5,1 \times 10^{-4}$
(erro %)	0,42	0,53	1,7
<b>n</b>	0,7	0,7	0,68
(erro %)	#	#	#

Os valores de  $R_1$ ,  $\text{CPE}_1$  e n apresentam a mesma tendência verificada para a liga com adição de 0,01%at. de fósforo, ou seja,  $R_1$  e n são mais baixos para o eletrólito contaminado com NaCl e  $\text{CPE}_1$  é mais alto, o que é consequência da diminuição da resistência à corrosão das ligas  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,04}$  e

$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,25}$  na presença dos íons cloreto. O efeito benéfico da adição de fósforo sobre a resistência à corrosão da liga padrão fica mais claro ao comparar os valores de  $R_1$  referentes à solução contaminada com NaCl. Conforme observado na Tabela 23, o valor de  $R_1$  da liga padrão diminui com o tempo de imersão, alcançando  $20306 \Omega \cdot \text{cm}^2$  após 10 dias de imersão. Já para as ligas  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,04}$  e  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,25}$ , apesar de apresentarem valores mais baixos de  $R_1$  após 10 dias ( $14426$  e  $13884 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , respectivamente), há um aumento deste parâmetro com o tempo de imersão.

*(b) Ligas com adição de alumínio*

Na Figura 41 são mostrados os diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de impedância) da liga  $\text{PrFeCoBNb}$  com adições de  $\text{Al}_{0,1}$  obtidos após 1, 7 e 10 dias de imersão na solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,02M e solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,02M + 10 mM de NaCl naturalmente aerada, a temperatura ambiente. São mostrados os espectros obtidos experimentalmente e após ajuste com o circuito elétrico equivalente da Figura 37. Este circuito se mostrou adequado para o ajuste dos dados obtidos experimentalmente para as ligas com adição de alumínio. Os diagramas de Bode destes materiais foram caracterizados, assim como as ligas com adição de fósforo, por apenas uma constante de tempo capacitiva em baixas frequências. O significado físico dos parâmetros do circuito equivalente são os mesmos descritos nos ajustes das ligas com adições de fósforo. Os valores obtidos com os ajustes dos diagramas experimentais da liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,1}$  são apresentados na Tabela 25.

Nas Figuras 42 e 43 são mostrados os diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de impedância) experimentais e resultantes do ajuste com circuito elétrico equivalente da Figura 37 da liga  $\text{PrFeCoBNb}$  com adições de  $\text{Al}_{0,5}$  e  $\text{Al}_{1,0}$  obtidos após 1, 7 e 10 dias de imersão na solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,02M + 10 mM de NaCl naturalmente aerada, a temperatura ambiente.

Os dados da Tabela 25 indicam que o comportamento da liga  $\text{Al}_{0,1}$  é caracterizado por um aumento do valor da resistência à corrosão ( $R_1$ ) com o tempo de imersão, no eletrólito contaminado com NaCl. MEV.

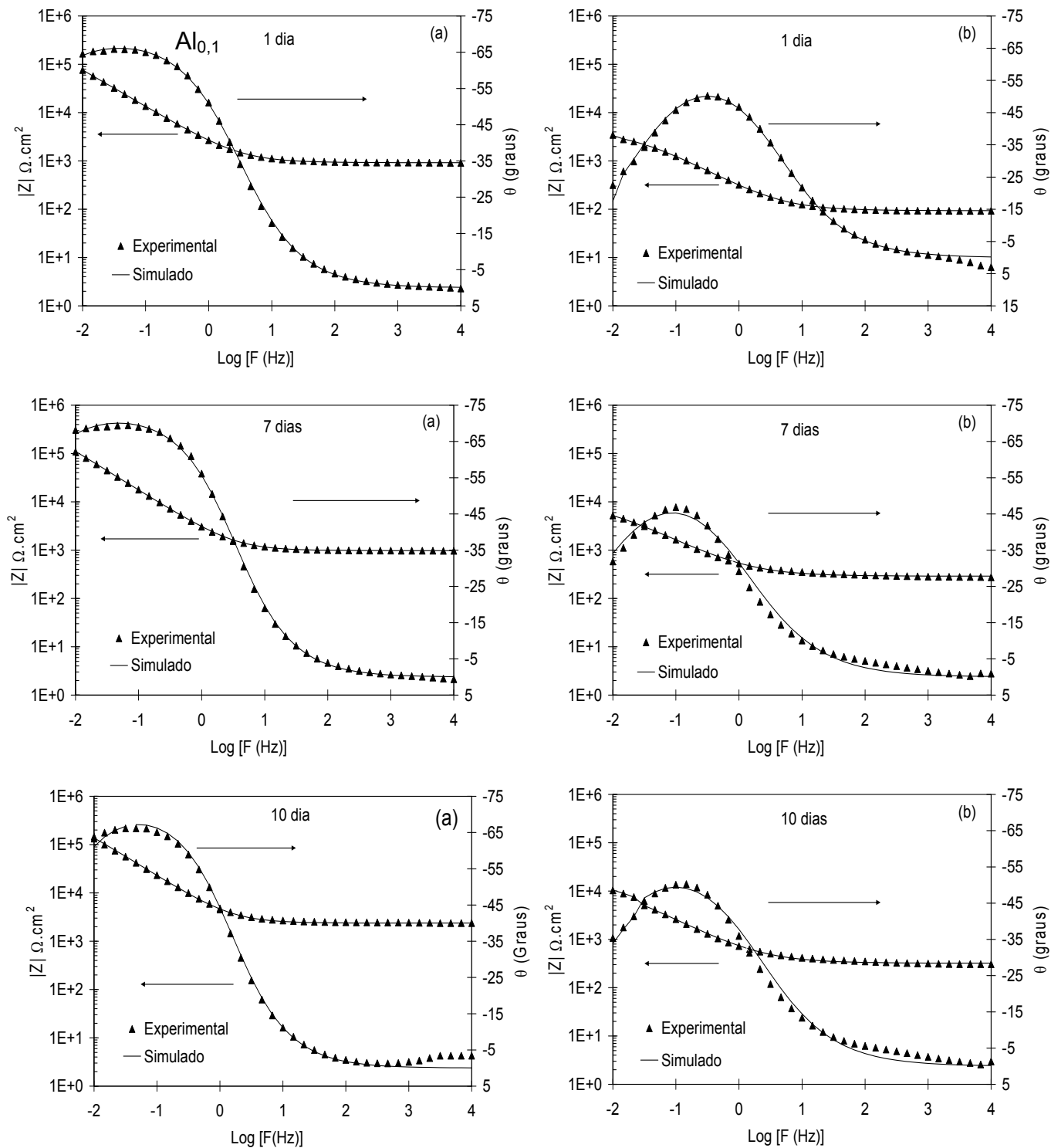


Figura 42. Diagramas de Bode experimentais e ajustados utilizando o circuito equivalente da Figura 38 para a amostra de  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,1}$  para 1, 7, e 10 dias de imersão (a) em solução de 0,02M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (b) em solução de 0,02M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  + 10 mM de NaCl naturalmente aerada.

Tabela 25. Valores dos parâmetros ajustados utilizando o circuito elétrico da Figura 37 para as ligas  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,1}$  e  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,5}$  e  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{1,0}$  na solução de 0,02M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  + 10 mM de NaCl naturalmente aerada.

Elemento do circuito	Amostra $\text{Al}_{0,1}$		
	Solução de $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 0,02 M + 10 mM NaCl		
	1 dia	7dias	10 dias
<b><math>R_s</math> (<math>\Omega \text{ cm}^2</math>)</b>	93,3	289,3	321,8
(erro %)	1,23	0,64	0,7 4
<b><math>R_1</math></b>	3891	8460	10321
(erro %)	6,1	4,4	4,7
<b><math>\text{CPE}_1\text{- T}</math></b>	$7,5 \times 10^{-4}$	$5,2 \times 10^{-4}$	$4,2 \times 10^{-4}$
( <b><math>\text{F.cm}^{-2}</math></b> )	2,01	1,22	1,26
(erro %)			
<b>n</b>	0,71	0,7	0,7
(erro %)	#	#	#

Elemento do circuito	Amostra $\text{Al}_{0,5}$		
	Solução de $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 0,02 M + 10mM NaCl		
	1 dia	7dias	10 dias
<b><math>R_s</math> (<math>\Omega \text{ cm}^2</math>)</b>	375,8	447	495,4
(erro %)	0,23	0,83	1,19
<b><math>R_{CT}</math></b>	11625	23854	11803
(erro %)	0,95	7,3	10,9
<b><math>\text{CPE}_1\text{- T}</math></b>	$3,7 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-4}$
( <b><math>\text{F.cm}^{-2}</math></b> )	0,42	1,22	1,9
(erro %)			
<b>n</b>	0,7	0,7	0,72
(erro %)	#	#	#

Elemento do circuito	Amostra $\text{Al}_{1,0}$		
	Solução de $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 0,02 M + 10 mM NaCl		
	1 dia	7dias	10 dias
<b><math>R_s</math> (<math>\Omega \text{ cm}^2</math>)</b>	735,8	241,6	268,7
(erro %)	0,25	0,56	0,65
<b><math>R_{CT}</math></b>	3619	11934	9929
(erro %)	1,62	4,1	3,9
<b><math>\text{CPE}_1\text{- T}</math></b>	$1,2 \times 10^{-4}$	$6,9 \times 10^{-4}$	$5,9 \times 10^{-4}$
( <b><math>\text{F.cm}^{-2}</math></b> )	0,9	1,06	1,2
(erro %)			
<b>n</b>	0,7	0,7	0,7
(erro %)	#	#	#

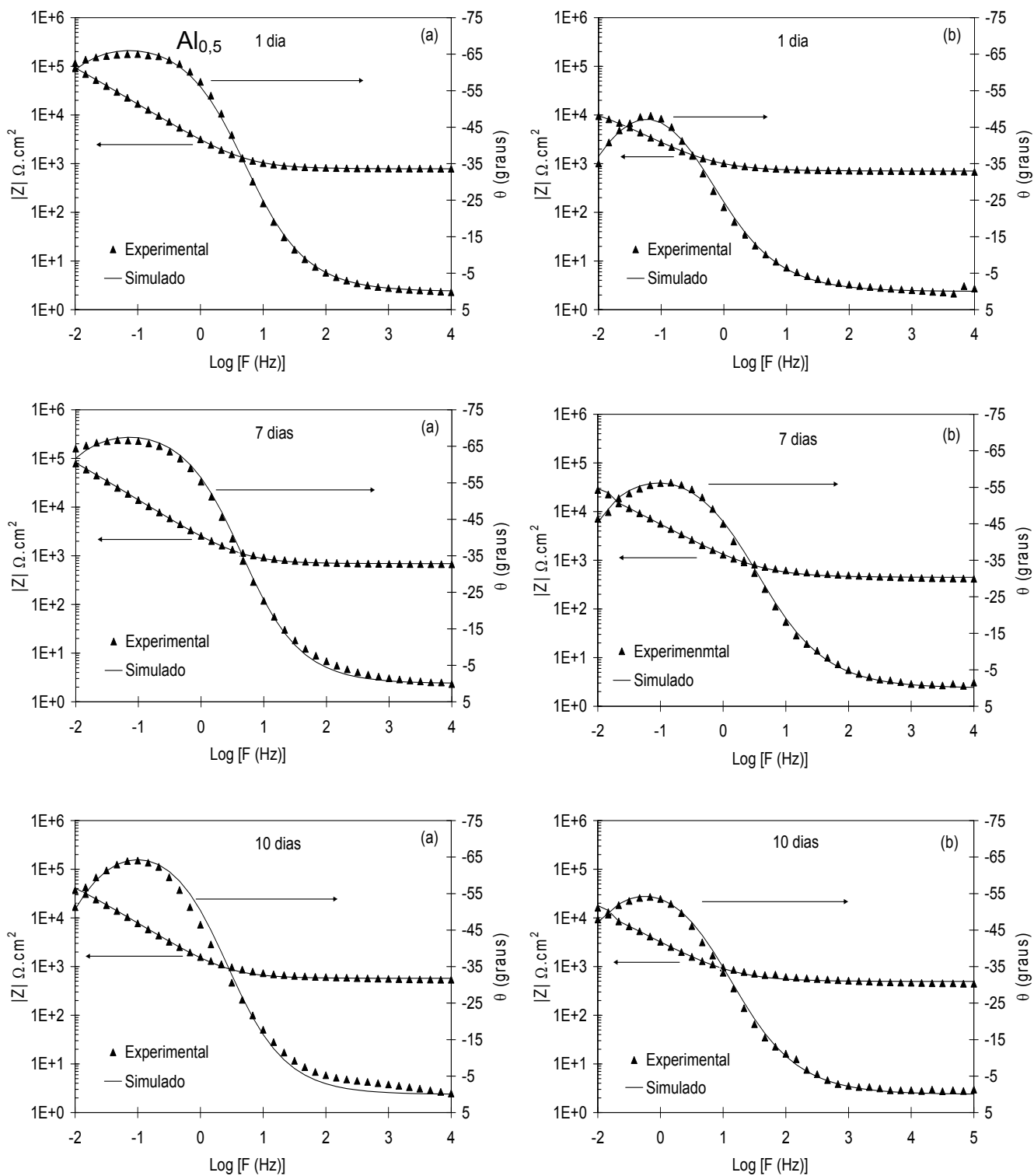


Figura 43. Diagramas de Bode experimentais e ajustados utilizando o circuito equivalente da Figura 38, para a amostra de  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,5}$  para 1, 7, e 10 dias de imersão (a) em solução de 0,02M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (b) em solução de 0,02M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  + 10 mM de NaCl naturalmente aerada.

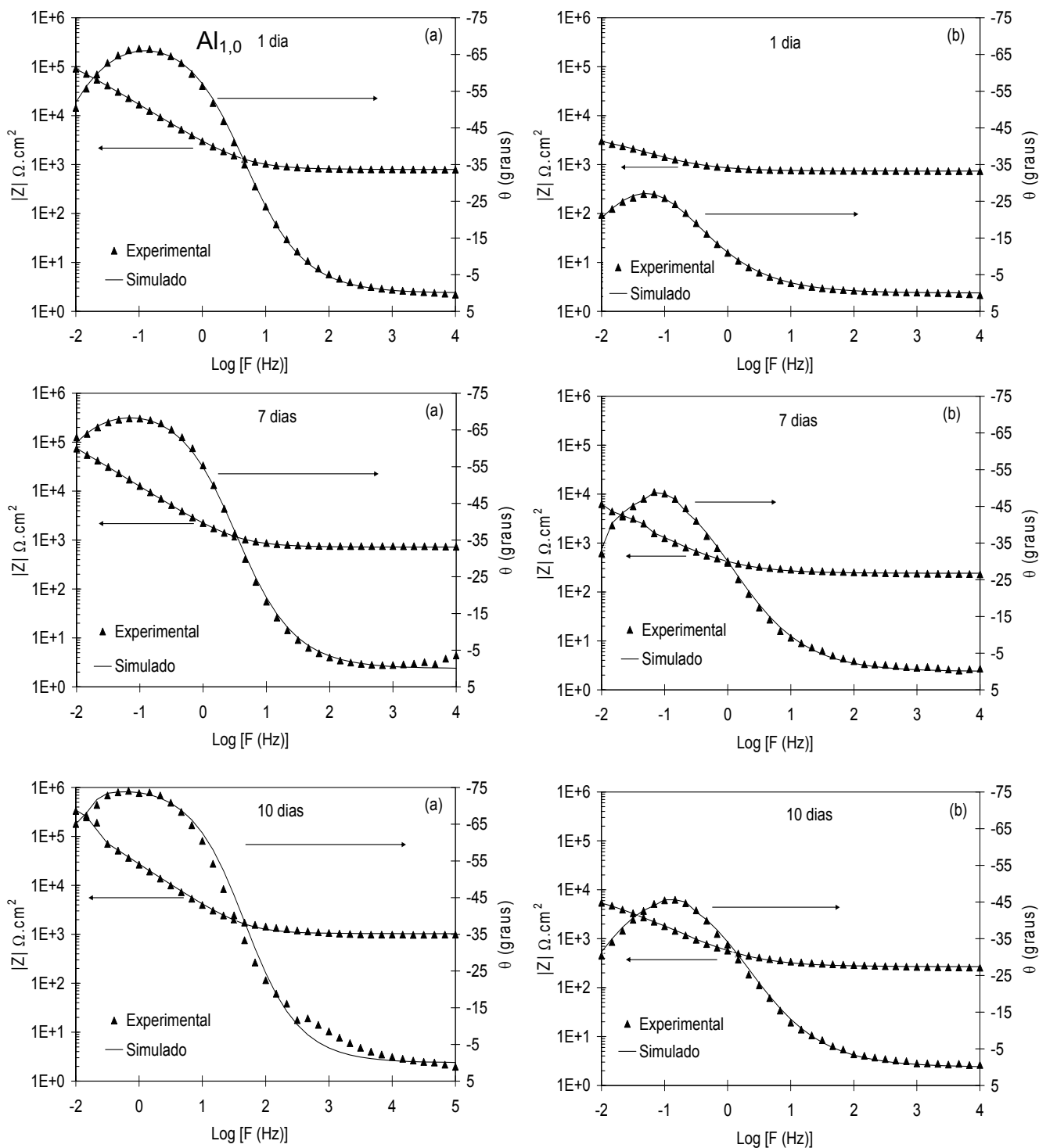


Figura 44. Diagramas de Bode experimentais e ajustados utilizando o circuito equivalente da Figura 38, para a amostra de  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{1,0}$  para 1, 7, e 10 dias de imersão (a) em solução de 0,02M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (b) em solução de 0,02M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  + 10 mM de NaCl naturalmente aerada.

### 5.5.3. Influência do tempo de tratamento térmico sobre o comportamento eletroquímico das ligas com adição de fósforo

O efeito da variação do tempo de tratamento térmico sobre a resistência à corrosão da liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,01}$  em solução 0,02M de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  foi avaliado por EIE e polarização potenciodinâmica. Esta liga foi escolhida com base nas boas propriedades magnéticas em relação à liga padrão, conforme mostrado na seção 5.1. O tratamento térmico tem o objetivo de eliminar a fase Fe- $\alpha$  da liga e consistiu em seu aquecimento a 1100°C por períodos de 10, 15 ou 20 horas.

Na Figura 45 são mostradas as micrografias da liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,01}$  tratada termicamente por diferentes períodos de tempo. Conforme pode ser observado (Figura 44a), a amostra tratada por 10h apresenta maior quantidade de ferro livre (FeCo) quando comparada com as amostras tratadas por 15 e 20h. São observadas também as fases de Laves  $\text{Pr}_3(\text{FeCo})_2$  (fase cinza) e a fase rica em praseodímio  $\text{Pr}(\text{FeCo})$  (fase branca) nas três amostras.

Na Figura 46 são mostrados os diagramas de Nyquist e Bode (ângulo de fase) obtidos para a liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,01}$  recozida durante 10, 15 e 20 horas. Os diagramas foram obtidos após 30 dias de imersão na solução 0,02M de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Algumas características são comuns a todos eles. Os diagramas de Nyquist apresentam um arco capacitivo achatado e bem definido. Os diagramas de ângulo de fase por sua vez sugerem a presença de apenas uma constante de tempo, caracterizada pela presença de um pico na região de baixas frequências (por volta de 0,1 Hz), associada a processos de corrosão. Os resultados mostraram que as menores impedâncias e menores ângulos de fase a baixas frequências foram obtidos com amostras tratadas por 10h, indicando que este tratamento resultou em menor resistência à corrosão entre as diferentes condições avaliadas. Este comportamento está diretamente relacionado à quantidade de ferro livre (fase FeCo) na estrutura das ligas  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,01}$  tratadas por apenas 10h. Pode ser também atribuído à fase rica em Praseodímio.



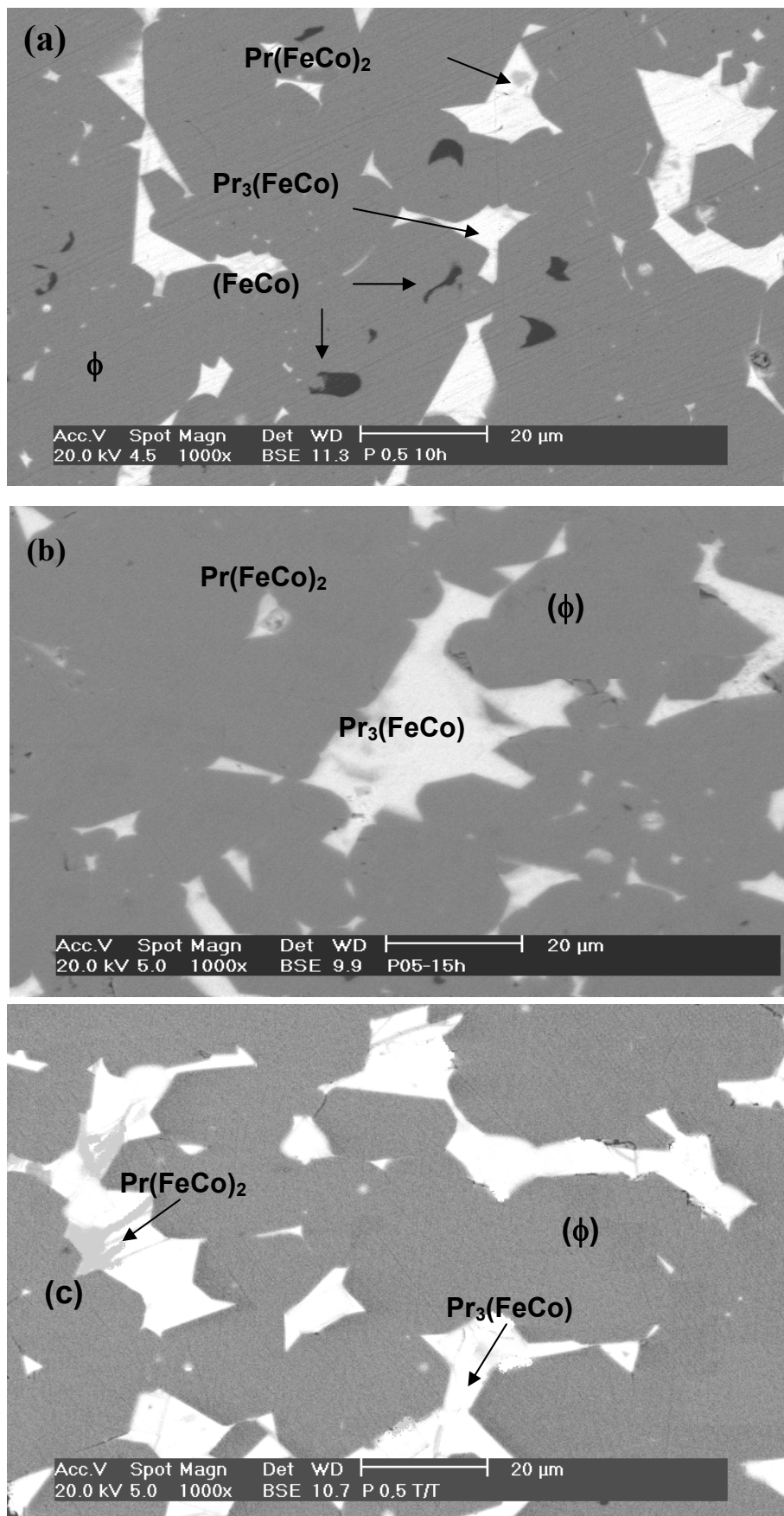


Figura 45. Micrografias de MEV das ligas tratadas termicamente a 1100°C por: (a) 10h (b) 15h e (c) 20h.

Na Figura 47 são mostradas as curvas de polarização anódica para a liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,01}$  recozida por 10, 15 e 20 h obtidas após 30 dias de imersão na solução 0,02M de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  a temperatura ambiente. Os resultados mostram que as amostras tratadas por 15h e 20h apresentam potencial de corrosão mais nobre e taxas de corrosão inferiores às recozidas por 10h, o que pode ser explicado pela diminuição do teor de ferro livre na liga para períodos de recozimento mais longos.

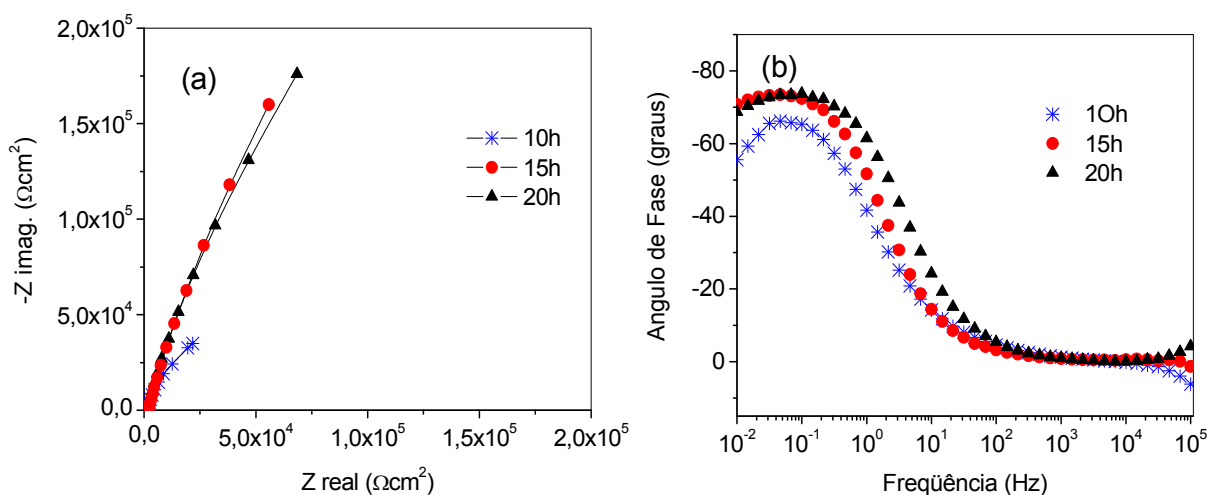


Figura 46. Diagramas de (a) Nyquist e de ângulo de fase de Bode (b) para a liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,01}$  recozida por 10h, 15h e 20h obtidos após 30 dias em 0,02M de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

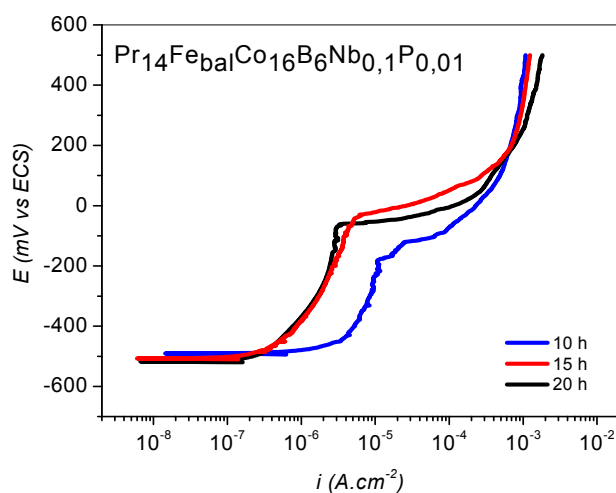


Figura 47. Curvas de polarização anódica obtidas para a liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,01}$  homogeneizadas após 30 dias de imersão na solução 0,02M de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  a temperatura ambiente.

## 5.6 Curvas de polarização potenciodinâmica

### (a) Solução 0,02M de $\text{Na}_2\text{HPO}_4$

Na Figura 48 são mostradas as curvas de polarização potenciodinâmica das ligas PrFeCoBNb (padrão) e das ligas com adições de fósforo, cobre ou de alumínio após 30 dias de imersão na solução 0,02M de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

Os resultados indicam que a liga padrão apresentou resistência à corrosão mais elevada em comparação com as ligas contendo fósforo. A taxa de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) foi a mais baixa assim como a corrente de passivação ( $i_p$ ). O potencial de corrosão foi o mais nobre e o potencial de quebra de passivação foi o mais elevado. A região passiva se estende por uma faixa de aproximadamente 200 mV (de  $-369$  a  $-175$  mV<sub>ECS</sub>).

A liga com  $\text{P}_{0,01}$  apresentou a pior resistência à corrosão (taxa de corrosão mais elevada e potencial de quebra de passivação mais anódico). O melhor comportamento foi exibido pela liga  $\text{P}_{0,25}$ . A taxa de corrosão é bem próxima à da liga  $\text{P}_{0,01}$ , porém o potencial de quebra de passivação é mais elevado e a corrente de passivação é mais baixa que as demais ligas.

Com relação às ligas com adições de alumínio e cobre, todas apresentaram uma região passiva e a quebra do filme passivo em potenciais que variaram dependendo da liga. A adição de 0,1% de cobre causou uma diminuição no potencial de corrosão, aumento da taxa de corrosão e da densidade de corrente na região passiva, indicando um efeito prejudicial na resistência à corrosão da liga padrão. A adição de 0,5% de cobre causou um aumento no potencial de corrosão, embora a taxa de corrosão e a densidade de corrente na região passiva tenham sido praticamente as mesmas que a da liga padrão, sugerindo que não há vantagens na adição do cobre neste teor. É importante destacar, no entanto, que a liga com 0,5% de cobre não apresentou quebra do filme passivo até o final do ensaio (no potencial de 0 V<sub>ECS</sub>), mostrando uma faixa de passividade mais ampla do que as demais ligas. Diminuição da densidade de corrente na região passiva e aumento do potencial de corrosão foram observados para a liga com 1% de cobre.

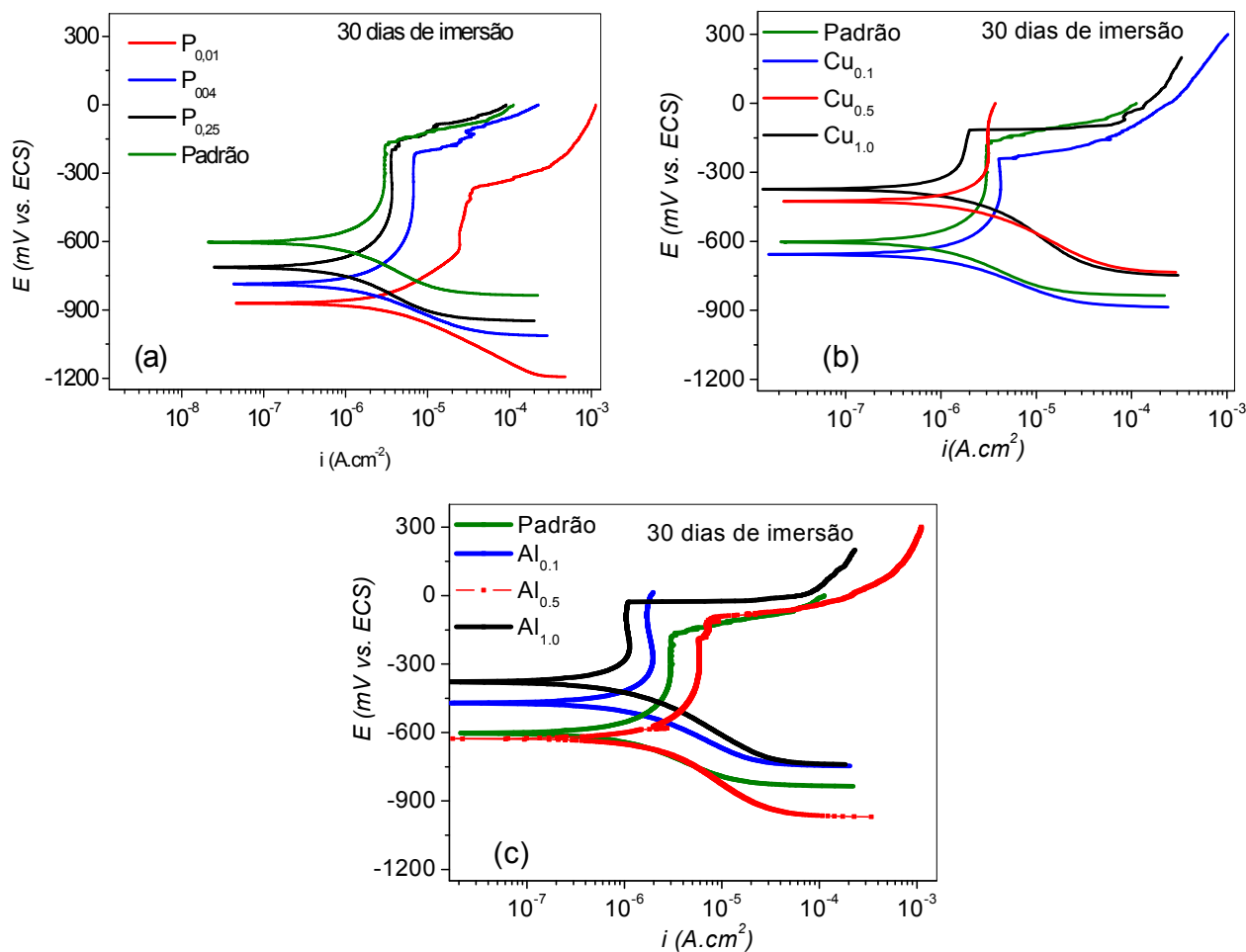


Figura 48. Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas (a) Padrão,  $P_{0,01}$ ,  $P_{0,1}$  e  $P_{0,25}$ , (b) padrão,  $Cu_{0,1}$ ,  $Cu_{0,5}$  e  $Cu_{1,0}$  e (c) padrão,  $Al_{0,1}$ ,  $Al_{0,5}$  e  $Al_{1,0}$  após 30 dias de imersão na solução 0,02M de  $Na_2HPO_4$  naturalmente aerada a temperatura ambiente.

A adição de alumínio teve efeitos variados sem mostrar uma tendência clara. Por exemplo, a adição de 0,1% de Al causou aumento do potencial de corrosão e diminuição da densidade de corrente passiva. Por sua vez, adição de 0,5% de Al teve um efeito prejudicial na resistência à corrosão causando aumento da taxa de corrosão e da densidade de corrente na região passiva, enquanto a adição de 1% de Al resultou em melhoria na resistência à corrosão da liga.

A literatura tem relacionado a melhoria na resistência à corrosão de ímãs permanentes à base de Nd pela adição de dopantes, como os elementos adicionados à liga investigada neste estudo, à substituição da fase intergranular rica em Nd por novas fases contendo estes elementos, tais como  $Nd_3Fe_{13}Al_1$  e  $NdCu$  ou  $NdCu_2$ . Estas fases possuem maior resistência ao ataque corrosivo do

que a fase intergranular rica em Terra Rara e, portanto, resultam em maior resistência à corrosão da liga como um todo. É possível que a formação de fases intergranulares que contenham alumínio ou cobre tenha ocorrido para as ligas à base de preceodímio avaliadas neste trabalho. No entanto, é possível que para baixos teores destes elementos, não ocorra a formação destas fases e o efeito dos elementos de liga na resistência à corrosão passe a ser prejudicial, uma vez que só aumenta a heterogeneidade da mesma (FIDLER e BERNARD 1995).

*(b) Solução 0,02M de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  + 10 mM NaCl*

Para as ligas que apresentaram as melhores propriedades magnéticas, ou seja, aquelas com adições de P e Al foram também obtidas curvas de polarização em solução 0,02M de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  + 10 mM NaCl naturalmente aerada a temperatura ambiente. O objetivo foi esclarecer a influência dos teores de P ou Al sobre a resistência à corrosão da liga padrão, utilizando um eletrólito mais agressivo. A adição de Alumínio em teores de 0,1% at. a liga padrão causou pequeno aumento da remanência desta como pode ser observado na Figura 13. Já adições de Alumínio na faixa de 0,3 a 0,5 % at. causaram grande aumento na coercividade da liga padrão com pequena alteração na remanência.

As Propriedades eletroquímicas das ligas com adição de Alumínio foram similares as da liga padrão, mostrando que este elemento nos teores adotados não deteriora as propriedades de resistência à corrosão da liga padrão.

Os resultados para as ligas  $\text{P}_{0,25}$  e  $\text{Al}_{0,5}$  são apresentados na Figura 49. O período de imersão avaliado foi de 10 dias. Observa-se que a liga  $\text{Al}_{0,5}$  apresentou menor taxa de corrosão e um potencial de corrosão mais nobre em relação à liga  $\text{P}_{0,25}$ . Estes resultados confirmam os dados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica, nos quais a liga  $\text{Al}_{0,5}$  mostrou valores mais altos de impedância quando comparada à liga  $\text{P}_{0,25}$ .

No entanto, é possível verificar algumas semelhanças entre as curvas de polarização da Figura 49. Ambas as ligas apresentam comportamento ativo e uma tendência menos acentuada de passivação em relação ao eletrólito sem a presença de íons cloreto (conforme verificado na Figura 48). Este fato era esperado e contribui para tornar claro o efeito benéfico do alumínio sobre o aumento da resistência à corrosão da liga padrão em comparação com o fósforo.

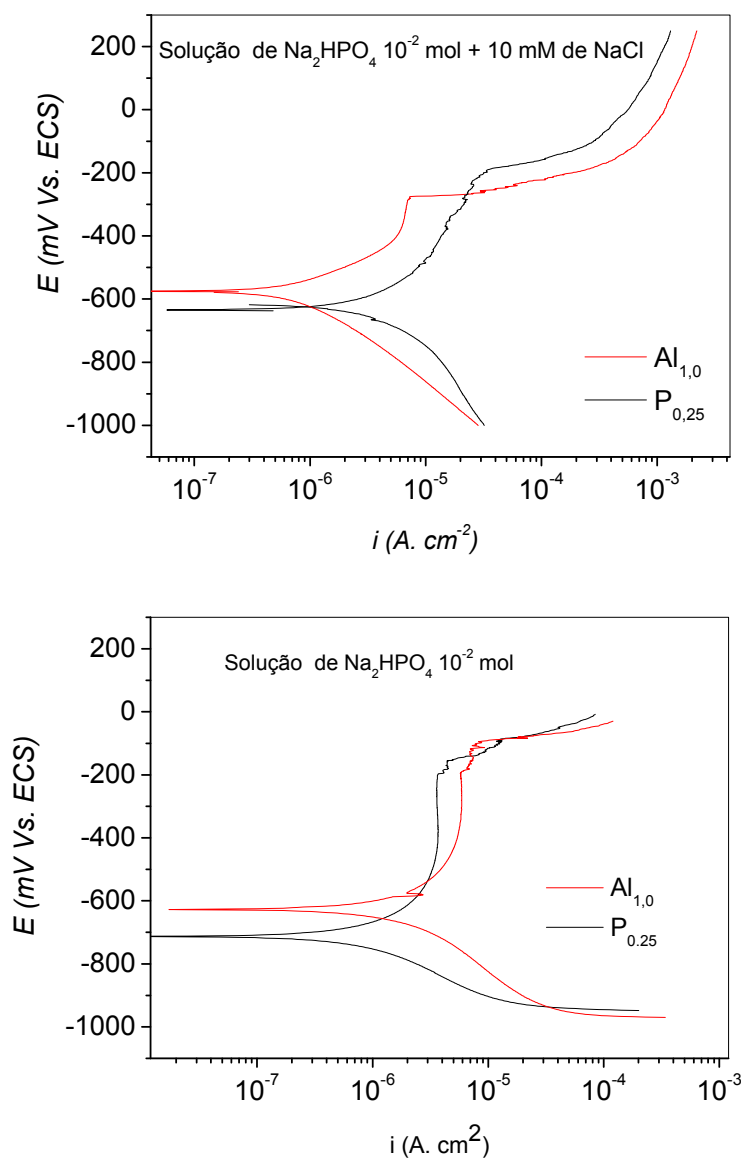


Figura 49. Curvas anódica e catódica das ligas  $P_{0,25}$  e  $Al_{0,5}$  obtidas após 10 dias de imersão em solução 0,02M de  $Na_2HPO_4$  e 0,02M de  $Na_2HPO_4$  + 10 mM NaCl naturalmente aerada a temperatura ambiente.

(c) Micrografias de MEV após polarização em solução 0,02M de  $Na_2HPO_4$

Na Figura 50 são apresentadas micrografias de MEV das ligas  $P_{0,01}$  e  $Al_{1,0}$  após ensaio de polarização potenciodinâmica em solução 0,02M de  $Na_2HPO_4$  naturalmente aerada a temperatura ambiente. As fases presentes em ambas as ligas são  $Pr_3(Fe,Co)$  (fase mais ativa, rica em praseodímio) e a fase matriz (cinza;

fase magnética). Na liga  $Al_{1,0}$  o ataque ocorreu na fase matriz e também em algumas regiões da fase rica em praseodímio. A corrosão da liga  $P_{0,01}$ , por sua vez ocorreu preferencialmente na fase rica em praseodímio, que é a mais ativa.

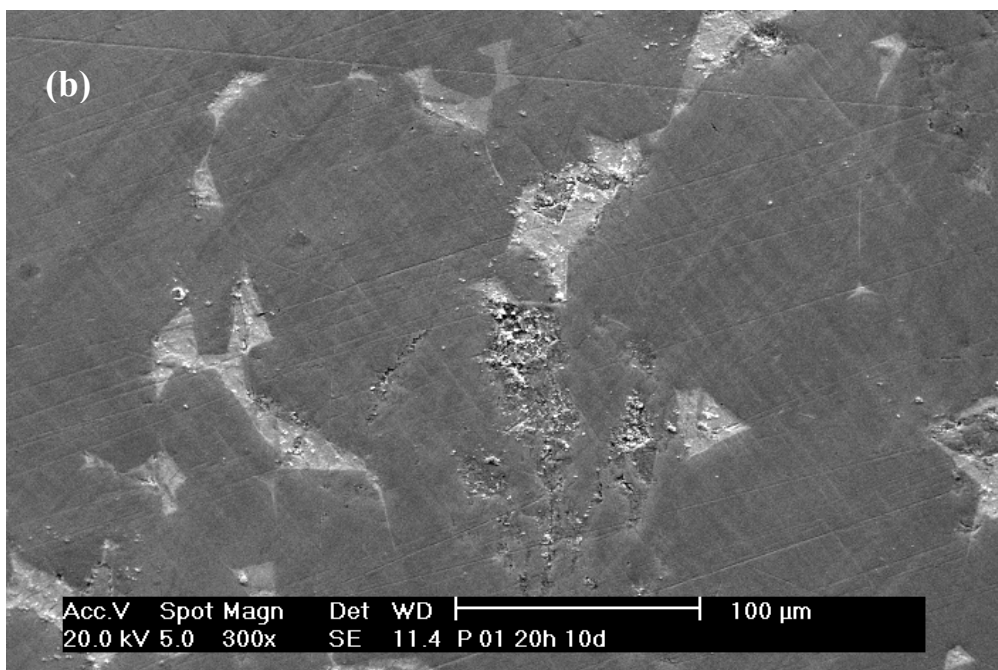
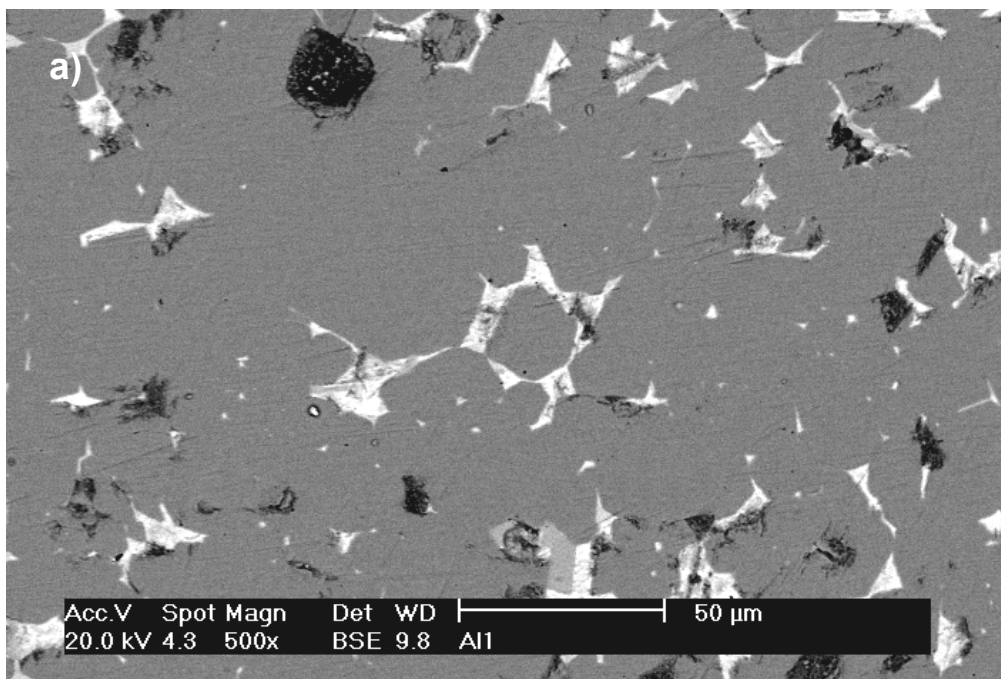


Figura 50 Micrografias de MEV das ligas (a)  $Al_{1,0}$  e (b)  $P_{0,01}$  após ensaio de polarização potenciodinâmica em solução 0,02M de  $Na_2HPO_4$  naturalmente aerada a temperatura ambiente.

## 6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos a partir das investigações empreendidas ao longo do trabalho permitem chegar às seguintes conclusões:

- O tratamento de homogeneização por 20h a 1100°C foi eficiente para eliminar a presença de ferro livre na microestrutura das ligas testadas. Intervalos de tempo mais curtos não removem totalmente esta fase, influenciando de maneira negativa nas propriedades mecânicas e resistência à corrosão da liga.
- Análise por MEV mostraram que as fases presentes na liga padrão ( $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ ), após o tratamento térmico, são  $\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ ,  $\text{Pr}_3(\text{FeCo})$  e  $\text{Pr}(\text{FeCo})_2$ . Para todas as demais ligas preparadas e avaliadas ao longo do trabalho as fases identificadas foram as mesmas que as apresentadas pela liga padrão.
- Análises por EDS mostraram que os elementos adicionados à liga padrão apresentam uma concentração preferencial na região de contorno entre fases.
- Em relação às propriedades magnéticas, adições de fósforo e alumínio aumentaram a coercividade intrínseca da liga padrão. Por outro lado, a adição de cobre causou uma deterioração destas propriedades. Para as ligas com adição simultânea de vários elementos apenas o ímã  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}$  mostrou um aumento de coercividade.
- Entre as ligas com adição de fósforo a que apresentou valores mais altos de impedância para tempos longos de imersão foi a  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,01}$ , enquanto para as ligas com cobre foi a  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Cu}_{1,0}$  e para as ligas com alumínio foi a  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,1}$ . No entanto, a liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Cu}_{1,0}$  tem propriedades magnéticas muito inferiores às da liga padrão. Assim, mesmo



que suas características de resistência à corrosão sejam semelhantes a ela, sua utilização seria inviável em função das propriedades magnéticas pobres.

- Os diagramas de impedância de todas as ligas testadas foram caracterizados pela presença de apenas uma constante de tempo. Este comportamento foi observado tanto para a solução de 0,02M de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  como para a solução de 0,02M de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  + 10 mM NaCl, independentemente do período de imersão.
- A adição de Alumínio em teores de 0,1% at. a liga padrão produziu pequeno aumento da remanência desta. Já adições de Alumínio na faixa de 0,3 a 0,5 % at.causaram grande aumento na coercividade da liga padrão com pequena alteração na remanência.
- As Propriedades eletroquímicas das ligas com adição de Alumínio foram similares as da liga padrão, mostrando que este elemento nos teores adotados não deteriora as propriedades de resistência à corrosão da liga padrão.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar as propriedades magnéticas e a resistência à corrosão da liga padrão com adição de quantidades mais elevadas de fósforo. Este elemento mostrou uma influência interessante sobre ambas as propriedades. Porém, a dificuldade de incorporação durante o processo de fundição utilizado na fabricação das ligas produziu materiais com teores muito baixos, abaixo do que havia sido especificado para o fabricante. O efeito benéfico da adição de fósforo pode ser mais pronunciado para quantidades mais elevadas do que aquelas conseguidas neste estudo.
- Investigar a resistência à corrosão dos ímãs HDDR preparados a partir das ligas magnéticas testadas neste trabalho, especialmente aquelas com adições de fósforo ou alumínio que produziram as propriedades magnéticas mais interessantes. A natureza particulada dos ímãs HDDR impossibilitou a preparação de eletrodos de trabalho adequados para as medidas eletroquímicas em virtude de seu excesso de porosidade e baixa resistência mecânica. O uso de um outro material polimérico como ligante, ao invés da parafina utilizada neste trabalho, poderia superar estes problemas, permitindo que as medidas fossem realizadas nos próprios ímãs HDDR e não apenas nas ligas fundidas.

## 8 TRABALHOS PUBLICADOS

M.C.L. OLIVEIRA I. COSTA, H.G. DE MELO, R. N. FARIA. An Investigation on the Corrosion Behaviour of Nd-Fe-B Magnets in a Chloride Solution **Mat. Sci. Forum** v. 498-499 p. 98-103.2005.

M.C.L. OLIVEIRA, H. TAKIISHI, I.COSTA AND R.N.FARIA The Influence of Al,Cu and P Content on the Magnetic Properties of PrFeCoBNb based HDDR Magnets. **Mat. Sci. Forum** v. 530-531 p. 170-175 (2006)

M.C.L.OLIVEIRA, R.N. FARIA, I. COSTA Study of the oxidation behavior of the  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{0,25}$  alloy after ingot annealing. **VI Encontro SBPMat** de 28 outubro a 1 Novembro. Natal. 2007

M.C.L. OLIVEIRA, H. TAKIISHI, I.COSTA AND R.N.FARIA. The Influence of ingot annealing on the corrosion resistance of a PrFeCoBNbP alloy. **J. Magn. Magn. Mater.**v 320 p 43-45 (2008)

M. C. L OLIVEIRA, ; E.PERIGO, A. ; I COSTA, . ; R. N. FARIA, An Investigation of the Effect of Al and Cu addition on the Corrosion Resistance of Pr-Fe-B Magnetic Alloys. **Proceedings of 20th International Workshop on Rare Earth Permanent Magnets**, Creta. p. 304-307, 2008.

M.C.L.OLIVEIRA, R.N.FARIA, I. COSTA The effect of gallium addition on the corrosion resistance of a Pr-Fe-Co-B-Nb permanent magnet alloy. **Congresso Brasileiro de Engenharia de Materiais** 24 a 28 de Novembro. PE. Brasil. 2008

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, F.M.; ATAIE, A HARRIS, I.R HDDR behaviour of Nb- containing Nd-Fe-B near-stoichiometric alloys. ***J.Alloys and Compounds***, v. 237, p.93-100,1996.

AHMED, F.M.; EDGLEY. D.S, HARRIS, I.R HDDR Effect of Nb- containing Nd-Fe-B alloys and magnet. ***J.Alloys and Compounds***, v. 209, p.363-368,1994.

BALA H., PAWLOWSKA .G, SZYMURA. S, SERGEEV. V, and. RABINOVICH Y, Corrosion Characteristics of Nd-Fe-B Sintered Magnets Containing Various Alloying Elements. ***J. Magn. Magn. Mater.*** v.87, p.1255-L258, 1990.

BALA. H, SZYMURA. S, PAWLOWKA. G, RABINIVICH, YU.M, The role of alloy additions in corrosion behaviour of Nd-Fe-B magnets. ***Arehiwum nauki o materialach*** v.17 n°3 p.225-235, 1996.

BARBOSA, L. P.; TAKIISHI, H.; FARIA, R.N., The effect of cobalt content on magnetic properties and microstructure of Pr-Fe-Co-B-Nb HDDR permanent magnets. ***J. Magn. Magn. Mater.***,v. 268 (2-3), p.263-269, 2004.

BARBOSA, L. P.; TAKIISHI, H.; FARIA, R.N., The effect of praseodymium content on magnetic properties and microstructure of PrFeCoBNb HDDR permanent magnets. ***J. Magn. Magn. Mater.***, v. 270 (3), P.263-269, 2004.

BOLLERO, A.; GUTFLEISCH, O.; KUBIS, M.; MÜLLER, K. H.; SCHULTZ, L. Hydrogen disproportionation by reative milling and recombination of  $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$  alloys. **Acta Mater.**, v. 48, p.4929-4934, 2000.

BROWN,D.N. SMITH,B.M AND CAMPBELL The dependence of magnetic properties and hot workability of rare earth-iron-boride magnets upon composition **IEEE Trans. Magn.** v.40 n° 4 p. 2895-2898, 2004

CANNESAN, N., BROWN, D.N., WILLIAMS, A.J., HARRIS, I.R. The production and characterisation of highly anisotropic PrFeCoB-type HDDR powders. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 233, p. 209–218, 2001.

CANNESAN, N.; LE BRETON, L. M., WILLIAMS, A.J., HARRIS, I.R. The evolution of the disproportionated microstruture of PrFeB- based alloys. **J. Magn. Magn. Mater .**, v. 242-245, p. 1372-1374, 2002.

CHEN. Z.; SHI Z.; WANG. L.; FU H.; Microestructure and magnetic properties developed by hot pressing of cast Pr-Fe-B magnets. **J. Appl .Phys.** v.71, n.6 p. 2799-2803,1992.

CHENG, W, H.; LI, C. J.;DONG, S. Z. The magnetic properties, thermal stability and microestructure of Nd-Fe-B/Ga sintered magnets prepared by blending method. **J. Mag. Mag. Mater.**, v. 234, p. 274-278, 2001.

CLARKE, J. C.; AHMED, F. M.; HARRIS, I. R. Studies of the HDDR reaction in stoichiometric Nd-Fe-B alloys with and without Nb additions. In: Proc. 14th Intern. Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applic., São Paulo, Brazil, 1-4 September, p. 482-491, 1996.

COEY, J.M.D.; O'DONNELL, K. New bonded magnet materials. **J. Appl. Phys.**, v. 81, n<sup>o</sup>. 88, p. 4810-4815, 1997.

CORFIELD, M. R; WILLIAMS, A. J.; HARRIS, I. R. The effects of long term annealing at 1000 °C for 24 h on the microstructure and magnetic properties of Pr-Fe-B/Nd-Fe-B magnets based on Nd<sub>16</sub>Fe<sub>76</sub>B<sub>8</sub> and Pr<sub>16</sub>Fe<sub>76</sub>B<sub>8</sub>. **J. Alloys and compounds**. v.296. p.138-147, 2000.

COSTA, I. SAYEG, I.J. FARIA. R.N. The corrosion protection of RE-Iron-Boron magnets by a phosphate treatment. **IEEE Trans. Magn.** v.33 n<sup>o</sup> 5 p. 3907-3909, 1997.

CROAT, J.J. Current status and future outlook for bonded neodymium permanent magnets. **J. Appl. Phys.**, v. 81, n. 88, p. 4804-4809, 1997.

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

EL-AZIZ, A. M., KIRCHNER, A., GUTFLEISCH, O., GEBERT, A., SCHULTZ, L., J. Investigations of the corrosion behaviour of nanocrystalline Nd-Fe-B hot pressed magnets **J. Alloys and Compounds**, v. 311, p. 299, 2000.

EL-MONEIM, A. A., GUTFLEISCH, O., PLOTNIKOV, A., GEBERT, A., Corrosion behaviour of hot-pressed and die-upset nanocrystalline NdFeB-based magnets, **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 248, p. 121-133, 2002.

FARIA, R. N.; TAKIISHI, H., CASTRO, A.R. M., LIMA, L. F. C.P., Chemical microanalysis of rare-earth-transition metal-boron alloys and magnets using scanning electron microscopy. **J. Magn. Magn. Mater.**, v.246, p 351, 2002

FARIA, R.N.; LIMA, L.F.C.P, **Introdução ao Magnetismo dos Materiais**, Editora Livraria da Física, p. 61 (2005).

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

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, 2000.

FARIA, R.N.; DAVIES, B.E.; BROWN, D.N.; HARRIS, I.R. Microstructural and magnetic studies of cast and annealed Nd and PrFeCoBZr alloys and HDDR materials. **J. Alloys and Compounds**, v.296, p. 223-228, 2000.

FARIA, R.N.; WILLIAMS, A.J.; HARRIS, I.R. Permeameter measurements of anisotropic PrFeCoBZr hydrogenation disproportionation desorption and recombination (HDDR) process. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 202, p. 349-353, 1999.

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, L10-L12, 1999.

FERNENGEL, W. RODERWALD, R. BLANK., SCHREY. P., KATTER M., WALL.B,  
The influence of Co on the corrosion resistance of sintered Nd-Fe-B magnets. **J. Magn. Magn. Mater** v.196, p. 288-290, 1999.

FIDLER, J., **IEEE Trans. Magn.**, MAG-21, p. 1955, 1985.

FIDLER., J., BERNARDI,. Permanent Magnets - New *Microstructural Aspects*,  
**Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 33 n° 10/11 p. 1781-1791, 1995.

FIDLER, J. Analytical microscope studies of sintered Nd-Fe-B magnets. **IEEE. Trans. Mag.**, v. 21, n° 5, p. 1955-1957, 1985.

FIDLER, J.; GOISS, C. AND TOKUNAGA, M. The influence of Ga- substitution on the coercivity of Nd-(FeCo)-B sintered Permanent Magnets. **IEEE. Trans. Mag** v.26 n° 5, p. 1948-1950, 1990.

GUTFLEISCH, O, GEBEL, B. MATTERN, N. Texture in ternary Nd<sub>16,2</sub>Fe<sub>78,2</sub>B<sub>5,6</sub> powder using a modified hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination process **J. Magn. Magn. Mater** v.210, p. L5-L8, 2000.

GUTFLEISCH, O.; SHORT, C.; VERDIER,M.; HARRIS, I.R. The effect of hydrogen pressure on Kinetics of the HDDR-process of bulk Nd-Fe-B-type alloys. **IEEE Trans. Mag.** v. 30 n° 2, p. 642-644, 1994.

HODGSON, S.N.B., HOGGARTH, C.G., DAVIES, H.A., BUCKLEY, R.A. Protection of Nd-Fe-B magnets by ultra-thin sol-gel derived films. **J. Mater. Proc. Technology.** v. 92 n°93 p. 518-524, 1999.



HOSSEINI M, KIANVAASH A. REIHANI. S., ZADEH Y. Production of  $(\text{Nd,MM})_2(\text{Fe,Co,Ni})_{14}\text{B}$ -type sintered magnets using a binary powder blending technique. **J. Alloys and Compounds**. V.298 p.319-323. 2000.

ISNARD.O, MIRAGLIA. S, FRUCHARD, D. **Proc. 9<sup>th</sup> int. symp. On Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth Transition Metal Alloys**, v. 2 São Paulo 5 set- p 317. 1996.

JIN, Z.Q.; SHANG, Y.; WANG, H.L.; KLAESSIG, A.; BONDER, M.; HADJIPANAYIS,G.C. The improved magnetic properties in phosphorus substituted Pr-Fe-P-B Nanocomposites. **J. Appl. Phys.** v.93, n.10 p. 6492-6494,2003.

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

JOHANNES BERNARDI AND JOSEF FIDLER. Preparation and transmission electron microscope investigation of sintered  $\text{Nd}_{15.4}\text{Fe}_{75.7}\text{B}_{6.7}\text{Cu}_{1.3}\text{Nb}_{0.9}$  magnets. **J. appl. Tech Phys**. 8- set, A-1040 Viena Austria.

KASZUWARA. W, LEONOWICZ. M, Long-term corrosion tests on Nd-Fe-B sintered magnets. **Materials Letters** v.40 p. 18-22, 1999.

KIM, D. H.; HADJIPANAYIS,G., Spin reorientação in  $(\text{Pr,RE})-(\text{Co,TM})\text{-B}$  magnets (RE=Tb,TM=Fe,Cr,Mn). **J. Appl. Phys.**,v 81, n.11. p.7124, 1998.

KIM, M. J., KIM, Y. B., KIM, C. S., KIM, T. K., Magnetocrystalline anisotropy of  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 222, p. 86-88, 2000.

KIM, Y.B.; JEUNG, W.Y. Hydrogen absorption and desorption behavior in Pr-Fe-B type alloys. **J. Appl. Phys.**, v. 83, n. 11, p. 6405-6407, 1998.

Kim. M.J, Kim. Y.B, Kim. C.S, Kim. T.K, Magnetocrystalline anisotropy of Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 222, p. 86–88, 2000.

KOU, X, C.; KRONMULLER, H.; GIVORD, D.; ROSSIGNOL, M. F.; Coercivity mechanism of sintered Pr<sub>17</sub>Fe<sub>75</sub>B<sub>8</sub> and Pr<sub>17</sub>Fe<sub>53</sub>B<sub>30</sub> permanent magnets. **Physical Review B**, v. 50 n. p. 3849-3860, 1994.

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

KOWN, H. W.; BOWEN, P.; HARRIS, I.R. Microstructural and magnetic studies on Pr-Fe-B-Cu alloys. **J. Appl. Phys.**, v. 70, p. 6357-6359, 1991.

KUDREVATYKH N. V., OSTROUSHKO, A.A., TARASOV, N.E., ZAIKOV.,K.N. Degradation of the magnetic properties of Nd-Fe-B permanent magnets in salt solutions and hydrogen media in the presence of coatings. **Russian Electrical Engineering** v.70 n<sup>o</sup> 10, p. 23-25, 1999.

MATSUURA, M., ASHFAQ, A., SAKURAI, M., TOMIDA, T., SANO, N., HIROSAWA, S., Ga site occupancy in HDDR-treated Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B-based alloy by XAFS, **J. Alloys Compounds**, v. 293-295, p. 872-876, 1999.

McGUINNESS, P. J.; ZHANG, X.J.; FORSYTH, H.; HARRIS I. R. Disproportionation in Nd<sub>16</sub>Fe<sub>76</sub>B<sub>8</sub> - type hydrides. **J. Less-Common Metals**, v. 162, p. 379-387, 1990.

McGUINNESS, P. J.; ZHANG, X.J.; YIN, X. J.; HARRIS I. R. Hydrogenation, disproportionation and desorption (HDD): an effective processing route for Nd-Fe-B-Type magnets. **J. Less-Common Metals**, v. 158, p. 359-365, 1990.

McGUINNESS, P.J.; SHORT, C.; WILSON, A.F.; HARRIS, I. R. The production and characterization of bonded, hot-pressed and die-upset HDDR magnets. **J. Alloys and Compounds**, v. 184, p.243-255, 1992.

McGUINNESS, P.J.; ZHANG, X.J.; KNOCH, K.G.; YIN,X.J.; HARRIS I.R. HDDR hot-pressed magnets: magnetic properties and microstructure **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 104-105, p. 1169-1170, 1992.

MIZOGUCHI, T. SAKAI, I. NIU, H. INOMATA, K. Nd-Fe-B-Co-Al based permanent magnets with improved magnetic properties and temperature. **IEEE Trans. Mag.** v. 22 p.919-921, 1986.

MO.W, LATING Z, AIDANG S, LIJUN C. JIANSHENG WU, MATAHIRO.K, Improvement of magnetic properties and corrosion resistance of Nd-Fe-B magnets by intergranular addition of MgO. **J. of Alloys and Compounds**. V.461 p.351-354, 2008.

MYCOCK. G.J.; FARIA. R.N.; and HARRIS. I.R.; **J. Alloys and Compounds**. 201 p.23-28, 1993.

NAKAYAMA, R.; TAKESHITA, T. Magnetic properties and microstructures of the Nd-Fe-B system during the hydrogenation-decomposition-desorption-recombination process. **J. Appl. Phys.**, v. 74, n. 4, p. 2719-2724, 1993.

NAKAYAMA, R.; TAKESHITA, T. Nd-Fe-B anisotropic magnet powders produced by the HDDR process. *J. Alloys and Compounds*, v. 193, p.259-261, 1993.

NAKAYAMA, R.; TAKESHITA, T.; ITAKURA, M.; KUWANO, N.; OKI, K. Magnetic properties and microstructures of the Nd-Fe-B magnet powder produced by hydrogen treatment. *J. Appl. Phys.*, v. 70, n. 7, p. 3770-3774, 1991.

NAKAYAMA, R.; TAKESHITA, T.; ITAKURA, M.; KUWANO, N.; OKI, K. Microstructures and crystallographic orientation of crystalline grains in anisotropic Nd-Fe-Co-B-(Ga or Zr) magnet powders produced by the hydrogenation-decomposition-desorption-recombination process. *J. Appl. Phys.*, v. 76, n. 1, p. 412-417, 1994.

NEIVA, A.C.; TSCHIPTSCHIN, A.P.; MISSEL, F, P., Phase diagram of the Pr-Fe-B system. *J. Alloys and Compounds*, v. 217, p. 273-282. 1995.

OLIVEIRA, M. C. L., Estudo da influência do campo magnético na resistência à corrosão em ímãs Permanentes de Nd-Fe-B. *Dissertação de mestrado (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares), I 2004.*

OLIVEIRA, M. C. L., TAKIISHI, H., COSTA, I. and FARIA, R. N.; The Influence of Al, Cu and P Content on the Magnetic Properties of PrFeCoBNb-based HDDR Magnets. *Fifth Inter. Latin-American Conf. Powder Technology*. Costa do Sauípe, Brasil, 26-29 October, 2005.

PAN, W.; CUI, L.Y.; WANG,P.; ZHOU,S.X. Magnetic properties of HDDR processed  $(Pr_{1-x}Nd_x)_{13}Fe_{81}B_6$  powders.In: 14<sup>th</sup> *Workshop Rare Earth Magn. and Their Applications*, September 1-4 São Paulo, 1996.

PEDZIWIATR, A. T.; SANKAR, S. G.; WALLACE W. E. The effect of Ga substitution on the magnetic properties of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  and  $\text{PrCo}_5$ . **J. Appl. Phys.**, v. 63(8), p. 3710-3712, 1988.

POURARIAN, SANKAR. S.G, AND WALLACE. Intrinsic Magnetic properties of multicomponente  $\text{Pr}_{2-x-y}\text{R}_x\text{R}'_y\text{Fe}_{11.6}\text{Co}_2\text{Al}_{0.4}\text{B}$  (R= Tb or Dy, R' =Nd and x= 0.0,0.2, y=0.0,0.5) Compounds. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 74, p. 177–180, 1988.

RAGG, O. M.; NAGEL, H.; KEEGAN, G.; HARRIS, I. R. Recent developments in the study of HDDR materials. In: **Proc. 14th Intern. Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applic., São Paulo, Brazil**, 1-4 September, p. 8-27, 1996.

RAGG. O.M, KEEGAN.H, HARRIS, I.R. The Hd and HDDR processes in the production of Nd-Fe-B permanent magnets. **J Hidrogen Energy**, v.22 n.2/3 p.333-342, 1997

SACCONE, F.D.; TORRES, C. E R.; SÁNCHEZ, F.H.; HARRIS, I.R., Microstural and magnetic studies of cast and ANNEALED Nd and PrFeCoBZr alloys materials. **J.alloys and Compounds** v.296, p.223, 2000.

SALIBA, M.A., BACKER, A.M., MELO,H.G., COSTA,I. Corrosion protection of comercial Nd-Fe-B magnets By phosphating. **Key Eng. Mater**, v. 189, n<sup>o</sup>1, p. 363-368, 2001.

SATOSHI;S, KAZUHIRO M, YASUHIRO A. YUJI. K., Corrosion assesment of Nd-Fe-B alloy with Co addition through impedance measurements **J.alloys and Compounds** v.296, p.223, 2005

SHIMODA.T.; AKIOKA. K.; KOBAYASHI.O.; and YAMAGAMI. T, High-energy cast Pr-Fe-B magnets **J. Appl. Phys.**, v. 64, p. 5290-5292, 1988.

SILVA, S. C., DUVAIZEM, J. H., MARTINEZ, L. G., ORLANDO, M. T. D., FARIA, R. N., TAKIISHI, H., X-ray diffraction analysis and magnetic properties of Pr-Fe-B HDDR powders and magnets, **Mat. Sci. Forum**, v. 591-593, p. 42-47, 2008.

SILVA, S. C., FERREIRA, E. A., FARIA, R. N., TAKIISHI, H., The effect of the processing temperature on the microstructures of Pr-Fe-Co-B-Nb HDDR magnets, **Mat. Sci. Forum**, v. 591-593, p. 108-113, 2008.

STEYAERT.S, LE BRETON J-M and J. TEILLET. Microstructure and corrosion resistance of Nd-Fe-B magnets containing additives. **J. Appl. Phys.**, v. 31, p. 1534-1547, 1988

STEYAERT.S, LE BRETON J-M, HARRIS, I.R., Microstructural investigation of oxidized Nd-Fe-B powders: influence of particle size on the oxidation behaviour, **J. Magn. Magn. Mat.** v. 176, p. 297–306, 1997.

SZYMURA, S., BALA, H., PAWLOWSKA, G., RABINOVICH, Y. M., SERGEEV, V. V., POKROVSKII, D. V., **J. Less Common Metals**, v. 175, p. 185, 1991.

SZYMURA. S, WYSLOCKI, J.J., BALA, H, RABINOVICH, Y. M, High-coercivity sintered  $\text{Nd}_{14.5}\text{Dy}_{1.5}\text{Fe}_{68}\text{Co}_5\text{Al}_{1.5}\text{Cr}_2\text{B}_{7.5}$  permanent magnet. **Mater. Chemistry and Phys.** v. 52, pp.147-151, 1998.

SZYMURA. S., RABINOVICH, Y.M., BALA, H., SERGEYEVA, T. K., LUKIN, A. A., Peculiarities in electrochemical hydrogenation of Nd-Fe-B- type permanent magnets. **Available From British Library Document** VR. Trans-10267 p. 1-6, 2001.

TAKESHITA, T.; NAKAYAMA, R. Magnetic properties and microstructure of the NdFeB magnet powder produced by hydrogen treatment. **10th Intern.Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Appl.**, Kyoto, Japan, 16-19 May, p.551-557, 1989.

YAMAMOTO, H., HIROSAWA, S., FUJIMURA, S., TOKUHARA, K., NAGATA, H., SAGAWA, M. Metallographic study on Nd-Fe-B-Co sintered magnets ., **IEEE Trans. Magn. MAG-** v. 23, p. 2100- 2102, 1987.

YANG. J.P., KIM. P. Y., KIM. G.Y Effects of cyclic heat treatment on coercivity and microstructure of sintered Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> magnets. **Materials Sci. Eng.** v.B18 p.78-82 1993.

YU. L.Q. WEN, M. YAN M. Effects of Dy and Nb on the magnetic properties and corrosion resistance of sintered NdFeB **J. Magn. Magn. Mat.** v. 283, p. 353–356, 2004.

ZHANG, X.J.; McGUINNESS, P. J.; HARRIS I. R. The production of high coercivity cast magnets using the HDD process. **J. Appl. Phys.**, v. 69, p. 5838-5840, 1991.

ZHU L.; Y, Hirae, T.; ITAKURA, M.; KUWANO,N.; MACHIDA,K., **Mater. Trans.** v. 43, p.2673, 2002.

ZHU L.Y.; ITAKURA, M.; TOMOKIYO, Y.; KUWANO, N.; MACHIDA, K. Corroded microstructure of HDDR-NdFeB magnetic powders. *J. Magn. Magn. Mat.* v. 279, p. 353–358, 2004.

PEDZIWIATR. A.T.; JIANG, S.Y.; WALLACE, W.E Structure and magnetismo of the  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$  System. *J. Mag. Mag. Mater.*, v.62, p. 29-35, 1986.

UEHARA, M.; TOMIZAWA, H.; HIROSAWA, S.; TOMIDA, T. MAEHARA, Y. Origin of anisotropy in the HDDR processo of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -based alloys, 29, n.6 p. 2770-2772, 1993.

SAGAWA, M. FUJIMURA. S.; TOGAWA, N.; YAMAMOTO, H. AND MATSUURA, Y. New material for permanent magnets on a base of Nd-Fe-B (Invited). *J. of Appl. Phy*, 55 n<sup>o</sup> 6, p.2083-2087, (1984-A).

HERBST J.F.;  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  materials: intrinsic properties and technological aspects. *Rev. Mofd. Phys.*; v. 63 n.4 1991