



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NAS
PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E NA MICROESTRUTURA NOS
ÍMÃS PERMANENTES À BASE DE Pr-Fe-B-Nb-Co OBTIDOS COM
HIDROGÊNIO**

SUELANNY CARVALHO DA SILVA

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

Orientador:
Dr. Hidetoshi Takiishi

**SÃO PAULO
2007**

*À minha mãe,
minha jóia mais
preciosa...*

*"Knowledge of the fact is
different from knowledge of the
reason for the fact".*

Aristotelis

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
LISTA DE TABELAS	iv
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	v
1. INTRODUÇÃO	01
1.1 – Histórico do Magnetismo	01
1.2 – Obtenção de ímãs permanentes a partir do processo HDDR	02
1.3 – Hidrogênio em materiais magneticamente duros	03
1.4 – Aplicações	04
2. OBJETIVOS	06
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	07
3.1 – O magnetismo e classificação dos materiais	07
3.1.1 – Classificação do magnetismo	07
3.1.2 – Domínios magnéticos, curva de magnetização e ciclo de histerese ...	11
3.1.3 – Unidades magnéticas	15
3.2 – Ímãs de Terras Raras-Ferro-Boro	15
3.3 – Ímãs permanentes de Pr-Fe-B	17
3.4 – Processo H.D.D.R.	18
3.5 – Efeito do hidrogênio no processo H.D.D.R.	21
3.6 – Influência do Co nos ímãs Pr-Fe-B-Co	24
3.7 – O Mecanismo de anisotropia	25
3.8 – Microestrutura	27

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
4.1 – Tratamento térmico das ligas	30
4.2 – Preparação dos ímãs preparados via HDDR	30
4.3 – Caracterização magnética dos ímãs preparados via HDDR	32
4.4 – Caracterização microestrutural das ligas	33
4.5 – Caracterização microestrutural dos pós HDDR	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1 – Efeito da temperatura de dessorção e recombinação nas propriedades magnéticas nos ímãs de Pr-Fe-Co-B-Nb obtidos via HDDR	36
5.2 – Efeito da temperatura de desproporção em função da quantidade de Co nos ímãs de Pr-Fe-Co-B-Nb obtidos via HDDR	48
5.3 – Caracterização microestrutural das ligas de Pr-Fe-Co-B-Nb	50
5.4 – Caracterização microestrutural dos pós magnéticos HDDR de Pr-Fe-Co-B-Nb	60
6. CONCLUSÕES	89
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
8 – TRABALHOS PUBLICADOS	97

AGRADECIMENTOS

“Todo gesto generoso, todo oferecimento de ajuda, ainda nas coisas mais simples, cultiva a simpatia e desperta saudáveis reações de amizade e sinceridade”.

Ao Dr. Hidetoshi Takiishi, pela orientação, amizade e confiança depositada.

Ao PhD. Rubens Faria pela Co-orientação.

Aos Drs. que aceitaram fazer parte da banca examinadora deste trabalho.

Aos amigos do laboratório: Msc. Edson Soares, Éliner Affonso, Bruno Gomes, Msc. Élio Perigo, Dra. Luzinete Barbosa, José Hélio e Msc. Alexandre Fusco, pelo apoio técnico, moral e pelos momentos agradáveis de convivência.

Ao Glauson, Nildemar e Celso pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Dr. Luís Gallego pelas análises de raios-x realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncroton.

Aos meus amigos: Rodrigo Alves, Rodrigo Mesquita e Karolina Tonello pelo incentivo e companheirismo presente desde a iniciação científica.

À CNPQ e a FAPESP pelo apoio financeiro.

Ao instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/ CNEN – SP, pela oportunidade de realização deste trabalho.

Enfim, a todos que acreditaram que este trabalho seria realizado com sucesso.

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES
MAGNÉTICAS E NA MICROESTRUTURA NOS ÍMÃS PERMANENTES À BASE
DE Pr-Fe-B-Nb-Co OBTIDOS COM HIDROGÊNIO**

SUELANNY CARVALHO DA SILVA

RESUMO

Pós magnéticos foram produzidos utilizando o processo de hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (HDDR). A primeira parte deste trabalho envolveu o estudo do efeito da adição de Co na liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ ($x = 0, 4, 8, 10, 12, 16$) variando a temperatura de dessorção/ recombinação de 800° a 900°C , com o objetivo de otimização do tratamento HDDR. A liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ foi utilizada como padrão. As ligas foram tratadas termicamente a 1100°C por 20 horas para eliminação do Fe- α existente na liga em estado bruto de fusão. A temperatura de dessorção/ recombinação afetou a microestrutura e as propriedades magnéticas dos ímãs moldados com polímeros. A liga com baixa adição de cobalto (4 at.%) exigiu a temperatura de reação mais alta (880°C) entre os demais ímãs. As temperaturas ótimas para as ligas com 8 at.% Co e 10 at.% Co foram 840°C e 820°C , respectivamente. Ligas com altas concentrações de cobalto (12 at.% and 16 at.%) foram processadas a 840°C . A temperatura de dessorção/ recombinação que apresentou alta anisotropia nas ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ e $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ foi de 820°C . O ímã que apresentou melhor remanência (862mT) foi processado com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$. Cada liga apresentou uma temperatura de reação otimizada e exibiu uma microestrutura particular, de acordo com a composição. A segunda parte deste trabalho envolveu a caracterização, dos pós HDDR de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$, que foram analisadas por difração de raios X com fonte síncrotron para a identificação e quantificação de fases cristalinas, e ainda para a determinação do tamanho médio de cristalitos da fase principal. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para revelar a morfologia dos pós HDDR.

STUDY OF THE INFLUENCE OF THE TEMPERATURE IN THE MAGNETIC PROPERTIES AND IN MICROSTRUCTURE IN THE PERMANENT MAGNETS Pr-Fe-B-Nb-Co BASED OBTAINED BY HYDROGEN.

SUELANNY CARVALHO DA SILVA

ABSTRACT

Fine magnetic powders were produced using the hydrogenation disproportionation desorption and recombination (HDDR) process. The first stage in this work involved an investigation of the effect of the Co content and range of desorption/ recombination temperatures between 800 and 900 °C with the purpose of optimizing the HDDR treatment for $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ and $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ ($x = 0, 4, 8, 10, 12, 16$) alloys. The cast alloys were annealed at 1100 °C for 20 hours for homogenization. The processing temperature (desorption/ recombination) affected the microstructure and magnetic properties of the bonded magnets. The alloy with low cobalt content (4 at.%) required the highest reaction temperature (880 °C) to yield anisotropic bonded magnets. The optimum temperature for alloys with 8 at.% Co and 10 at.% Co were 840 °C and 820 °C, respectively. Alloys with high cobalt content (12 at.% and 16 at.%) were processed at 840 °C. The optimum desorption temperature for achieving high anisotropy for $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ and $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ was 820 °C. The best remanence (862mT) was achieved with the $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{B}_6\text{Co}_{12}\text{Nb}_{0,1}$ magnet, processed at 840 °C. Each alloy required an optimum reaction temperature and exhibited a particular microstructure according to the composition. The second stage of the work involved the characterization, for each temperature, of the $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ HDDR powder processed using X-ray diffraction analysis. The samples of the HDDR material were studied by synchrotron radiation powder diffraction using the Rietveld method for cell refinement, phase quantification and crystallite sizes determination. Scanning electron microscopy (SEM) has also been employed to reveal the morphology of the HDDR powder.

Lista de Tabelas

Tabela 01	Composição química das ligas (em estado “bruto de fusão”).....	21
Tabela 02	Propriedades magnéticas dos ímãs HDDR de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ processados entre 800-900 °C (erro $\pm 2\%$).....	46
Tabela 03	Propriedades magnéticas dos ímãs HDDR de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ processados entre 800-900 °C (erro $\pm 2\%$).....	46
Tabela 04	Propriedades magnéticas dos ímãs HDDR de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{Nb}_{0,1}\text{B}_6$ processados entre 800-900 °C (erro $\pm 2\%$).....	46
Tabela 05	Propriedades magnéticas dos ímãs HDDR de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{Co}_8\text{Nb}_{0,1}\text{B}_6$ processados entre 800-900 °C (erro $\pm 2\%$).....	47
Tabela 06	Propriedades magnéticas dos ímãs HDDR de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{Co}_{10}\text{Nb}_{0,1}\text{B}_6$ processados entre 800-900 °C (erro $\pm 2\%$).....	47
Tabela 07	Propriedades magnéticas dos ímãs HDDR de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{Nb}_{0,1}\text{B}_6$ processados entre 800-900 °C (erro $\pm 2\%$).....	47
Tabela 08	Propriedades magnéticas dos ímãs HDDR de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{Nb}_{0,1}\text{B}_6$ processados entre 800-900 °C (erro $\pm 2\%$).....	48
Tabela 09	Temperatura de desproporção das ligas estudadas.....	48
Tabela 10	Composição química das fases determinadas por EDS, sem considerar o teor de Boro, da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$; sem e após o tratamento térmico.....	51
Tabela 11	Composição química das fases determinadas por EDS, sem considerar o teor de Boro, da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, após o tratamento térmico.....	53
Tabela 12	Composição química das fases determinadas por EDS, sem considerar o teor de Boro, da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{B}_6\text{Co}_4\text{Nb}_{0,1}$; após o tratamento térmico.....	54
Tabela 13	Composição química das fases determinadas por EDS, sem considerar o teor de Boro, da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{B}_6\text{Co}_8\text{Nb}_{0,1}$; após o tratamento térmico.....	56
Tabela 14	Composição química das fases determinadas por EDS, sem considerar o teor de Boro, da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{B}_6\text{Co}_{10}\text{Nb}_{0,1}$; após o tratamento térmico.....	57
Tabela 15	Composição química das fases determinadas por EDS, sem considerar o teor de Boro, da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{B}_6\text{Co}_{12}\text{Nb}_{0,1}$; após o tratamento térmico.....	58
Tabela 16	Composição química das fases determinadas por EDS, sem considerar o teor de Boro, da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{B}_6\text{Co}_{16}\text{Nb}_{0,1}$; após o tratamento térmico.....	59
Tabela 17	Resultados obtidos através do método de Rietveld.....	62

Tabela 18	Valores calculados médios de tamanhos de cristalitos dos pós HDDR da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$, da fase matriz, para cada temperatura de dessorção/ recombinação estudada (método de Scherrer).....	62
-----------	--	----

Lista de Ilustrações

Figura 01	Representação esquemática do alinhamento magnético em função da temperatura.....	08
Figura 02	Representação esquemática da orientação do campo magnético de um material ferromagnético.....	09
Figura 03	Representação esquemática da orientação do campo magnético em um material ferrimagnético.....	09
Figura 04	Representação esquemática da orientação do campo magnético em um material antiferromagnético.....	10
Figura 05	Representação esquemática da orientação do campo magnético em um material diamagnético.....	10
Figura 06	Representação esquemática da orientação do campo magnético de um material paramagnético.....	11
Figura 07	Domínios de um material ferromagnético desmagnetizado. Os sinais de pontos e x representam setas saindo e entrando no papel, respectivamente.....	12
Figura 08	Curva de desmagnetização e inscrita no 2ºquadrante do ciclo de histerese para um material permanente.....	13
Figura 09	Estrutura cristalina tetragonal do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Herbst et al., 1984).....	28
Figura 10	Fluxograma do processo HDDR.....	32
Figura 11	Curva de Remanência em função da variação de temperatura: (a) Ligas com baixos teores de cobalto; (b) Ligas com altos teores de cobalto.....	37
Figura 12	Teor de cobalto (%at.) em função da temperatura ótima para obtenção de altos valores de remanência.....	38
Figura 13	Valores de remanência em função do teor de cobalto nos ímãs preparados com as ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9-x}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	39
Figura 14	Curvas de coercividade intrínseca em função da variação de temperatura de dessorção/ recombinação: (a) Ligas com baixos teores de cobalto; (b) Ligas com altos teores de cobalto.....	41
Figura 15	Coercividade em função do teor de cobalto nos ímãs preparados com as ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9-x}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	42
Figura 16	Curvas de coercividade indutiva em função da variação de temperatura de dessorção/recombinação: (a) Ligas com baixos teores de cobalto; (b) Ligas com altos teores de cobalto.....	44

Figura 17	Curvas representativas da variação do produto de energia em função da temperatura de processamento: (a) Ligas com baixos teores de cobalto; (b) Ligas com altos teores de cobalto.....	45
Figura 18	Curvas representativas da variação do fator de quadratura em função da temperatura de processamento: (a) Ligas com baixo teor de cobalto; (b) Ligas com alto teor de cobalto.....	46
Figura 19	Temperatura de desproporção em função da porcentagem de cobalto na liga.....	49
Figura 20	Micrografias da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$, obtidas por MEV com aumento de 500x, onde: a) liga bruta de fusão, b) liga com tratamento térmico de 20 horas a 1100°C . Estão identificadas as fases presentes.....	52
Figura 21	Micrografia obtida por MEV com aumento de 500x da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$. Com tratamento térmico de 20 horas a 1100°C . Estão identificadas as fases presentes.....	54
Figura 22	Micrografia obtida por MEV com aumento de 500x da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{B}_6\text{Co}_4\text{Nb}_{0,1}$. Com tratamento térmico de 20 horas a 1100°C . Estão identificadas as fases presentes.....	55
Figura 23	Micrografia obtida por MEV com aumento de 500x da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{B}_6\text{Co}_8\text{Nb}_{0,1}$. Com tratamento térmico de 20 horas a 1100°C . Estão identificadas as fases presentes.....	56
Figura 24	Micrografia obtida por MEV com aumento de 500x da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{B}_6\text{Co}_{10}\text{Nb}_{0,1}$. Com tratamento térmico de 20 horas a 1100°C . Estão identificadas as fases presentes.....	57
Figura 25	Micrografia obtida por MEV com aumento de 500x da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{B}_6\text{Co}_{12}\text{Nb}_{0,1}$. Com tratamento térmico de 20 horas a 1100°C . Estão identificadas as fases presentes.....	59
Figura 26	Micrografia obtida por MEV com aumento de 500x da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{B}_6\text{Co}_{16}\text{Nb}_{0,1}$. Com tratamento térmico de 20 horas a 1100°C . Estão identificadas as fases presentes.....	60
Figura 27	Difratogramas de raios X medidos com radiação síncrotron com comprimento de onda $\lambda = 2,101469$, para as amostras de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ (obtidos no LNLS).....	61
Figura 28	Gráfico do refinamento de Rietveld para a amostra de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ processada a 900°C . Na figura as marcas “x” em preto são os pontos experimentais, a linha em vermelho é o padrão calculado, a linha em verde é o background calculado e a linha em azul é a diferença entre o padrão medido e o padrão calculado.....	63
Figura 29	Valores médios de tamanhos de cristalitos em função da temperatura de reação da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$	64

Figura 30	Reflexões 410 das amostras, utilizadas para o calculo dos tamanhos de cristalitos. Pode-se observar que o alargamento dos perfis diminui com o aumento da temperatura de tratamento (Pós HDDR de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ processados de 800° até 900°C).....	65
Figura 31.a	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ processada a temperatura de reação de 800 °C. (5000x).....	68
Figura 31.b	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ processada a temperatura de reação de 820 °C. (5000x).....	68
Figura 31.c	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ processada a temperatura de reação de 840 °C. (5000x).....	69
Figura 31.d	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ processada a temperatura de reação de 860 °C. (5000x).....	69
Figura 31.e	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ processada a temperatura de reação de 880 °C. (5000x).....	70
Figura 31.f	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ processada a temperatura de reação de 900 °C. (5000x).....	70
Figura 32.a	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 800 °C. (5000x).....	71
Figura 32.b	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 820 °C. (5000x).....	71
Figura 32.c	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 840 °C. (5000x).....	72
Figura 32.d	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 860 °C. (5000x).....	72
Figura 32.e	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 880 °C. (5000x).....	73
Figura 32.f	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 900 °C. (5000x).....	73
Figura 33.a	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{B}_6\text{Co}_4\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 800 °C. (5000x).....	74
Figura 33.b	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{B}_6\text{Co}_4\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 820 °C. (5000x).....	74
Figura 33.c	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{B}_6\text{Co}_4\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 840 °C. (5000x).....	75
Figura 33.d	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{B}_6\text{Co}_4\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 860 °C. (5000x).....	75
Figura 33.e	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{B}_6\text{Co}_4\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 880 °C. (5000x).....	76

Figura 33.f	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{B}_6\text{Co}_4\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 900 °C. (5000x).....	76
Figura 34.a	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{B}_6\text{Co}_8\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 800 °C. (5000x).....	77
Figura 34.b	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{B}_6\text{Co}_8\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 820 °C. (5000x).....	77
Figura 34.c	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{B}_6\text{Co}_8\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 840 °C. (5000x).....	78
Figura 34.d	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{B}_6\text{Co}_8\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 860 °C. (5000x).....	78
Figura 34.e	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{B}_6\text{Co}_8\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 880 °C. (5000x).....	79
Figura 34.f	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{B}_6\text{Co}_8\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 900 °C. (5000x).....	79
Figura 35.a	Microestruturas de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{B}_6\text{Co}_{10}\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 800 °C. (5000x).....	80
Figura 35.b	Microestruturas de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{B}_6\text{Co}_{10}\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 820 °C. (5000x).....	80
Figura 35.c	Microestruturas de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{B}_6\text{Co}_{10}\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 840 °C. (5000x).....	81
Figura 35.d	Microestruturas de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{B}_6\text{Co}_{10}\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 860 °C. (5000x).....	81
Figura 35.e	Microestruturas de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{B}_6\text{Co}_{10}\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 880 °C. (5000x).....	82
Figura 35.f	Microestruturas de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{B}_6\text{Co}_{10}\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 900 °C. (5000x).....	82
Figura 36.a	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{B}_6\text{Co}_{12}\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 800 °C. (5000x).....	83
Figura 36.b	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{B}_6\text{Co}_{12}\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 820 °C. (5000x).....	83
Figura 36.c	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{B}_6\text{Co}_{12}\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 840 °C. (5000x).....	84
Figura 36.d	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{B}_6\text{Co}_{12}\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 860 °C. (5000x).....	84
Figura 36.e	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{B}_6\text{Co}_{12}\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 880 °C. (5000x).....	85

Figura 36.f	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{B}_6\text{Co}_{12}\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 900 °C. (5000x).....	85
Figura 37.a	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{B}_6\text{Co}_{16}\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 800 °C. (5000x).....	86
Figura 37.b	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{B}_6\text{Co}_{16}\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 820 °C. (5000x).....	86
Figura 37.c	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{B}_6\text{Co}_{16}\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 840 °C. (5000x).....	87
Figura 37.d	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{B}_6\text{Co}_{16}\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 860 °C. (5000x).....	87
Figura 37.e	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{B}_6\text{Co}_{16}\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 880 °C. (5000x).....	88
Figura 37.f	Microestrutura de pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{B}_6\text{Co}_{16}\text{Nb}_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 900 °C. (5000x).....	88

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – *Histórico do Magnetismo*

Os fenômenos magnéticos foram, talvez, os primeiros a despertar a curiosidade da humanidade sobre o interior da matéria. Os mais antigos relatos de experiências com a chamada “força misteriosa” da magnetita (Fe_3O_4), o ímã natural, são atribuídos aos gregos e datam de 800 a.C. A primeira utilização prática do magnetismo foi a bússola, inventada pelos chineses em 200 d.C, baseando-se na propriedade que uma agulha magnetizada tende a se orientar na direção do campo magnético terrestre. A bússola foi empregada em navegação pelos chineses em 900 d.C., mas só foi utilizada no Ocidente a partir do século XV.

No século XIX, com a descoberta da relação do magnetismo com a eletricidade, os fenômenos magnéticos ganharam uma dimensão muito maior através dos trabalhos de Hans Christian Oersted, André Marie Ampère, Michael Faraday e Joseph Henry, além de outros exemplos. No final do século XIX, diversos fenômenos já eram compreendidos e tinham aplicações tecnológicas; motores e geradores elétricos eram as mais importantes.

Com o advento da física quântica o magnetismo em nível microscópico pôde ser compreendido na primeira metade do século passado.

O século XX testemunhou um avanço impressionante no entendimento do magnetismo, e, conseqüentemente, nas suas aplicações, que se multiplicaram e foram aprimoradas.

Em 1921 iniciaram a efetiva fabricação de materiais magnéticos, com os chamados aços magnéticos (liga Aço-Cromo-Cobalto).

As ligas denominadas Alnico foram descobertas em 1930 e são constituídas de alumínio (Al), níquel (Ni) e cobalto (Co) e dotadas de pequenas

quantidades de ferro (Fe), cobre (Cu) e titânio (Ti). Essas ligas permitiram a fabricação de ímãs com produto energético de até 43kJ/m^3 .

As primeiras ligas envolvendo a classe das terras raras foram de samário e cobalto (Sm-Co), que foram desenvolvidas no início da década de 60 e que possibilitou o surgimento, na década seguinte, de ímãs comercialmente disponíveis com produto energético em torno de 150kJ/m^3 . Com o progresso da tecnologia de materiais magnéticos foram estudados, a partir de 1983, os ímãs de neodímio - ferro e boro (Nd-Fe-B), cujo produto energético é de aproximadamente 300kJ/m^3 .

Ultimamente, houve um grande interesse no desenvolvimento de ímãs à base de praseodímio. Atualmente uma das vantagens de se utilizar o praseodímio (Pr) em substituição aos ímãs à base de neodímio é devido ao custo da matéria prima, pois o Pr tem apresentado custo inferior ao Nd. E, além do baixo custo, o Pr possibilita maior controle de tamanho de grão durante e após o tratamento térmico (Faria et al., 1991, 1992, 1999A).

1.2 – Obtenção de ímãs permanentes a partir do processo HDDR

Ímãs Permanentes à base de Terras - Raras (TR) têm sido amplamente estudados nas últimas décadas (Takiishi, 2001). Os processos mais utilizados na produção de ímãs permanentes atualmente são: metalurgia do pó convencional, seguida de sinterização, e solidificação rápida. Outra maneira de produzir ímãs permanentes é na forma polimérica, que é utilizada com a finalidade de diminuir custos na produção. Novas técnicas têm sido desenvolvidas com a finalidade de obter melhores propriedades magnéticas e diminuir os custos de produção.

O processo de hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (HDDR) desenvolvido em 1989 por Takeshita e Nakayama (Takeshita e Nakayama, 1989), é um método muito atrativo na produção de pós magneticamente coercivos.

O desenvolvimento do processo HDDR na fabricação de ímãs permanentes de Terras Raras, consolidados com resina, tem como finalidade o aumento de seu consumo. Esta etapa de consolidação com resina vem sendo utilizada para diminuir custos na produção sem que haja diminuição das propriedades dos ímãs, uma vez que não há necessidade da etapa de sinterização do material. Além da diminuição de custos, este processo possibilita a obtenção de produtos finais com boas propriedades magnéticas (Faria et al., 1999B).

1.3 – Hidrogênio em materiais magneticamente duros

As ligas de Terras Raras/metals de transição, que exibem altas propriedades nos ímãs permanentes, são capazes de absorver quantias significativas de hidrogênio. Isto afeta notadamente as características fundamentais de tais intermetálicos, e pode ser usado como ferramenta para entender melhor as bases das interações magnéticas. Além disso, aspectos estruturais, mecânicos e químicos do processo de hidrogenação melhoram a síntese de pós para as tecnologias de ímã (Fruchart et al., 1997).

Foi observado que a inserção de hidrogênio em materiais magneticamente duros, do tipo Terras Raras, induz mudanças notáveis nas propriedades fundamentais destes materiais (Fruchart et al., 1997).

Sistemas intermetálicos exibem principalmente sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos, atrativo para os átomos de hidrogênio se rodeados por átomos de elementos Terras Raras, que são elementos eletropositivos. Os

hidretos podem ser estáveis ou reversíveis, exibindo ligações médias ou fracas de hidrogênio (Fruchart et al., 1997).

Ligas magneticamente duras do tipo $R_2Fe_{14}B$ (onde R pode ser: Nd, Pr, Dy ou outros metais de Terras Raras) sobre influência de hidrogênio, da pressão e temperatura ficam termodinamicamente instáveis e se decompõem em um hidreto de Terra Rara, Fe- α e Fe_2B . O processo HDDR é baseado em transformações de fases difusivas, induzidas pelo hidrogênio, ou seja, o preenchimento dos sítios intersticiais é uma condição necessária para que ocorram as transformações das fases (Rybalda et al., 2003).

1.4 – Aplicações

Um aspecto realmente importante desta área é a aproximação que existe entre pesquisa básica e pesquisa aplicada. Isto decorre da crescente sofisticação que existe nas aplicações tecnológicas de materiais magnéticos. Esses materiais desempenham um papel de destaque na tecnologia moderna, pois encontram aplicações em um grande número de produtos e processos nos mais variados setores industriais. Estas aplicações vão desde ímãs permanentes que são usados em fechaduras elétricas, motores elétricos, balanças eletrônicas, sensores de posição etc., até componentes sofisticados usados na indústria de computadores e de sistemas de comunicação. Atualmente, a mais importante dessas aplicações está na área de gravação magnética de dados, cujo mercado mundial é estimado em torno de US\$ 100 bilhões/ano e vem se expandindo a uma taxa anual em torno de 17%. No setor eletro-eletrônico os materiais magnéticos só são suplantados em volume de aplicações pelos semicondutores. Contudo, essas duas classes de materiais possuem importância econômica equivalente (Rezende, 1998 – Knobel, 2005).

Muitas das aplicações atuais dos materiais magnéticos resultaram de avanços científicos e tecnológicos obtidos nos últimos 40 anos nas universidades, laboratórios industriais e centros de pesquisa, principalmente dos Estados Unidos, Japão, Europa e da ex-União Soviética (Rezende, 1998)

Para ser um bom ímã o material deve apresentar altos valores de remanência B_r e coercividade intrínseca iH_c , ou seja, um alto valor do produto de energia $(BH)_{máx}$. A evolução desta grandeza, $(BH)_{máx}$, nos materiais magnéticos desenvolvidos durante o século XX foi formidável, o que resultou de atividades combinadas de pesquisas teóricas e experimentais. A descoberta na década de 80 das ligas de Nd-Fe-B resultou em vários trabalhos nas indústrias japonesas e americanas. Nessas ligas, o papel da terra-rara é produzir uma grande anisotropia magnética responsável pelo alto valor de iH_c , enquanto que, a grande magnetização é devida à forte interação ferromagnética entre os íons de Fe (Rezende, 1998).

Os principais desafios da pesquisa em materiais para uso em ímãs permanentes são a compreensão da origem e do papel das interações nos materiais desenvolvidos com bases científicas, suas propriedades térmicas, magnéticas e mecânicas; a síntese de novos materiais com $(BH)_{máx}$ maiores e temperaturas de Curie mais elevadas, melhores propriedades mecânicas, maior resistência à corrosão, maior facilidade de fabricação em massa, e, se possível, baseados em insumos minerais abundantes (Rezende, 1998 – Knobel, 2005).

2 – OBJETIVOS

Neste trabalho foram produzidos e estudados os ímãs permanentes de Pr-Fe-B-Co moldados com parafina. Os experimentos foram realizados a partir das ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{B}_6$ e $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}$ (onde $x= 0, 4, 8, 10, 12, 16$) para determinação da temperatura otimizada de dessorção e recombinação, pois a porcentagem de Cobalto nas ligas tem uma influência significativa na microestrutura e nas propriedades magnéticas dos ímãs HDDR.

Os pós e ligas foram analisados utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os pós HDDR da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{B}_6$ foram analisadas por difração de raios X com fonte síncrotron para a identificação e quantificação de fases cristalinas, e ainda para a determinação do tamanho médio de cristalitos da fase principal.

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – O magnetismo e classificação dos materiais

3.1.1 – Classificação do magnetismo

Os materiais magnéticos podem ser classificados da seguinte maneira: diamagnéticos, paramagnéticos, antiferromagnéticos, ferrimagnéticos e ferromagnéticos. A susceptibilidade magnética (X) é o critério que permite a classificação destes materiais. O seu valor é o quociente entre a intensidade de magnetização (M) e o campo magnético aplicado (H), como mostrado na equação 3.1:

$X = \frac{M}{H}$	(3.1)
-------------------	--------------

Materiais paramagnéticos possuem susceptibilidade positiva enquanto que os diamagnéticos, ao contrário, possuem susceptibilidade negativa. Nessas duas classes de materiais a magnetização (M) varia linearmente com o campo aplicado (H), indicando ser a susceptibilidade magnética, uma constante.

Materiais diamagnéticos exibem susceptibilidade da ordem de -10^{-6} a -10^{-5} . Isto devido ao efeito do campo magnético aplicado sobre a movimentação dos elétrons das camadas internas dos átomos presentes no material. O diamagnetismo ocorre em todas os materiais, mas, em muitos deles esta tendência é freqüentemente cancelada por outros efeitos magnéticos positivos.

Materiais que exibem paramagnetismo possuem susceptibilidade da ordem de 10^{-5} a 10^{-3} , onde os momentos magnéticos da substância apresentam uma orientação aleatória. Quando um campo magnético é aplicado, os momentos não emparelhados tendem a se alinhar em uma direção paralela a este campo.

Materiais antiferromagnéticos exibem uma pequena susceptibilidade positiva de mesma ordem de grandeza que os materiais paramagnéticos.

Materiais ferrimagnéticos apresentam magnetização espontânea em temperatura ambiente. Eles exibem o fenômeno de magnetização de saturação e histerese, o que os torna atraentes para uma aplicação industrial. A magnetização espontânea cessa em temperaturas acima de um ponto crítico, conhecido como temperatura de Curie (T_C) e, a partir daí o comportamento destes materiais torna-se paramagnético.

Materiais ferromagnéticos são caracterizados pelo alinhamento paralelo dos momentos atômicos existentes onde ocorre uma magnetização espontânea mesmo na ausência de um campo aplicado. Este alinhamento pode sofrer uma degeneração pelo efeito da energia térmica gerada pelo decréscimo da magnetização em função do aumento da temperatura. Esta temperatura na qual a magnetização espontânea é reduzida a zero é conhecida como temperatura de Curie (T_C) (Cullity, 1959). A Figura 1 representa que um material ordenado magneticamente, o deixa de ser a uma dada temperatura chamada de temperatura de Curie (T_C). Acima desta temperatura os momentos atômicos se desordenam.

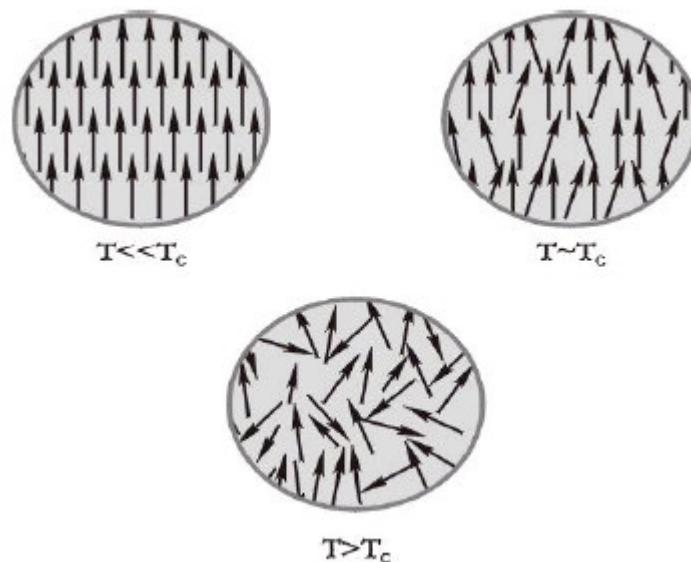


Figura 1 – Representação esquemática do alinhamento magnético em função da temperatura.

Materiais ferromagnéticos: Possuem campos magnéticos de origem atômica que se alinham paralelamente ao campo aplicado externamente, criando um campo magnético total dentro do material muito maior do que o aplicado. Acima de uma temperatura crítica conhecida como temperatura de Curie o material se torna paramagnético. Exemplos são o ferro, o cobalto e o níquel. Na Figura 2 observa-se a representação da orientação do campo magnético de um material ferromagnético.

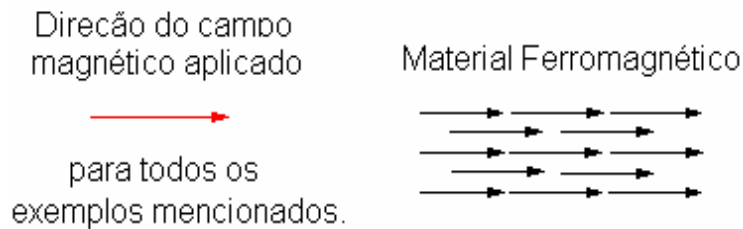


Figura 2 - Representação esquemática da orientação do campo magnético de um material ferromagnético.

Materiais ferrimagnéticos: Possuem campos magnéticos de origem atômica que se alinham tanto paralela quanto antiparalelamente ao campo magnético aplicado externamente. A componente paralela é mais forte do que a componente antiparalela resultando em um campo residual de grandeza substancial. Exemplos são a ferrita e a magnetita (Figura 3).

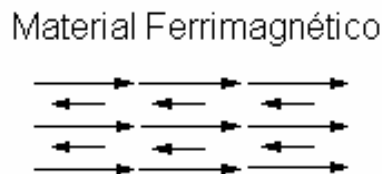


Figura 3 – Representação esquemática da orientação do campo magnético em um material ferrimagnético.

Materiais Antiferromagnéticos: Possuem campos magnéticos de origem atômica que em seu estado natural estão arranjados de forma antiparalela dentro do material em direção oposta ao campo aplicado. Este estado natural dificulta que o material se torne magnetizado na direção do campo aplicado. Acima de uma temperatura crítica denominada temperatura de Neel o material se torna paramagnético (Figura 4). Exemplos são o óxido de manganês e óxido de ferro (FeO).

Material Antiferromagnético

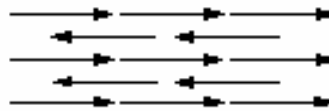


Figura 4 – Representação esquemática da orientação do campo magnético em um material antiferromagnético.

Materiais Diamagnéticos: Estes materiais se tornam fracamente magnetizados em direção oposta àquela do campo magnético aplicado (Figura 5). Exemplos são o cobre e o hélio.

Material Diamagnético

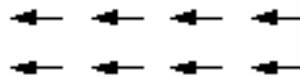


Figura 5 – Representação esquemática da orientação do campo magnético em um material diamagnético.

Materiais Paramagnéticos: Estes materiais possuem elétrons desemparelhados e, na presença de um campo externo, produzirá seu próprio campo magnético, resultante do alinhamento dos dipolos elementares atômicos. A agitação térmica dos átomos se opõe a qualquer tipo de ordem e tenta manter

dipolos atômicos dispostos aleatoriamente. Os efeitos são difíceis de serem medidos exceto em situações de temperaturas extremamente baixas ou campos magnéticos de alta intensidade (Figura 6). Exemplos são o alumínio e o sódio (Jiles, 1993).

Material Paramagnético



Figura 6 – Representação esquemática da orientação do campo magnético de um material paramagnético.

3.1.2 – Domínios magnéticos, curva de magnetização e ciclo de histerese

Os átomos são agrupados em microscópicas regiões magnéticas, chamados domínios. Os átomos em cada domínio são magneticamente polarizados, paralelamente a um eixo do cristal. Os domínios são orientados em todas as direções possíveis paralelas aos eixos no cristal, de modo que tendem a cancelar-se mutuamente, e o magnetismo final é essencialmente zero. Na Figura 7, é mostrada os domínios de um material ferromagnético e a polaridade do material desmagnetizado é representado por setas (Faria e Lima, 2005)

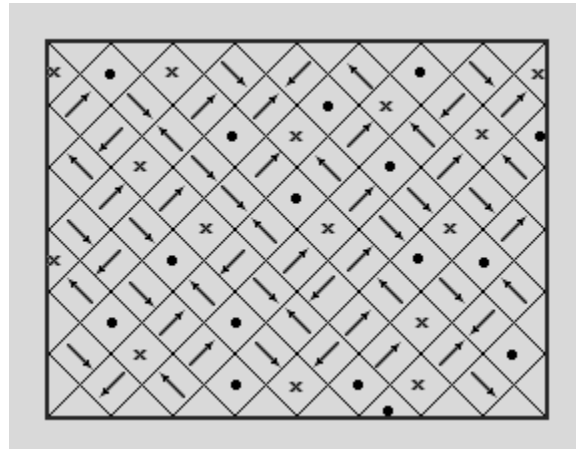


Figura 7 - Domínios de um material ferromagnético desmagnetizado. Os sinais de pontos e x representam setas saindo e entrando no papel, respectivamente.

As curvas de magnetização são representações gráficas do comportamento dos materiais magnéticos onde a indução magnética (B) ou a magnetização (M) são plotadas em função do campo magnetizante ou desmagnetizante (H). A relação que associa estas propriedades é expressa pela equação 3.2:

$B = \mu_0 \cdot (H + M)$	(3.2)
---------------------------	--------------

Onde μ_0 é a permeabilidade no vácuo ($4 \cdot \pi \cdot 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$).

A curva de magnetização dos materiais ferromagnéticos, em contraste aos diamagnéticos e paramagnéticos, não é linear. Para elevados valores do campo magnetizante, a magnetização (M) torna-se constante atingindo um máximo conhecido como magnetização de saturação (M_s).

Se a aplicação de um campo magnetizante de baixa intensidade for suficiente para atingir a saturação do material, ele é denominado magneticamente mole (“soft”). Por outro lado, se houver a necessidade de elevados campos magnetizantes para atingir a saturação, estes são denominados magneticamente

duros (“hard”). Os ímãs permanentes pertencem a este último grupo onde, uma vez saturados, devem resistir à desmagnetização.

A curva de desmagnetização, inscrita no segundo quadrante do ciclo de histerese (Figura 8) desde o ponto de origem até o ponto de saturação é conhecida como curva de desmagnetização e, através dela, informações úteis são obtidas em relação aos mecanismos da coercividade e do grau de alinhamento dos ímãs permanentes.

Materiais que são magneticamente duros, ou seja, materiais de difícil magnetização e desmagnetização, são apropriados para a confecção de ímãs permanentes. Para tais materiais é importante saber qual a capacidade de resistir à aplicação de um campo reverso ou desmagnetizante que irá contribuir como um importante parâmetro para sua avaliação.

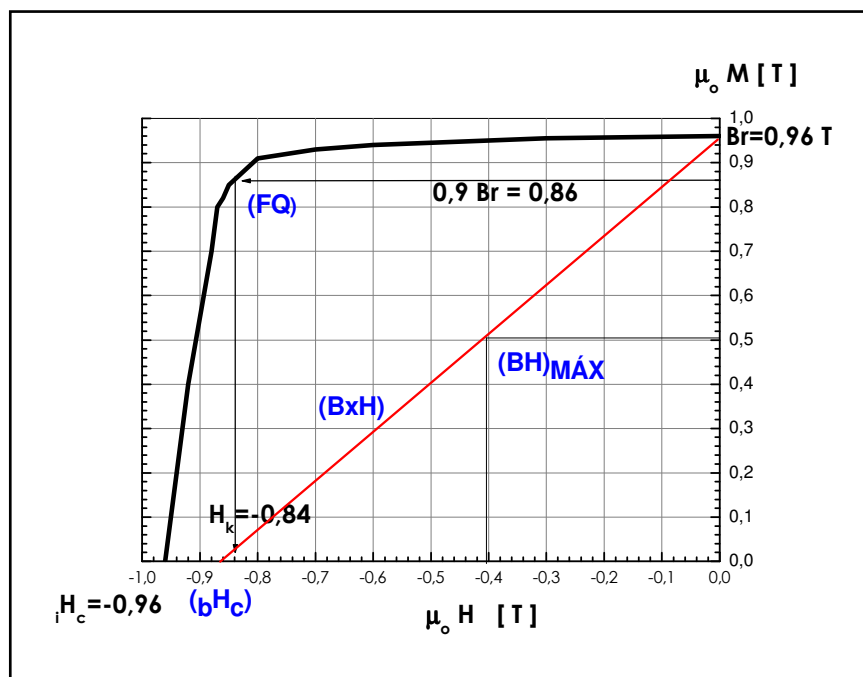


Figura 8 – Curva de desmagnetização e inscrita no 2º quadrante do ciclo de histerese para um material permanente.

Da curva de desmagnetização do ímã é possível determinar algumas propriedades magnéticas tais como: a coercividade indutiva (bH_C), a remanência (B_r) e o produto energético máximo $(BH)_{máx}$. Caso a curva seja a magnetização em relação ao campo magnético aplicado ($\mu_0 \cdot M = B - \mu_0 \cdot H$) é obtida durante a desmagnetização, quando a remanência é nula, a coercividade intrínseca (iH_C).

A remanência magnética (B_r) caracteriza o potencial magnético do ímã, ou seja, a magnetização remanente (ou retida) quando há a eliminação do campo externo aplicado. A remanência depende de uma propriedade intrínseca que é a magnetização de saturação (M_s) bem como da fração volumétrica da fase magnética e do grau de orientação cristalina.

A coercividade caracteriza a capacidade de um material ferromagnético saturado de resistir à sua desmagnetização. Assim, quanto maior o campo coercivo do material, mais atraente ele torna-se para aplicações como ímã permanente. O campo coercivo depende tanto de uma propriedade intrínseca da fase magnética, que é a anisotropia magnetocristalina H_A , quanto de uma extrínseca, que são os parâmetros microestruturais.

O produto da indução magnética pelo campo desmagnetizante em um ímã permanente revela uma energia magnética. Assim, em uma curva indutiva de desmagnetização, multiplicando todos os valores de B por H , verifica-se que existe um valor máximo. Este valor é utilizado como referência da energia do ímã permanente e é conhecido como produto de energia máxima $(BH)_{máx}$.

Outra propriedade obtida no segundo quadrante da curva de desmagnetização intrínseca é o fator de quadratura, que é um indicador da estabilidade de um ímã permanente frente à desmagnetização. Por tratar-se de uma grandeza adimensional, ele é definido como o quociente entre o valor do campo desmagnetizante, responsável pela redução da remanência em 10% (H_k) e a coercividade intrínseca. Para uma curva ideal, esta grandeza deve ser igual a 1. Assim, quanto mais próximo de 1 estiver o valor do fator de quadratura obtido,

maior será a estabilidade do ímã quando este for submetido a um campo desmagnetizante (Faria e Lima, 2005).

3.1.3 – Unidades magnéticas

Os sistemas de unidades de medidas magnéticas são: o c.g.s. (centímetros – grama – segundos /sistema de Gauss) e o S.I. (Sistema Internacional).

Na Tabela I são exibidas as conversões das principais grandezas entre os sistemas de medidas c.g.s. e S.I. (Castro, 2001).

Tabela I – Relações entre as unidades magnéticas.

Grandeza	C.G.S	S.I	Relação c.g.s/S.I
H	Oersted (Oe)	A/m	1 Oe = 79,58A/m
$\mu_0 H$	Oersted (Oe)	Tesla (T)	1 T = 10^4 Oe
B	Gauss (G)	Tesla (T)	1 G = 10^{-4} T
$(BH)_{máx}$	MGOe	KJm^{-3}	1MGOe = 7,958 KJm^{-3}

3.2 – Ímãs de Terras Raras-Ferro-Boro

Ímãs de terras raras (os lantanídeos) têm estado por toda parte desde 1960, mas eles ainda são considerados materiais exóticos por alguns, embora sejam encontrados em significantes depósitos de minério em muitos locais ao redor do mundo e são usados em muitas aplicações comuns.

Materiais magnéticos incluem uma grande variedade de compostos cerâmicos e intermetálicos como: as Ferrites (cerâmicas), Alnico (Fe-Al-Ni-Co), Cunife (Cu-Ni-Fe), ligas Fe-Co com vanádio ou molibdênio e platina-cobalto. As cerâmicas são as mais usadas comercialmente como ímãs permanentes devido ao baixo custo. Entretanto, ímãs de terras raras, têm substituído os ímãs convencionais em várias aplicações por apresentarem melhores propriedades, tanto nos ímãs sinterizados como nos ímãs consolidados com resina.

A família dos ímãs permanentes de terras raras tem evoluído nos últimos 41 anos. Os ímãs permanentes de terras raras ultrapassaram rapidamente os demais ímãs produzidos anteriormente por possuírem melhores valores de produtos de energia e coercividade, sendo essas propriedades de 5 a 10 vezes maiores do que os ímãs de alnico e ferrites (Strnat et al., 1991).

Neodímio é o terceiro mais abundante material da família dos lantanídeos, perdendo para o cério e lantânio. E, ao contrário de seus vizinhos mais abundantes, atualmente, o neodímio possui mais oferta que procura, mantendo baixos custos hoje em dia e num futuro previsível.

A situação com o samário é diferente. O samário é menos abundante que o neodímio num fator de aproximadamente 20:1.

Ímãs permanentes a base de terras raras (TR) têm sido amplamente estudados nos últimos anos. Devido ao alto custo das matérias primas para a produção dos ímãs de Samário-cobalto (desenvolvidos na década de 60), foi necessário o desenvolvimento de novos materiais, principalmente da família TR-Fe (Takiishi, 2001).

Os ímãs permanentes de terras raras são resultados de cerca de 60 anos de estudos de novos elementos com propriedades necessárias para aplicações como ímãs permanentes. Para ser um ímã permanente o material deve ter: uma alta M_s , alta temperatura de Curie (T_c) e um mecanismo suficiente para criar uma alta coercividade intrínseca (iH_c) (Sagawa et al., 1984; Strnat et al., 1991).

Os ímãs permanentes de terras raras são ímãs metálicos. Seus componentes magnéticos são ligas de metais de transição - 3d com elementos do grupo de terras raras. Os elementos terras raras como: Samário (Sm), Lantânio (La), Cério (Ce), Praseodímio (Pr) e Neodímio (Nd) são empregados em ímãs como principais componentes (Strnat et al., 1991).

O ponto de partida para a produção dos ímãs permanentes à base de terras raras é a liga básica na forma de lingotes ou em pó. As ligas são usualmente produzidas pelo processo de fusão por indução dos constituintes metálicos ou pelo processo de co-redução dos óxidos (Ângelo, 2005).

3.3 – Ímãs permanentes de Pr-Fe-B

O diagrama de fases da liga de Pr-Fe-B apresenta similaridades com o diagrama de fases da liga de Nd-Fe-B e as microestruturas obtidas de amostras de Nd-Fe-B e Pr-Fe-B são semelhantes, ambas nas condições de estado bruto de fusão e tratadas termicamente (a 1150 °C). Assim, os princípios gerais que regem a fabricação de ímãs de Nd-Fe-B também podem ser aplicáveis aos ímãs de Pr-Fe-B (Neiva et al., 1995).

Atualmente, uma das vantagens de se utilizar o praseodímio (Pr) na produção de ímãs permanentes é devido ao custo da matéria prima ser inferior ao Nd. No processamento, o Pr apresenta outras vantagens em relação ao Nd, como por exemplo, a taxa de crescimento de grãos é menor e, desta forma, possibilita um maior controle de seu tamanho durante o seu processamento (Takiishi, 2001).

Ligas do tipo Pr-Fe-B são comparáveis em termos de suas propriedades magnéticas intrínsecas e relações das fases com a vantagem de uma baixa temperatura para reorientação dos spins e possivelmente um comportamento de crescimento de grãos diferente. No presente, pós anisotrópicos de Pr-Fe-B têm sido obtidos através de modificações do processo HDDR (Liu et al., 2007).

Foram obtidos valores de coercividade mais elevados nos ímãs de Pr-Fe-B do que para os ímãs de Nd-Fe-B e, este último (ímãs de Nd-Fe-B), pode ter sua coercividade aumentada adicionando uma pequena quantidade de cobre (Chen et al., 1992).

Estudos das ligas de Pr-Fe-B têm gerado grandes interesses nas pesquisas de materiais magnéticos. A principal finalidade é o entendimento do comportamento da coercividade, se tornando possível a obtenção de um método para melhorar as propriedades magnéticas finais dos ímãs produzidos com tais ligas (Barbosa et al. 2004A).

3.4 – Processo H.D.D.R.

O processo de hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (HDDR), consiste em aquecer, sob determinadas condições, ligas magnéticas na presença de gás hidrogênio (H_2).

Na etapa de hidrogenação (temperatura ambiente até $100^\circ C$), a liga magnética absorve hidrogênio e sofre uma expansão da rede cristalina que gera tensões levando a decrepitação da liga. Após esta etapa ocorre a desproporção da fase matriz (aproximadamente $760^\circ C$). Na etapa seguinte, em vácuo, ocorre a dessorção e a recombinação (temperatura de $800-900^\circ C$), onde o hidrogênio é retirado do sistema e o material volta ao seu estado inicial, porém com partículas do tamanho do monodomínio da fase matriz $Pr_2Fe_{14}B$ ($0,3\mu m$).

Os pioneiros no desenvolvimento deste processo foram Takeshita e Nakayama (Takeshita e Nakayama, 1989) que produziram pós, através de tratamento com o hidrogênio a altas temperaturas, utilizando ligas à base de Nd-Fe-B. Observaram que estes pós eram compostos de grãos submicrométricos, magneticamente isotrópicos, que apresentavam alta força coerciva, superior a 796 kA/m, e produto de energia máximo de 95 kJ/m³.

Foi verificado que o processo HDDR também pode produzir fases metaestáveis. Esta vantagem conduziu o desenvolvimento comercial de pós magnéticos anisotrópicos de Nd-Fe-B produzido pelo processo HDDR (Pan et al., 1996).

As principais variáveis que podem afetar o processo HDDR e alterar as propriedades magnéticas do pó resultante são: estado inicial da liga (bruto de fusão ou homogeneizado), que apresenta diferenças no tamanho de grão, distribuição da fase rica em terras-raras, orientação, precipitados de segunda fase e na sua composição, afetam as propriedades magnéticas e, também, a reprodutibilidade do pó recombinado. Outra variável de processamento é a quantidade de material processado e seu efeito será sobre as propriedades magnéticas do pó recombinado, extensão da absorção e emissão do calor envolvido na reação e da extensão da absorção e emissão de hidrogênio (Ragg et al., 1997).

O tempo de permanência do material à temperatura de desproporção afetará as propriedades magnéticas do pó recombinado, a taxa de desproporção e o grau de homogeneização do pó recombinado. O tempo total de tratamento HDDR terá efeitos sobre as propriedades magnéticas do pó recombinado, grau de homogeneização/desproporção e sobre os fatores de custo de produção. A temperatura à qual o sistema é submetido a vácuo terá efeito sobre as propriedades magnéticas do pó recombinado e na distribuição do tamanho de grão do pó recombinado (Ragg et al., 1997).

A absorção e dessorção de H_2 para a liga Pr-Fe-B com adições de Co, Ga e Zr durante o tratamento HDDR foi estudada e observou-se que, na liga sem aditivos, a reação de desproporção ocorreu a $620^\circ C$ e não houve a reação de recombinação para temperaturas abaixo de $1000^\circ C$. Para a liga com adições de Co, a reação de dessorção ocorreu a temperaturas inferiores a $1000^\circ C$, indicando que a temperatura de recombinação diminui com o aumento do teor de Co (Kim e Jeung, 1998).

Adições de Ga reduzem também a temperatura de recombinação, mas não influenciam a etapa de desproporção da liga. Pode-se dizer que a adição de Co e/ou Ga intensifica a reação de recombinação pela diminuição da temperatura nesta etapa do processo. Adições de Co e Ga à mesma liga, diminuíram notavelmente a temperatura de recombinação, mas tornou a reação de desproporção lenta (Kim e Jeung, 1998).

A adição de Dy (1%) à liga resultou em uma grande diminuição das propriedades magnéticas nos ímãs HDDR (Faria et al., 2000).

Adições de Ga reduzem também a temperatura de recombinação, mas não influenciam a etapa de desproporção da liga (Pan et al., 1996).

Adições de nióbio e cobalto em ligas de Pr-Fe-B são necessárias para que se possam alcançar boas propriedades magnéticas gerais (remanência, coercividade intrínseca, coercividade indutiva) (Barbosa et al., 2004B).

Adições de zircônio (Zr) à liga Pr-Fe-Co-B foram estudadas por Faria et al. (1999A), que obtiveram pós e ímãs com elevada anisotropia magnética após tratamento térmico da liga a 1100°C por 20 horas. Valores de remanência maiores que 970 mT (normalizados para 100% da densidade teórica) foram obtidos para temperaturas na faixa de 820 a 880°C para esta liga, indicando maior facilidade na produção destes ímãs em larga escala, quando comparados com a liga com Nd (Faria et al., 2000).

3.5 – Efeito do hidrogênio no processo H.D.D.R.

O hidrogênio está geralmente presente nos metais como resultado de produção, fabricação, e condições de processamento. Algumas vezes é considerado um elemento de ligação. Hidrogênio pode ser prejudicial se armadilhado ao redor de defeitos estruturais e se a concentração local excede um valor crítico (Eliaz et al., 2000).

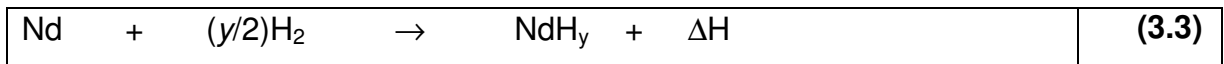
Embora o hidrogênio possa parecer prejudicial levando-se em conta as propriedades mecânicas, em alguns casos pode ser utilizado para aumentar a produção e processamento de materiais. Muitos efeitos benéficos do hidrogênio como na conformabilidade, microestrutura e propriedades dos materiais, são reestruturadas. São dadas ênfases nos processos da indústria metalúrgica como: processamento termo-hidrogenação e formação de ligas refratárias, decrepitação por hidrogênio, amorfização por hidrogenação induzida, refinamento microestrutural, redução de metais, e soldagem (Eliaz et al., 2000).

Uma das grandes contribuições para o desenvolvimento de materiais magnéticos está sendo a aplicação de hidrogênio no processo de obtenção de ímãs permanentes de terras raras.

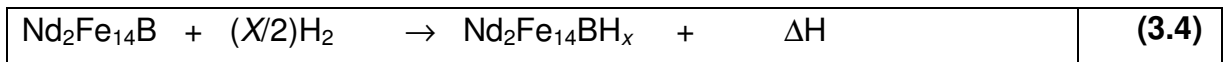
A hidrogenação da liga de Nd-Fe-B em baixas temperaturas e pressões relativamente baixas torna este material quebradiço, resultando em fraturas espontâneas. O material é moído facilmente em pós finos. A absorção do hidrogênio se divide em dois estágios. O primeiro, a fase rica em Nd reage nos contornos de grãos, e segundo, esta reação conduz à hidrogenação da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Variações de volume da fase rica em Nd hidrogenada causam trincas entre os grãos da fase matriz. O hidrogênio é facilmente penetrado através dessas trincas dentro da própria liga, e a hidrogenação da fase matriz é seguida por fraturas transgranulares (Fruchart et al., 2004).

A hidrogenação reduz drasticamente a anisotropia intrínseca da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e assim, diminui substancialmente a coercividade magnética (Fruchart et al., 2004).

YAN et al. (1999) reportaram que, ligas à base de Nd-Fe-B, reagem rapidamente com hidrogênio (processo HD) sendo, inicialmente, pela fase rica em neodímio e, depois, pela fase ϕ (matriz), (reações exotérmicas) representadas pelas equações 3.3 – 3.4:



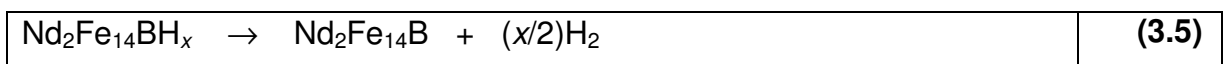
onde y depende da temperatura e pressão: $y \sim 2,7$ para pressão de 1 bar à temperatura ambiente,



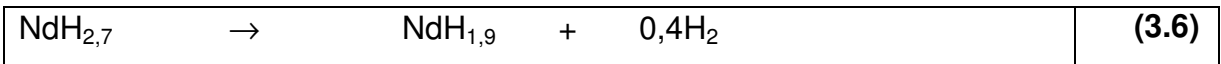
onde x depende da temperatura e pressão: $x \sim 2,9$ para pressão de 1 bar à temperatura ambiente.

Nesta etapa de hidrogenação o material gerado pela absorção intersticial do hidrogênio sofre uma expansão da rede cristalina gerando tensões que levam à decrepitação da liga. Após esta etapa o material HD é moído, alinhado sob campo magnético e sinterizado. Durante o aquecimento ocorre a dessorção do hidrogênio, em três etapas (equações 3.5 a 3.7):

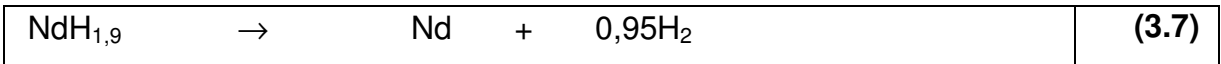
i) dessorção total da fase ϕ , da temperatura ambiente até aproximadamente 300°C:



ii) conversão do trihidreto de Nd ($\text{NdH}_{\sim 2,7}$) para dihidreto de Nd ($\text{NdH}_{\sim 1,9}$) (250 a 400°C):

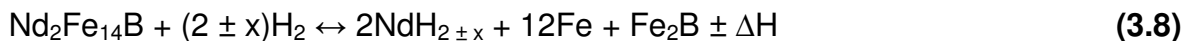


iii) dessorção total do dihidreto de Nd (550 a 650 °C):



O tratamento de materiais por hidrogênio é baseado em peculiaridades específicas do hidrogênio e transformações de fases induzidas pelo hidrogênio. Por exemplo, o processo HDDR é baseado na indução (de hidrogênio) direta e reversa de transformações de fases em materiais magneticamente duros do tipo $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Uma característica destas ligas é o fato que sob hidrogênio elas perdem a estabilidade termodinâmica e em temperaturas elevadas sofrem transformações de fase, isto é, se decompõe em um hidreto de um componente de terra-rara (NdH_x), uma fase- α de Fe, e um boreto de ferro Fe_2B (Rybalka et. Al., 2003).

A evacuação do hidrogênio causa uma transformação de fase inversa com a formação da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ inicial. Este tratamento com hidrogênio resulta em um refinamento significativo da estrutura e aumenta a força coerciva de ligas do tipo $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Do ponto de vista químico, a indução de hidrogênio na re-formação de ligas do tipo $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ é descrita pela reação de estado sólido seguinte (equação 3.8):



Onde ΔH é a reação de entalpia.

A reação exotérmica, no sentido direto, é chamada de desproporção, e a reação endotérmica, no sentido reverso, é chamada de recombinação (Rybalka et. Al., 2003).

Kim e Jeung (1997) estudaram a influência da pressão de hidrogênio sobre a absorção e dessorção de H_2 para ligas Nd-Fe-B, mas com adições de Co e Ga. Observaram que a temperatura de absorção de H_2 pelas fases, rica em Nd e $Nd_2Fe_{14}B$, aumenta quando comparada com a liga sem estes aditivos. Entretanto, a temperatura da reação em que ocorre a recombinação diminui na liga com estes aditivos. A reação de desproporção ocorre lentamente para baixas pressões de H_2 e a temperatura de recombinação diminui quando se baixa a pressão de H_2 . Ímãs com polímeros obtidos com estes pós apresentaram remanência de 1150 mT e coercividade de 955 kA/m.

Bons valores de coercividade têm sido obtidos a partir do bom controle de homogeneidade microestrutural reveladas após a hidrogenação e recombinação (Kim e Jeung, 1997).

A inserção de hidrogênio em materiais magneticamente duros induz notáveis mudanças com tendências comuns como o aumento da temperatura de Curie nos materiais ricos em ferro. Um substancial decréscimo da anisotropia magnetocristalina do elemento terras raras é verificado (Kim e Jeung, 1997).

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

O cobalto é um elemento com baixa taxa de reação. No passado, era considerado um elemento essencial para anisotropia, e pode ser verificado que as experiências foram executadas a pressão atmosférica. Ao aumentar a quantidade de Co, a pressão de hidrogênio também necessita de um aumento para que seja maximizado o valor do produto de energia (Honkura et al., 2005).

Foram estudadas as reações de absorção e dessorção de H_2 para a liga Pr-Fe-B com adições de Co, Ga e Zr, durante o tratamento HDDR. Observaram que na liga sem aditivos a reação de desproporção ocorreu a 620°C e não houve a reação de recombinação para temperaturas abaixo de 1000°C . Para a liga com

adições de Co, a reação de desdessorção ocorreu a temperaturas inferiores a 1000°C, indicando que a temperatura de recombinação diminuiu com o aumento do teor de Co (Kim e Jeung, 1998).

Pode-se dizer que a adição de Co e/ou Ga intensifica a reação de recombinação pela diminuição da temperatura nesta etapa do processo. Adições de Co e Ga à mesma liga, diminuíram notavelmente a temperatura de recombinação. Por sua vez, a adição de Zr não influenciou a reação de recombinação, mas tornou a reação de desproporção lenta (Chen et al., 1992).

Resultados comprovam que adições de cobalto são essenciais para obtenção de alta anisotropia e alto valor de fator de quadratura, que são propriedades magnéticas importantes para melhorar a temperatura de Curie e a coercividade indutiva em ímãs HDDR de Pr-Fe-B (Barbosa et al., 2004A).

Adições de cobalto (Co) e nióbio (Nb) são necessárias para alcançar boas propriedades magnéticas gerais nos ímãs de praseodímio (Pr) obtidos via HDDR (Kim e Jeung, 1997).

3.7 – O Mecanismo de anisotropia

Em paralelo ao desenvolvimento dos ímãs, foi pesquisada a indução de textura e foram propostos vários mecanismos de anisotropia. Na hipótese de regiões não-decompostas de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, o mecanismo de anisotropia é construído com base no fato que a anisotropia aparece no Nd-Fe-B quando há adição de cobalto (Takeshita e Nakayama, 1990). Porém, esta hipótese foi discordada porque foi observada textura também dentro do ternário $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, sem adições de cobalto (Gutefleish et al., 2000).

Honkura et al., (2005) verificaram que o aparecimento de anisotropia ou isotropia é determinado pela taxa da reação entre NdFeB e hidrogênio, que conduziram ao processo de d-HDDR, e propuseram a hipótese de que a fase Fe_2B

seria a responsável pelo mecanismo de anisotropia. Consideraram que a fase Fe_3B era insuficiente como portador de orientação, e como esta fase é metaestável só pode ser usado sob condições específicas (Gutfleish et al., 2005). Porém, a derivada estável da fase Fe_3B é a fase Fe_2B e observou-se o alinhamento da fase Fe_2B durante a etapa de desproporção no tratamento d-HDDR.

No processo d-HDDR há uma mudança estrutural durante o tratamento com hidrogênio nas etapas de hidrogenação e desproporção, formando uma estrutura lamelar rapidamente, e esta muda para uma morfologia esférica com o aumento do tempo de reação. No processo de desorção e recombinação, uma fase do tipo $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ aparece ao redor da fase de hidreto de neodímio no início da etapa e, finalmente, a recristalização para $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ é completada (Honkura et al., 2005).

Nesta hipótese o mecanismo de anisotropia ocorre da seguinte maneira: na desproporção, a fase tetragonal $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ é recristalizada em 3 fases. E, dentre estas três fases, apenas Fe_2B tem uma estrutura cristalina anisotrópica indicando que a fase Fe_2B poderia ser crucial para anisotropia de efeito memória. Depois da decomposição, a fase tetragonal de Fe_2B precipita junto a fase tetragonal $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, e o cristalito de Fe_2B mantêm a orientação cristalina de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ durante a transformação de fase. Subseqüentemente, muitos grãos finos da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ precipitam na recombinação. Honkura et al., (2005) assumiram que o grau de alinhamento, isto é, a flutuação de Fe_2B depende da taxa de reação. Fe_2B memoriza a direção de alinhamento do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ se a taxa de reação entre o hidrogênio e o $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ for baixa, e como resultado, o $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ recombinação será anisotrópico. Fe_2B precipita ao acaso se a reação for mais alta devido a altas pressões parciais de hidrogênio. Neste caso, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ será isotrópico.

3.8 – Microestrutura

Um ímã ideal é constituído por duas fases: a fase ferromagnética (ϕ) e a fase não magnética (rica em Terras Raras) que promove o isolamento dos grãos da fase ϕ pela formação de uma fina camada.

A fase $R_2Fe_{14}B$ formada com $R = Ce, Nd, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho$ e Er apresenta bons valores de produtos de energia apenas para o Pr e Nd . A fase $(Nd,Pr)_2Fe_{14}B$ é a principal responsável pelos altos valores de produtos de energia observados (Herbst et al., 1984).

A Figura 9 ilustra a estrutura cristalina do $Nd_2Fe_{14}B$ obtida a partir da técnica de difração de raios X. Cada célula unitária possui 4 unidades de $Nd_2Fe_{14}B$, totalizando 68 átomos (Herbst et al., 1984).

Ímãs permanentes à base de Terras Raras exibem uma microestrutura complexa que irá influenciar a coercividade e remanência dos ímãs. Estudos metalográficos revelam que as microestruturas dos ímãs de $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ apresentam, pelo menos, três principais fases: a fase tetragonal $Pr_2Fe_{14}B$ (ϕ), a fase rica em boro $Pr_{1+\epsilon}Fe_4B_4$ (η) e a fase rica em praseodímio (Faria e Lima, 2003).

A fase $Pr_2Fe_{14}B$ é a única fase estável ferromagnética sendo responsável pelas propriedades magnéticas apresentadas pelos ímãs. Esta fase tem simetria tetragonal e é denominada como fase ϕ (Faria e Lima, 2003).

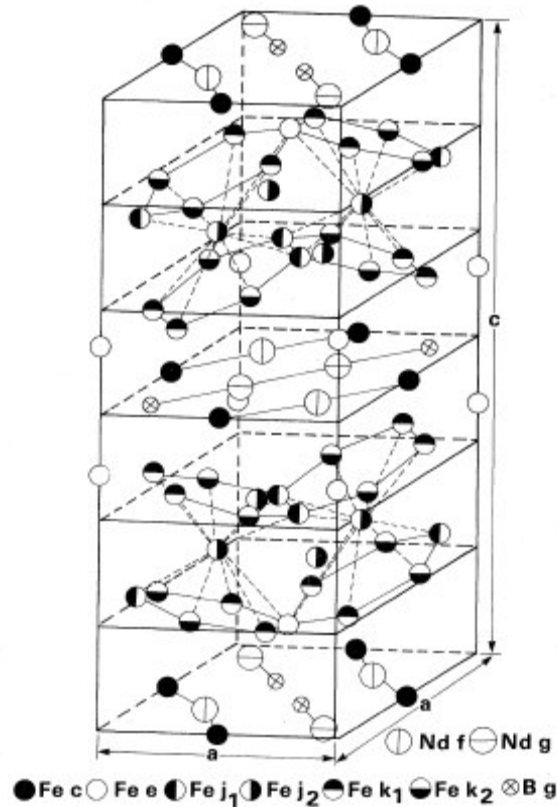


Figura 9 – Estrutura cristalina tetragonal do $Nd_2Fe_{14}B$ (Herbst et al., 1984).

A fase $Pr_{1+\epsilon}Fe_4B_4$, rica em Boro, é paramagnética à temperatura ambiente e está presente na microestrutura dos ímãs. É normalmente denominada como fase η (Faria e Lima, 2003).

A fase rica em praseodímio é uma fase não magnética que está distribuída ao redor dos contornos de grão e esta fase irá promover um isolamento dos grãos da fase matriz (ϕ) contribuindo para o aumento da coercividade (Faria e Lima, 2003).

A microestrutura inicial dos ímãs pode influenciar nas propriedades magnéticas. Sabe-se que as ligas magnéticas no estado bruto de fusão são compostas de regiões com microestruturas diferenciadas das desejadas. Portanto,

deve ser realizado um tratamento térmico do material com a finalidade de diminuir possíveis influências da microestrutura nas propriedades magnéticas (Barbosa et al., 2004B).

Forças coercivas relacionam-se diretamente com a microestrutura e, para que se evite possíveis movimentações das paredes de domínios, é importante o controle do tamanho dos cristalitos primários, partículas livres e composição da fase intergranular rica em praseodímio. Assim, os grãos apresentam-se orientados em uma direção comum e o valor da remanência do ímã será aumentada (Liu et al., 2007).

A remanência, a coercividade intrínseca e também o produto de energia máximo são propriedades que apresentam uma relação com a microestrutura e com os parâmetros microestruturais. A remanência é uma propriedade que depende, basicamente, da fração volumétrica das fases presentes na microestrutura e do grau de alinhamento das fases magnéticas. Os parâmetros microestruturais incluem o tamanho, forma e características das superfícies dos grãos da fase magnética bem como da distribuição dos precipitados. Estes parâmetros estão relacionados com as condições de processamento e contribuem para o comportamento a ser apresentado pelo ímã permanente (Liesert et al., 1997; Chen et al., 1992).

4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 – Tratamento térmico das ligas

As ligas comerciais produzidas por fusão convencional, inicialmente, foram submetidas a um tratamento térmico sob vácuo entre 10^{-4} e 10^{-5} mbar, a 1100°C por 20 horas. A análise química das ligas (brutas de fusão), enviadas pelo fornecedor (de origem inglesa) Less Common Metals, utilizadas neste trabalho pode ser observada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química das ligas (em estado “bruto de fusão”).

Nominal composition (at%)	Composition (wt%)					
	Pr	Fe	Co	B	Nb	Al
Pr₁₄Fe₈₀B₆	30.30	68.62	-	0.99	-	0.09
Pr₁₄Fe_{79,9}B₆Nb_{0,1}	30.11	68.68	-	0.97	0.14	0.10
Pr₁₄Fe_{75,9}B₆Co₄Nb_{0,1}	30.05	65.16	3.58	0.97	0.15	0.09
Pr₁₄Fe_{71,9}B₆Co₈Nb_{0,1}	30.29	61.27	7.15	0.96	0.15	0.09
Pr₁₄Fe_{69,9}B₆Co₁₀Nb_{0,1}	30.47	59.20	9.03	1.02	0.16	0.12
Pr₁₄Fe_{67,9}B₆Co₁₂Nb_{0,1}	30.14	57.80	10.83	0.98	0.15	0.10
Pr₁₄Fe_{63,9}B₆Co₁₆Nb_{0,1}	30.35	54.11	14.34	0.96	0.14	0.10

4.2 – Preparação dos ímãs produzidos via HDDR

Aproximadamente 9,3g da liga, com tamanho de partícula inferior a 5mm, foi envolvido numa tela de aço inox e acondicionada em um cadinho que logo em seguida é colocado numa retorta. O sistema foi submetido a vácuo à aproximadamente 10^{-1} mbar, seguido da adição de Hidrogênio (H_2) com pressão de 930mbar.

Este sistema foi aquecido a uma taxa de 10°C/min até atingir 100°C onde a liga passou pela etapa de hidrogenação (com patamar de 20 minutos). Após a Hidrogenação da liga o sistema foi aquecido a uma taxa de 15°C/min até atingir 770°C (onde ocorre a liberação de hidrogênio) e, em seguida, aquecido até atingir 800-900°C (taxa de 5°C/min), mantendo um patamar de 15 minutos, onde ocorreu a desproporção da liga.

As etapas de dessorção e recombinação foram realizadas logo em seguida, à mesma temperatura e sob vácuo, até atingir 10^{-1} mbar em aproximadamente 6 - 7 min.

Por último, a retorta foi retirada do forno e resfriada rapidamente, utilizando-se uma bobina de cobre refrigerada a água. O pó resultante deste tratamento HDDR foi triturado em um almofariz de ágata obtendo assim, partículas inferiores a 74 μm (<200 mesh). Este pó foi colocado em um tubo cilíndrico de 1cm² e, logo em seguida, as amostras foram submetidas a um campo magnético de 6T (magnetizador LDJ 450 – 20C) para alinhamento das partículas e compactadas em uma prensa isostática a frio numa pressão de 200 MPa.

Após a compactação, as amostras foram moldadas utilizando-se parafina fundida à temperatura aproximada de 80°C em estufa e depois resfriados até a temperatura ambiente.

Todo o processo de obtenção de ímãs permanentes via hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (HDDR) pode ser melhor entendido através da representação esquemática apresentada na Figura 10.

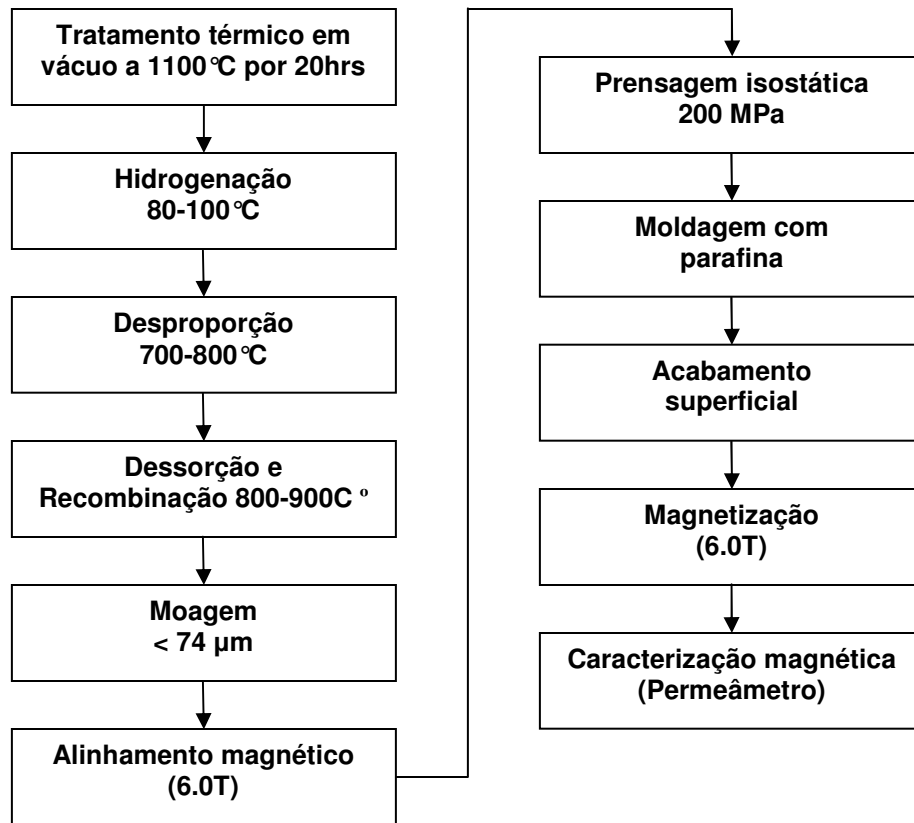


Figura 10 - Fluxograma do processo HDDR

4.3 – Caracterização magnética dos ímãs preparados via HDDR

Na etapa de caracterização magnética inicialmente foram realizadas as medidas de massa seca (M_s), massa úmida (M_u), massa imersa (M_i) e altura média (\bar{h}) dos ímãs. A partir destas medidas, foram calculadas as densidades (Equação 4.1) e as áreas dos ímãs (Equação 4.2).

$$d = \frac{M_s}{(M_u - M_s)} \quad (4.1)$$

$A = \frac{M_s}{(\bar{h} \times d)}$	(4.2)
--------------------------------------	-------

Onde: d é a densidade (g/cm^3) e A é a área (cm^2).

Os ímãs HDDR foram magnetizados (saturados) com campo de 6T (Tesla).

As curvas de desmagnetização, no segundo quadrante, foram obtidas utilizando-se o Permeâmetro LDJ BH 5000 para determinar suas propriedades magnéticas.

4.4 – Caracterização microestrutural das ligas

As ligas, brutas de fusão e homogeneizadas, foram caracterizadas microestruturalmente utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV, Philips XL 30). A preparação das amostras foi realizada através da técnica metalográfica. As composições químicas presentes na liga foram determinadas utilizando a técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), que é caracterizada como sendo uma análise do tipo semi-quantitativa.

4.5 – Caracterização microestrutural dos pós HDDR

Após o processo de obtenção de pós via HDDR, uma pequena parte do material é retirado para que possam ser analisadas, morfologicamente, as partículas, utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV, Philips XL 30).

As medidas de difração foram realizadas na linha de luz de difração de policristais D-10B XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, em

Campinas, São Paulo (Ferreira et al., 2006) O comprimento de onda utilizado foi $\lambda = 2,101469 \text{ \AA}$ e a configuração experimental utilizada foi de varredura $\theta : 2\theta$ por reflexão, com detector de cintilação. Os espectros de difração foram medidos na faixa de 20° a 100° em passos de $0,01^\circ$ e tempos de contagem por passo suficientes para obter uma boa estatística de contagem, levando em conta o decaimento da corrente no anel de armazenamento. As amostras na forma de pó foram mantidas em rotação em torno da normal à sua superfície de modo a minimizar o efeito da orientação das partículas na superfície.

Os difratogramas foram analisados por meio do programa Search-Match para o tratamento dos dados e identificação de fases por meio da comparação com os padrões de difração do banco de dados ICDD-PDF2 (Powder Diffraction File, 2003). A análise de Rietveld (Rietveld, 1969) dos dados de difração foi feita por meio do programa GSAS (Larson e Von Dreele, 2004) operando através da interface EXPGUI (Toby, 2001).

O tamanho médio de cristalitos foi calculado a partir do alargamento de perfis de difração através do método de Scherrer (Cullity, 1959), utilizando uma amostra padrão de alumina (NIST Standard Reference Material) medida nas mesmas condições experimentais das amostras, para a determinação e correção do alargamento instrumental. A largura dos perfis de difração das amostras foi obtida através do ajuste de uma função de Lorentz à reflexão 410 de cada amostra, e à reflexão 113 do padrão, utilizando o programa Origin. A deconvolução (que consiste no processo que usa a chamada Transformada de Fourier Rápida – FFT, numa nova abordagem que permite a correção de imagens adquiridas com detector de raios-x em poucos segundos) do alargamento instrumental dos alargamentos dos perfis das amostras foi feito segundo a Equação 4.3 (Klug e Alexander, 1974):

$\beta = \frac{(B^2 - b^2)^{1/2} + (B - b)}{2}$	(4.3)
---	--------------

Onde: β é o alargamento do perfil de difração da amostra corrigido; B é o alargamento total do perfil de difração da amostra e b é o alargamento do perfil de difração do padrão.

O tamanho médio de cristalitos é obtido através da equação de Scherrer (Equação 4.4):

$T = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$	(4.4)
--	--------------

Onde: T é o tamanho médio dos cristalitos; K = 0,9 é uma constante adimensional; $\lambda = 2,101469 \text{ \AA}$ é o comprimento de onda da radiação; β é o alargamento do perfil de difração da amostra corrigido e θ é o ângulo de Bragg.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – Efeito da temperatura de dessorção e recombinação nas propriedades magnéticas nos ímãs de Pr-Fe-Co-B-Nb obtidos via HDDR:

Nas Figuras 11 (a) e (b) estão apresentados os valores da remanência dos ímãs obtidos via HDDR (produzidos com as ligas magnéticas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9-x}\text{B}_6\text{Co}_x\text{Nb}_{0,1}$ onde $x= 0, 4, 8, 10, 12$ ou 16) em função da variação da temperatura de dessorção/recombinação (reação). Pode ser verificado que para cada liga estudada, existe uma temperatura de reação ideal, na qual são observados os melhores valores de remanência. Ímãs HDDR obtidos por meio da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ foram estudados para comparação (Liga Padrão).

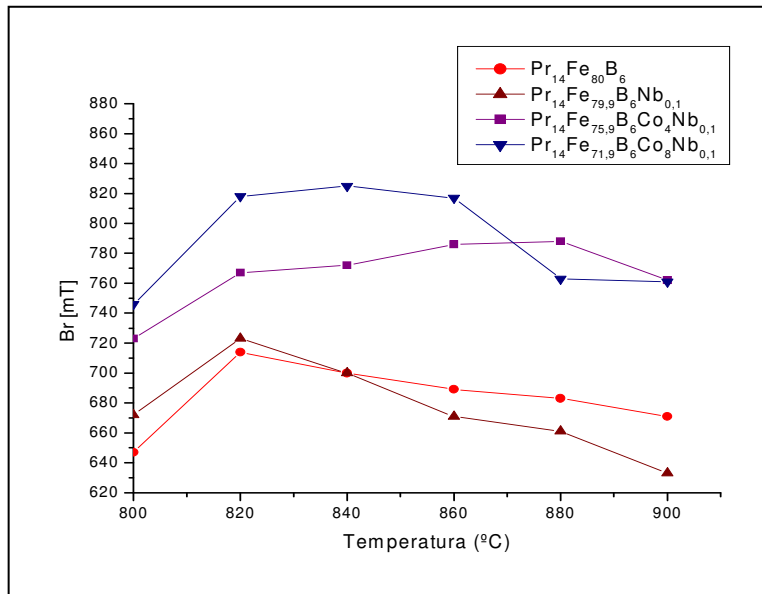
Os melhores valores de remanência (Br) foram obtidos com os ímãs feitos a partir das ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{B}_6\text{Co}_{12}\text{Nb}_{0,1}$ e $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{B}_6\text{Co}_{16}\text{Nb}_{0,1}$ (Br = 862 mT e 861 mT, respectivamente), ambos processados a temperatura de dessorção/recombinação de 840 °C.

O ímã com 10% at de cobalto apresentou um bom valor de remanência (828 mT) na temperatura de reação de 820 °C.

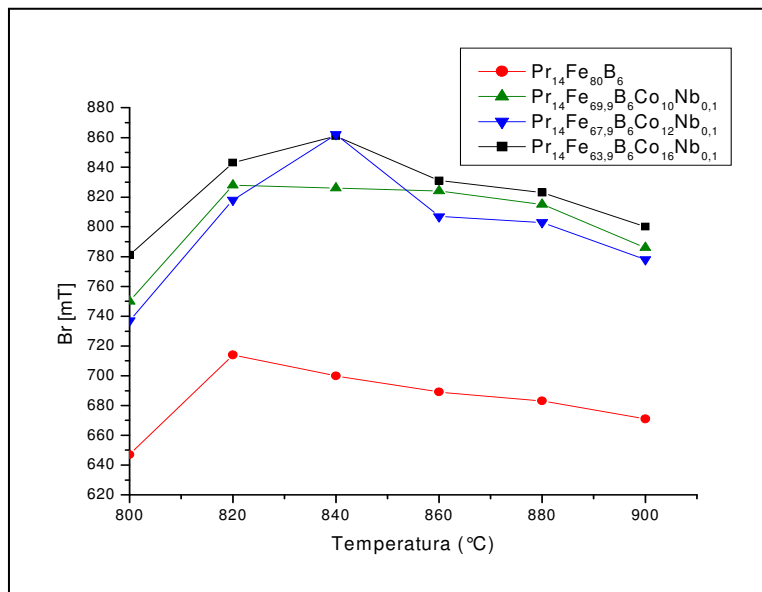
Diminuindo o teor de cobalto da liga (8%at de Co), ocorreu também, o decréscimo do valor de Br. O melhor resultado de remanência (825mT) para este ímã ocorreu quando a temperatura de reação em estudo foi de 840 °C.

Com baixo teor de cobalto (4%at Co) obteve-se um valor de remanência razoável (788 mT) processado à temperatura de 880 °C.

Nas ligas sem cobalto, $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ e $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, foram obtidos baixos valores de remanência (714 mT e 723 mT, respectivamente). A temperatura de reação ideal para essas ligas sem cobalto foi de 820 °C.



(a)



(b)

Figura 11 – Curva de Remanência em função da variação de temperatura: (a) Ligas com baixos teores de cobalto; (b) Ligas com altos teores de cobalto.

De acordo com os resultados de remanência obtidos, a Figura 12 representa a curva indicando a temperatura ótima de reação de cada liga estudada em função do teor de cobalto para obtenção de altos valores de remanência, as ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ e $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ foram inseridas no gráfico para 0%at de cobalto, uma vez que para ambas a melhor temperatura de reação foi a mesma (820 °C).

Como pode ser verificada, a melhor temperatura de dessorção/recombinação variou consideravelmente com o teor de cobalto nas ligas. Claramente, cada liga possui uma temperatura de dessorção/recombinação ideal para ímãs com excelentes propriedades magnéticas.

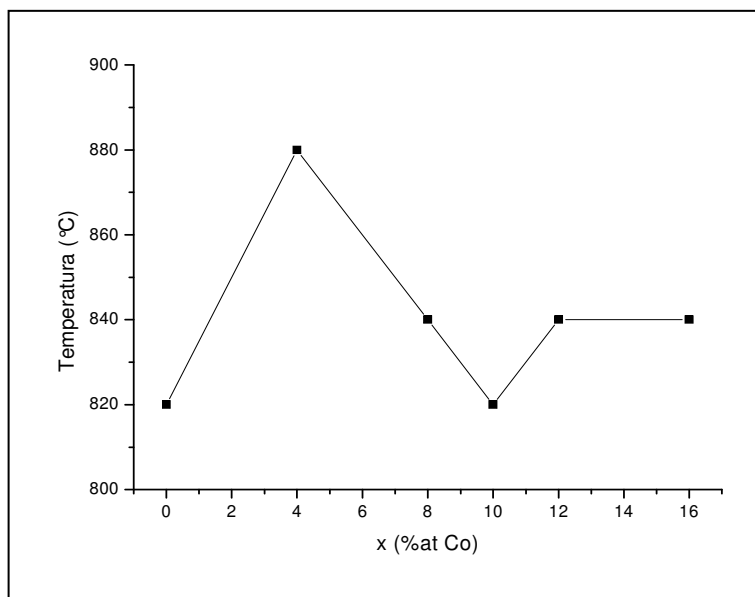


Figura 12 – Teor de cobalto (%at.) em função da temperatura ótima para obtenção de altos valores de remanência.

A variação da remanência dos ímãs HDDR produzidos com as ligas homogeneizadas em função do teor de cobalto estão apresentados na Figura 13. Aumentando o teor de cobalto nos ímãs, verifica-se o aumento do valor da remanência nas ligas com até 12%at de cobalto. Os valores de remanência foram praticamente constantes para as ligas com 12% at e 16% at de cobalto.

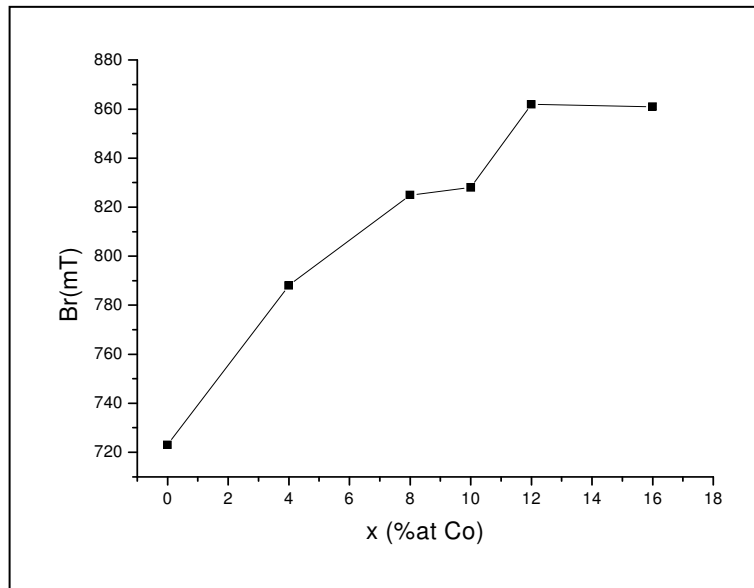
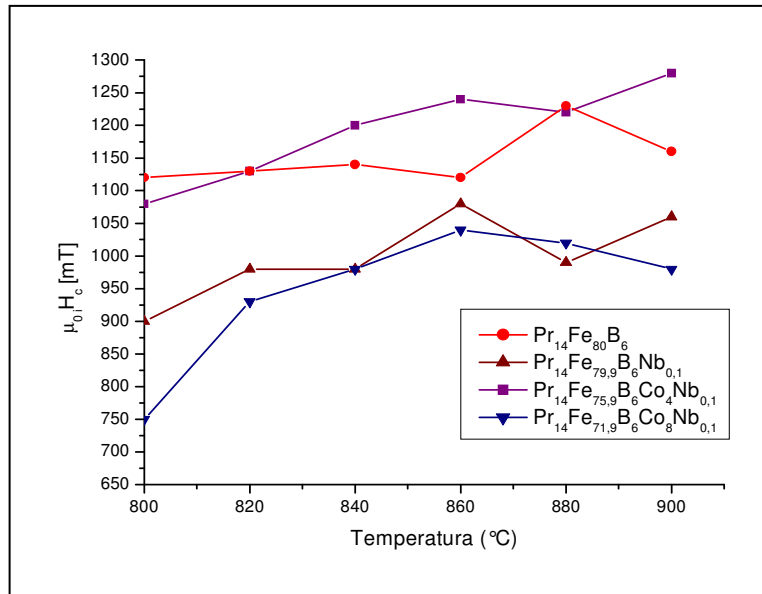


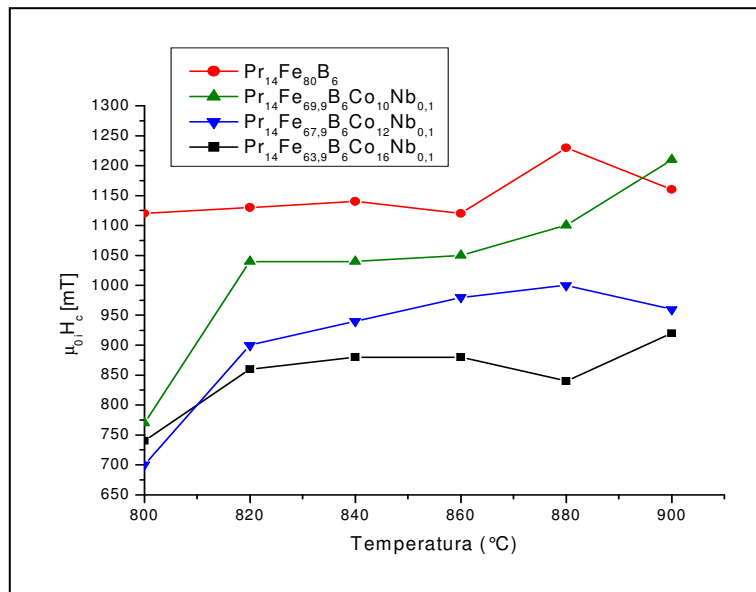
Figura 13 – Valores de remanência em função do teor de cobalto nos ímãs preparados com as ligas $Pr_{14}Fe_{79,9-x}Co_xB_6Nb_{0,1}$.

As variações de coercividade intrínseca (iH_c) dos ímãs HDDR em função das temperaturas de processamento são apresentadas na Figura 14 (a) e (b). O ímã obtido via HDDR contendo 4% at de cobalto ($Pr_{14}Fe_{75,9}B_6Co_4Nb_{0,1}$), processado a 900°C, exibiu a melhor coercividade intrínseca (1280 kA/m). Esta propriedade magnética decresceu independente da temperatura de dessorção/recombinação para os ímãs com alto teor de cobalto. As temperaturas ótimas para obtenção de bons valores de coercividade para as ligas $Pr_{14}Fe_{80}B_6$ e $Pr_{14}Fe_{79,9}B_6Nb_{0,1}$ foram 880°C e 860°C, respectivamente.

A coercividade intrínseca nos ímãs HDDR preparados com ligas homogeneizadas em função do teor de cobalto está representada na Figura 15.



(a)



(b)

Figura 14 – Curvas de coercividade intrínseca em função da variação de temperatura de dessorção/ recombinação: (a) Ligas com baixos teores de cobalto; (b) Ligas com altos teores de cobalto.

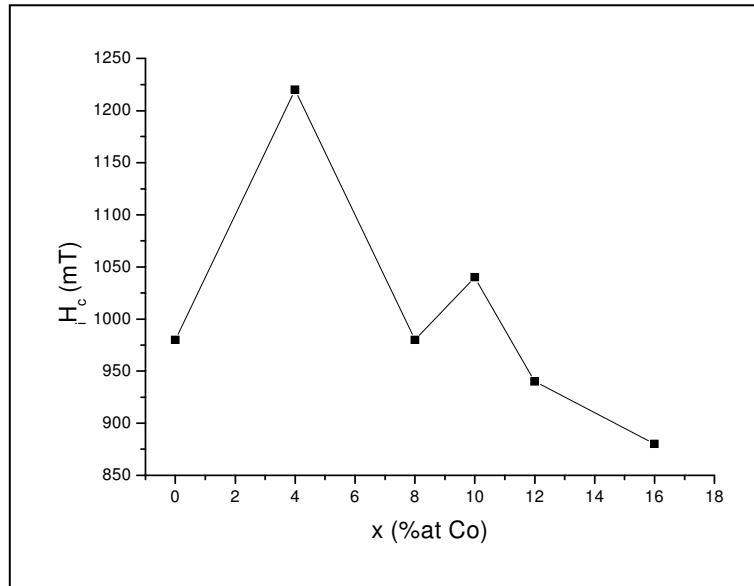


Figura 15 – Coercividade em função do teor de cobalto nos ímãs preparados com as ligas $Pr_{14}Fe_{79,9-x}Co_xB_6Nb_{0,1}$.

Mottram et al. (2000) verificaram que adições de quantidades extras de cobalto na liga $Nd_{16}Fe_{76}B_8$, substituí os átomos de Fe, resultando então em uma redução da proporção de Nd, que pelo menos em parte, contribuiu na perda de coercividade. A coercividade chega a ser reduzida em até 60% na liga com adição de 10% de cobalto.

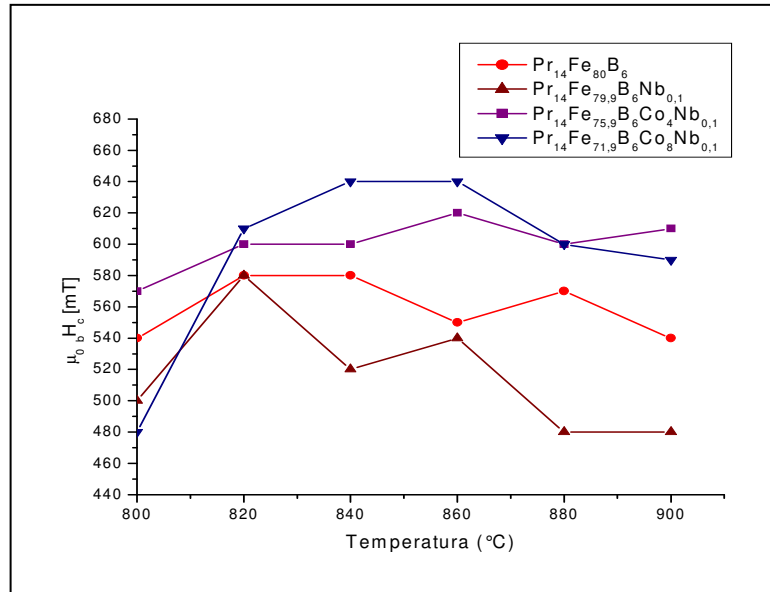
Na Figura 16 (a) e (b) são apresentadas as variações dos valores de coercividade indutiva em função da variação de temperatura de reação. A melhor coercividade indutiva foi obtida para o ímã produzido via HDDR, a partir da liga $Pr_{14}Fe_{67,9}B_6Co_{12}Nb_{0,1}$ (670 kA/m) processado a 900 °C.

O produto de energia ($BH_{máx}$) dos ímãs HDDR em função da temperatura de dessorção/ recombinação pode ser observado na Figura 17 (a) e (b). O maior valor de produto de energia obtido foi de 165,6 kJ/m³, para o ímã obtido a partir da liga com 12 %at. de cobalto, processado a temperatura de 840 °C.

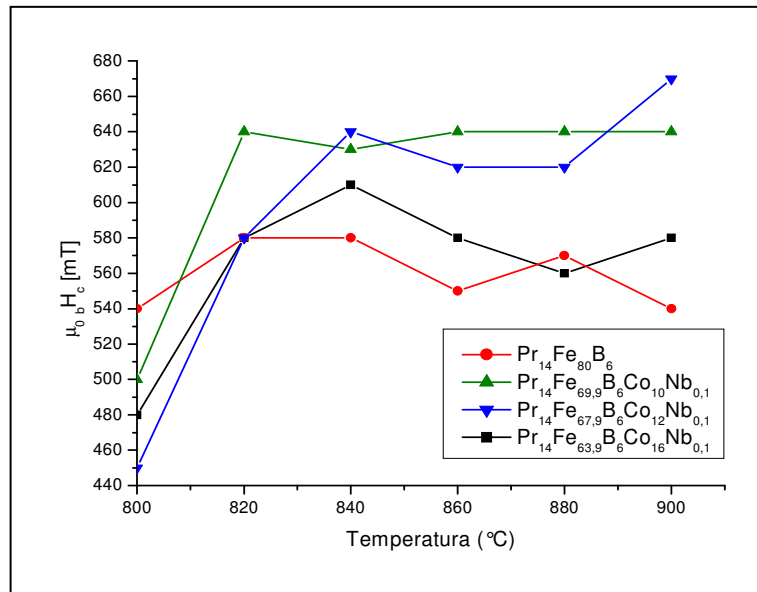
Foram obtidos bons valores de fator de quadratura (FQ) para os ímãs obtidos a partir das ligas com 4 %at de cobalto (0,48), 8 %at de cobalto (0,49) e

12 %at de cobalto (0,49). Esses valores de fator de quadratura são considerados razoáveis para ímãs HDDR, e apresentaram proximidades aos resultados da literatura, que menciona a liga com 8% de cobalto um fator de quadratura de 0,50 (Faria et al., 2000; Barbosa, 2005) A Figura 18 (a) e (b) representa as curvas das variações do fator de quadratura em função da temperatura de dessorção/recombinação.

Um resumo das propriedades magnéticas dos ímãs HDDR produzidos em diferentes temperaturas de dessorção/recombinação (800 – 900°C) são observadas nas Tabelas 2 – 8.

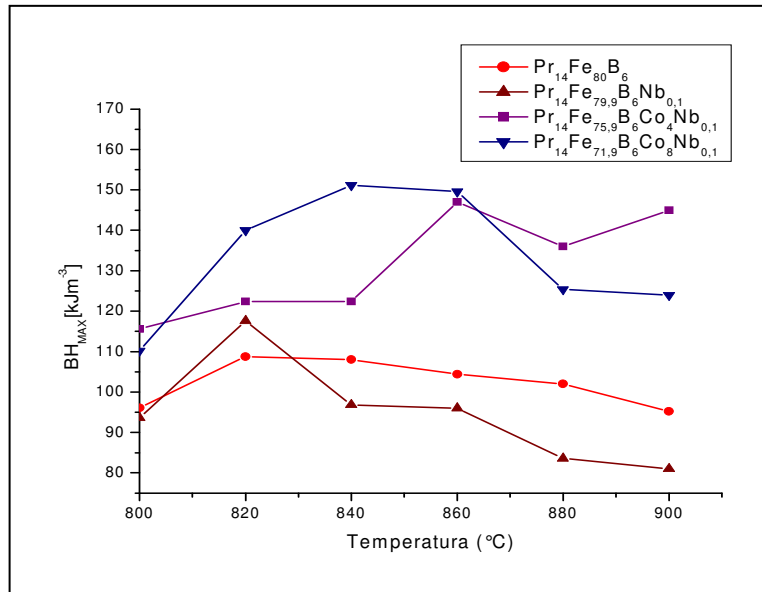


(a)

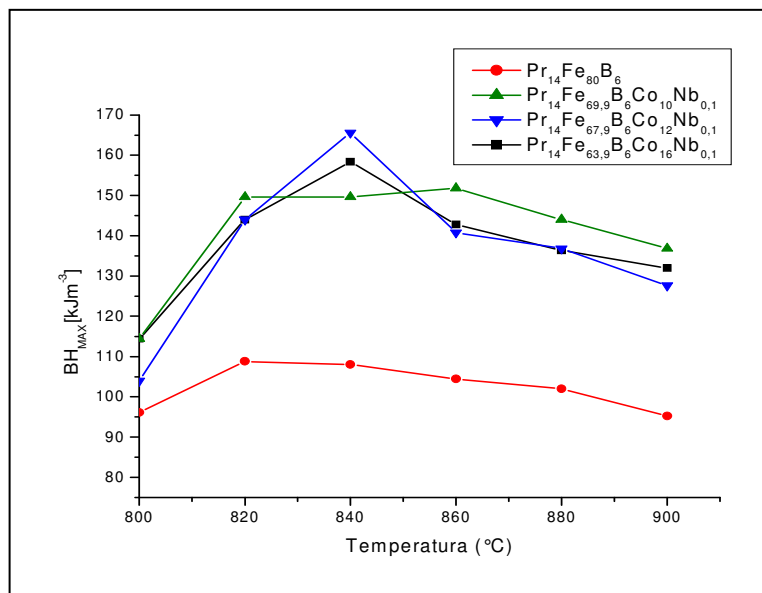


(b)

Figura 16 – Curvas de coercividade indutiva em função da variação de temperatura de desorção/recombinação: (a) Ligas com baixos teores de cobalto; (b) Ligas com altos teores de cobalto.

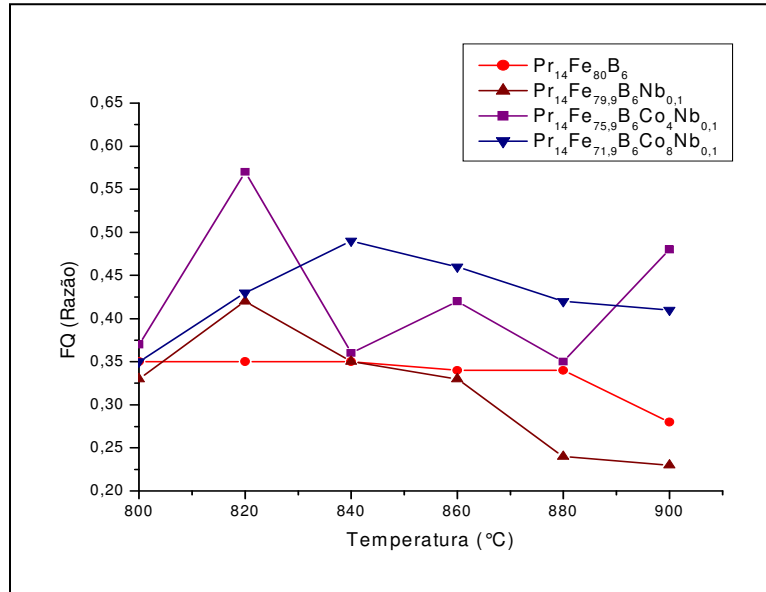


(a)

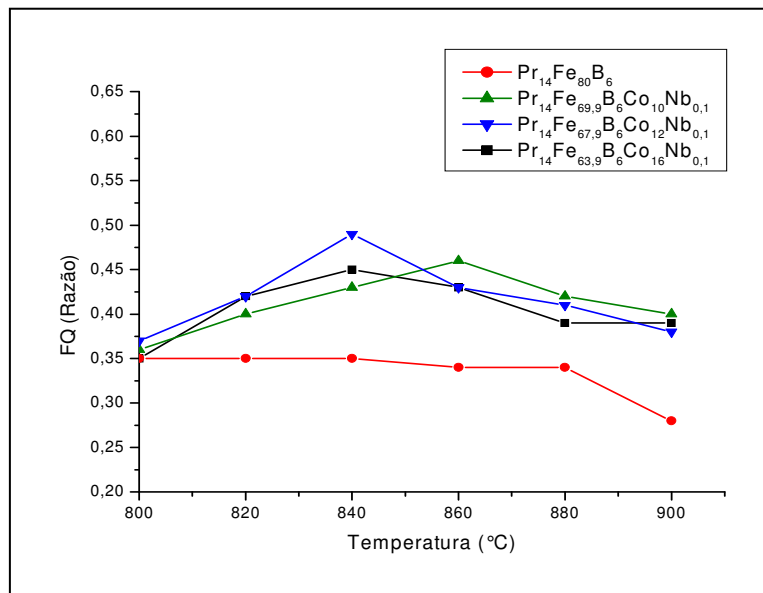


(b)

Figura 17 – Curvas representativas da variação do produto de energia em função da temperatura de processamento: (a) Ligas com baixos teores de cobalto; (b) Ligas com altos teores de cobalto.



(a)



(b)

Figura 18 – Curvas representativas da variação do fator de quadratura em função da temperatura de processamento: (a) Ligas com baixo teor de cobalto; (b) Ligas com alto teor de cobalto.

Tabela 2 – Propriedades magnéticas dos ímãs HDDR de $Pr_{14}Fe_{80}B_6$ processados entre 800-900 °C (erro $\pm 2\%$).

$Pr_{14}Fe_{80}B_6$	Temperatura [°C]					
	800	820	840	860	880	900
B_r [mT]	625	714	700	689	683	671
$\mu_{0i}H_c$ [mT]	1060	1130	1140	1120	1230	1160
$\mu_{0b}H_c$ [mT]	510	580	580	550	570	540
(BH)max [kJm^{-3}]	84,1	108,8	108,0	104,4	102,0	95,2
FQ [razão]	0,35	0,35	0,35	0,34	0,34	0,28

Tabela 3 – Propriedades magnéticas dos ímãs HDDR de $Pr_{14}Fe_{79,9}B_6Nb_{0,1}$ processados entre 800-900 °C (erro $\pm 2\%$).

$Pr_{14}Fe_{79,9}B_6Nb_{0,1}$	Temperatura [°C]					
	800	820	840	860	880	900
B_r [mT]	672	723	700	671	661	633
$\mu_{0i}H_c$ [mT]	900	980	980	1080	990	1060
$\mu_{0b}H_c$ [mT]	500	580	520	540	480	480
(BH)max [kJm^{-3}]	93,6	117,6	96,8	96,0	83,6	81
FQ [razão]	0,33	0,42	0,35	0,33	0,24	0,23

Tabela 4 – Propriedades magnéticas dos ímãs HDDR de $Pr_{14}Fe_{75,9}Co_4Nb_{0,1}B_6$ processados entre 800-900 °C (erro $\pm 2\%$).

$Pr_{14}Fe_{75,9}Co_4Nb_{0,1}B_6$	Temperatura [°C]					
	800	820	840	860	880	900
B_r [mT]	723	767	772	786	788	762
$\mu_{0i}H_c$ [mT]	1080	1130	1200	1240	1220	1280
$\mu_{0b}H_c$ [mT]	570	600	600	620	600	610
(BH)max [kJm^{-3}]	115,6	122,4	122,4	147,0	136,0	145,0
FQ [razão]	0,37	0,57	0,36	0,42	0,35	0,48

Tabela 5 – Propriedades magnéticas dos ímãs HDDR de $Pr_{14}Fe_{71,9}Co_8Nb_{0,1}B_6$ processados entre 800-900 °C (erro $\pm 2\%$).

$Pr_{14}Fe_{71,9}B_6Co_8Nb_{0,1}$	Temperatura [°C]					
	800	820	840	860	880	900
B_r [mT]	746	818	825	817	763	761
$\mu_{0i}H_c$ [mT]	750	930	980	1040	1020	980
$\mu_{0b}H_c$ [mT]	480	610	640	640	600	590
(BH)max [kJm^{-3}]	110,2	140,0	151,2	149,6	125,4	124,0
FQ [razão]	0,35	0,43	0,49	0,46	0,42	0,41

Tabela 6 – Propriedades magnéticas dos ímãs HDDR de $Pr_{14}Fe_{69,9}Co_{10}Nb_{0,1}B_6$ processados entre 800-900 °C (erro $\pm 2\%$).

$Pr_{14}Fe_{69,9}B_6Co_{10}Nb_{0,1}$	Temperatura [°C]					
	800	820	840	860	880	900
B_r [mT]	750	828	826	824	815	786
$\mu_{0i}H_c$ [mT]	770	1040	1040	1050	1100	1210
$\mu_{0b}H_c$ [mT]	500	640	640	640	640	640
(BH)max [kJm^{-3}]	114,4	149,6	149,6	151,8	144,0	136,8
FQ [razão]	0,36	0,40	0,43	0,46	0,42	0,40

Tabela 7 – Propriedades magnéticas dos ímãs HDDR de $Pr_{14}Fe_{67,9}Co_{12}Nb_{0,1}B_6$ processados entre 800-900 °C (erro $\pm 2\%$).

$Pr_{14}Fe_{67,9}B_6Co_{12}Nb_{0,1}$	Temperatura [°C]					
	800	820	840	860	880	900
B_r [mT]	737	818	862	807	803	778
$\mu_{0i}H_c$ [mT]	700	900	940	980	1000	960
$\mu_{0b}H_c$ [mT]	450	580	640	620	620	670
(BH)max [kJm^{-3}]	104,0	144,0	165,6	140,8	136,8	127,6
FQ [razão]	0,37	0,42	0,49	0,43	0,41	0,38

Tabela 8 – Propriedades magnéticas dos ímãs HDDR de $Pr_{14}Fe_{63,9}Co_{16}Nb_{0,1}B_6$ processados entre 800-900 °C (erro $\pm 2\%$).

$Pr_{14}Fe_{63,9}B_6Co_{16}Nb_{0,1}$	Temperatura [°C]					
	800	820	840	860	880	900
B_r [mT]	781	843	861	831	823	800
$\mu_0 iH_c$ [mT]	740	860	880	880	840	920
$\mu_0 bH_c$ [mT]	480	580	610	580	560	580
(BH)max [kJm^{-3}]	114,4	144,0	158,4	142,8	136,4	132,0
FQ [razão]	0,35	0,42	0,45	0,43	0,39	0,39

5.2 – Efeito da temperatura de desproporção em função da quantidade de Co nos ímãs de Pr-Fe-Co-B-Nb obtidos via HDDR:

Na Tabela 9 são apresentadas as temperaturas nas quais ocorreram a reação de desproporção para cada liga estudada. Observa-se que na liga Padrão ($Pr_{14}Fe_{80}B_6$) a temperatura de desproporção foi 20 °C menor do que a temperatura das ligas com 4% e 8%at. de cobalto, que é um valor significativo tratando-se desse estudo.

Tabela 9 – Temperatura de desproporção das ligas estudadas.

	Temperatura de desproporção (°C)						
	$Pr_{14}Fe_{80}$	$Pr_{14}Fe_{79,9}B_6$	4%at.	8%at.	10%at.	12%at.	16%at.
	B_6	$Nb_{0,1}$	Co	Co	Co	Co	Co
Média (°C)	667	680	687	681	684	686	687

O gráfico que representa a temperatura de desproporção dos pós HDDR obtido a partir de cada liga pode ser verificado na Figura 19. Com a adição de 0,1%at. de nióbio na liga há um aumento na temperatura de desproporção em relação à liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$. A liga que contém 4%at. de cobalto apresentou um aumento de 7°C em relação à liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, no entanto o pó HDDR obtido a partir da liga com adição de 8 %at. de Co apresentou uma queda na temperatura de desproporção. Com o acréscimo da porcentagem de cobalto houve um aumento gradativo da temperatura da reação de desproporção. Provavelmente, a temperatura de desproporção está influenciando a temperatura de recombinação para obtenção de melhores valores de remanência para cada liga, como mostrado na Figura 12.

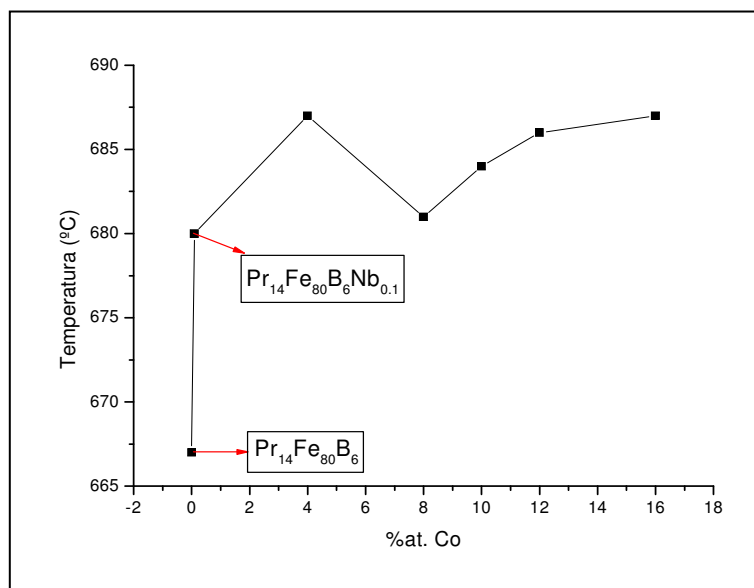


Figura 19 – Temperatura de desproporção em função da porcentagem de cobalto na liga.

5.3 – Caracterização microestrutural das ligas de Pr-Fe-Co-B-Nb

As Figuras 20 (a) e 20 (b) mostram as micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) através do método de elétrons retro-espalhados da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ apresentada no estado bruto de fusão e após tratamento térmico. Nas Figuras 21 a 26 estão apresentadas as micrografias das ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{B}_6\text{Co}_4\text{Nb}_{0,1}$, $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{B}_6\text{Co}_8\text{Nb}_{0,1}$, $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{B}_6\text{Co}_{10}\text{Nb}_{0,1}$, $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{B}_6\text{Co}_{12}\text{Nb}_{0,1}$ e $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{B}_6\text{Co}_{16}\text{Nb}_{0,1}$ homogeneizadas (após tratamento térmico de 20 horas a 1100°C), respectivamente. As demais micrografias das ligas sem tratamentos térmicos foram apresentadas em trabalhos anteriores (Barbosa, 2005).

As ligas no estado bruto de fusão apresentam grande quantidade da fase Fe- α (região escura). Após a realização do tratamento térmico essa fase rica em ferro-livre (Fe- α) foi totalmente eliminada, o que comprova a efetividade no processo de homogeneização. Após o tratamento térmico ocorre um aumento no tamanho dos grãos.

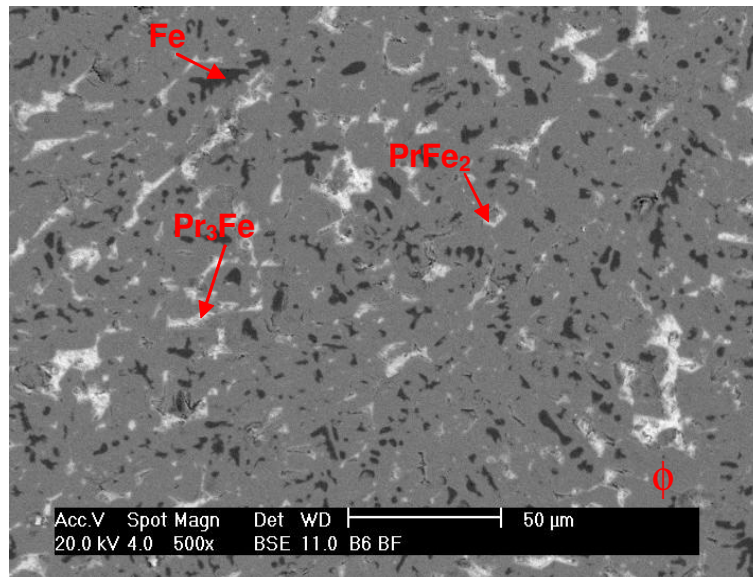
Na Tabela - 10 podem ser verificadas as composições químicas das fases presentes na liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$, que foi utilizada para obtenção dos pós e ímãs HDDR, determinadas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), sem e após tratamento térmico.

Tabela 10 – Composição química das fases determinadas por EDS, sem considerar o teor de Boro, da liga de $Pr_{14}Fe_{80}B_6$; sem e após o tratamento térmico.

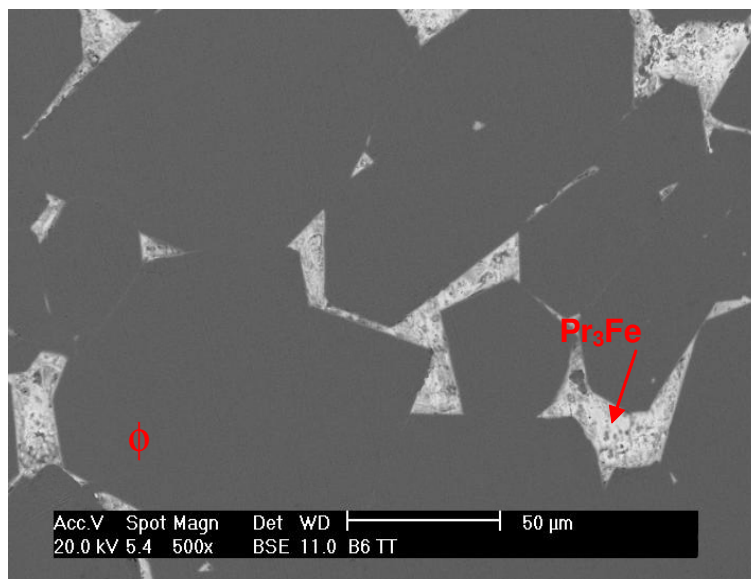
Condições da liga	Fases	Pr (% at.)	Fe (% at.)	Co (% at.)	Pr : (Fe) (razão)
sem tratamento térmico	(ϕ) $Pr_2Fe_{14}B$	14,20	85,80	-	2 : (12,09)
	$PrFe_2$	34,00	66,00	-	1 : (1,95)
	Pr_3Fe	72,34	27,66	-	3 : (1,15)
	Fe	8,81	91,19	-	1: (10,35)
após tratamento térmico	(ϕ) $Pr_2Fe_{14}B$	13,40	86,60	-	2 : (13,00)
	$PrFe_2$	-	-	-	-
	Pr_3Fe	72,52	27,48	-	3 : (1,14)

Pode-se observar que na Figura 20 (a), a liga sem tratamento térmico apresentou as fases: ϕ , que é a matriz $Pr_2Fe_{14}B$, uma fase dendrítica escura de Fe- α que está dentro da fase matriz e duas fases intergranulares, cinza, $PrFe_2$ que é a fase de Laves e a branca Pr_3Fe , rica em Praseodímio.

Para a liga após o tratamento térmico (homogeneizadas), mostrada na Figura 20 (b), apresentou duas fases: ϕ (matriz) e branca Pr_3Fe ; indicando que toda a fase escura constituída por Fe- α foi eliminada durante o tratamento térmico.



(a)



(b)

Figura 20 – Micrografias da liga $Pr_{14}Fe_{80}B_6$, obtidas por MEV com aumento de 500x, onde: a) liga bruta de fusão, b) liga com tratamento térmico de 20 horas a $1100^{\circ}C$. Estão identificadas as fases presentes.

Nas Tabelas 11 a 16 podem ser verificadas as composições químicas das fases presentes nas ligas $Pr_{14}Fe_{79,9-x}B_6Co_xNb_{0,1}$, onde $x=0, 4, 8, 10, 12$ ou 16 , que foram utilizadas para obtenção dos pós e ímãs HDDR, determinadas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), após tratamento térmico.

Os resultados das fases identificadas, encontradas nas ligas, são semelhantes aos valores apresentados na literatura em relação à razão Pr:Fe:Co (Faria et al., 2002). Foram obtidos para a liga $Pr_{14}Fe_{63,9}B_6Co_{16}Nb_{0,1}$ após o tratamento térmico, na fase matriz ($Pr_2Fe_{14}B$) uma razão Pr:Fe:Co de 2: 11,07: 2,59 que está bem próximo do valor encontrado na literatura, para a liga de $Pr_{14}Fe_{63,5}Co_{16,7}B_6Zr_{0,1}$ (homogeneizada) que foi de 2: 10,00: 2,30 (Faria et al., 1999B).

Tabela 11 – Composição química das fases determinadas por EDS, sem considerar o teor de Boro, da liga de $Pr_{14}Fe_{79,9}B_6Nb_{0,1}$, após o tratamento térmico.

Condições da liga	Fases	Pr (% at.)	Fe (% at.)	Co (% at.)	Pr : (Fe) (razão)
após tratamento térmico	$(\phi) Pr_2(Fe)_{14}B$	14,32	85,68	-	2 : (11,96)
	$Pr(Fe)_2$	-	-	-	-
	$Pr_3(Fe)$	76,63	23,37	-	3 : (0,92)

Na Figura 21, a liga $Pr_{14}Fe_{79,9}B_6Nb_{0,1}$ apresentou apenas duas fases: a matriz (ϕ) e a fase branca (Pr_3Fe), rica em praseodímio.

As possíveis fases com que podem ter sido formadas com a presença de Nb (0,1% at.), não foram identificadas, devido às baixas concentrações deste elemento.

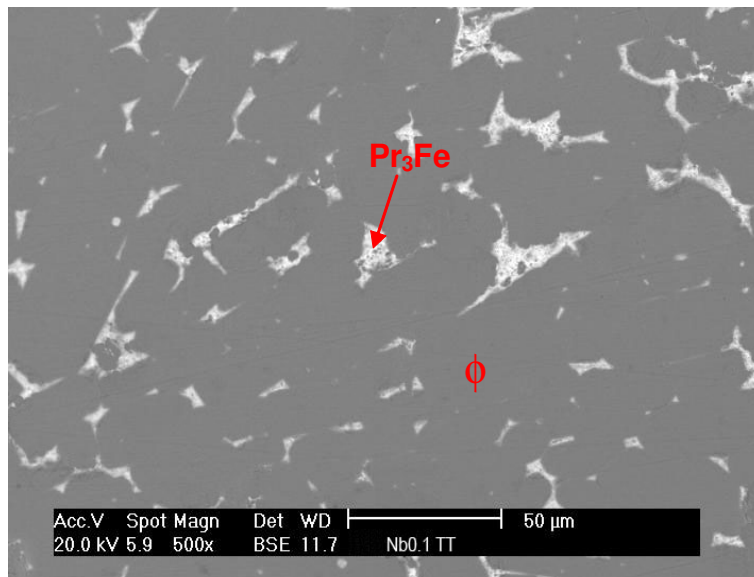


Figura 21 – Micrografia obtida por MEV com aumento de 500x da liga de $Pr_{14}Fe_{79,9}B_6Nb_{0,1}$. Com tratamento térmico de 20 horas a $1100^{\circ}C$. Estão identificadas as fases presentes.

Tabela 12 – Composição química das fases determinadas por EDS, sem considerar o teor de Boro, da liga de $Pr_{14}Fe_{75,9}B_6Co_4Nb_{0,1}$; após o tratamento térmico.

Condições da liga	Fases	Pr (% at.)	Fe (% at.)	Co (% at.)	Pr : (Fe; Co) (razão)
após tratamento térmico	$(\phi) Pr_2(FeCo)_{14}B$	13,01	81,82	5,17	2 : (12,58; 0,80)
	$Pr(FeCo)_2$	-	-	-	-
	$Pr_3(FeCo)$	69,09	9,53	21,38	3 : (0,41; 0,93)

Nas Figuras 22 a 24, estão apresentadas as micrografias das ligas com adições de cobalto entre os valores de 4% a 10% (at. Co). Estas ligas apresentaram duas fases após o tratamento térmico: a fase matriz ($\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$) ou fase ϕ , e a fase rica em praseodímio, branca, ($\text{Pr}_3(\text{FeCo})$).

A presença de fase formada a partir de 0,1% at. de Nb não foi identificada devido às baixas concentrações deste elemento nas ligas.

A Figura 22 mostra a liga com adição de 4%at. Co. Nota-se que esta micrografia é semelhante à liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$. Observa-se que a fase rica em praseodímio é refinada e distribuída uniformemente nos contornos de grãos.

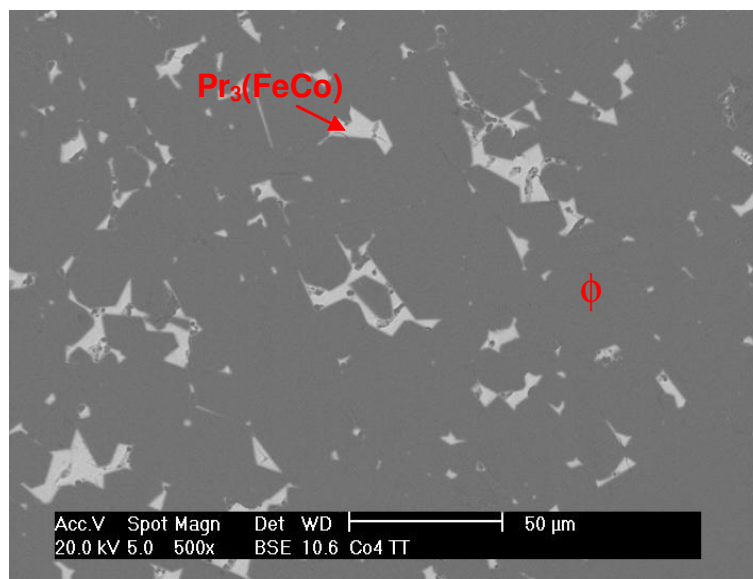


Figura 22 – Micrografia obtida por MEV com aumento de 500x da liga de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{B}_6\text{Co}_4\text{Nb}_{0,1}$. Com tratamento térmico de 20 horas a 1100°C . Estão identificadas as fases presentes.

Tabela 13 – Composição química das fases determinadas por EDS, sem considerar o teor de Boro, da liga de $Pr_{14}Fe_{71,9}B_6Co_8Nb_{0,1}$; após o tratamento térmico.

Condições da liga	Fases	Pr (% at.)	Fe (% at.)	Co (% at.)	Pr : (Fe; Co) (razão)
após tratamento térmico	$(\phi) Pr_2(FeCo)_{14}B$	12,94	78,18	8,87	2 : (12,09; 1,37)
	$Pr(FeCo)_2$	-	-	-	-
	$Pr_3(FeCo)$	69,55	8,08	22,38	3 : (0,35; 0,97)

A liga com 8% at. Co apresenta um pequeno aumento da fase rica em praseodímio, mas a distribuição ainda é uniforme.

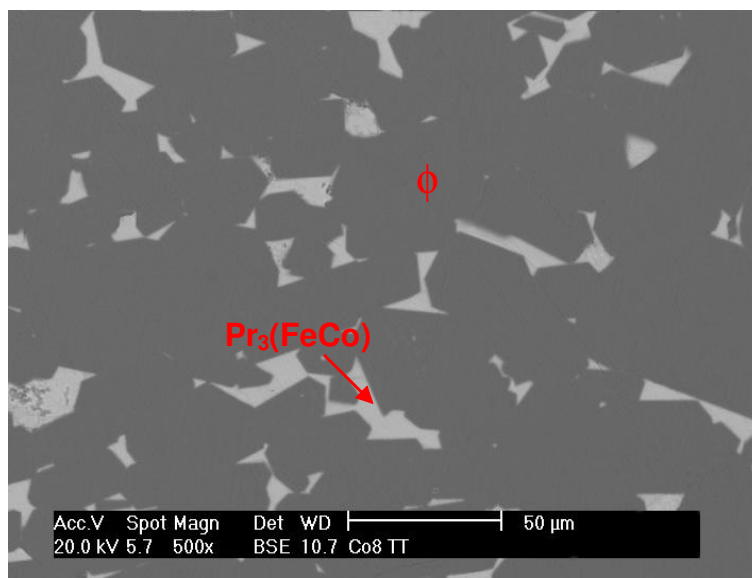


Figura 23 – Micrografia obtida por MEV com aumento de 500x da liga de $Pr_{14}Fe_{71,9}B_6Co_8Nb_{0,1}$. Com tratamento térmico de 20 horas a $1100^{\circ}C$. Estão identificadas as fases presentes.

Tabela 14 – Composição química das fases determinadas por EDS, sem considerar o teor de Boro, da liga de $Pr_{14}Fe_{69,9}B_6Co_{10}Nb_{0,1}$; após o tratamento térmico.

Condições da liga	Fases	Pr (% at.)	Fe (% at.)	Co (% at.)	Pr : (Fe; Co) (razão)
após tratamento térmico	$(\phi) Pr_2(FeCo)_{14}B$	13,15	75,55	11,31	2 : (11,49; 1,72)
	$Pr(FeCo)_2$	-	-	-	-
	$Pr_3(FeCo)$	69,14	8,16	22,70	3 : (0,36; 0,99)

Aumentando o teor de cobalto para 10% at., observa-se um refinamento no tamanho dos grãos tanto da fase matriz, como da fase rica em praseodímio.

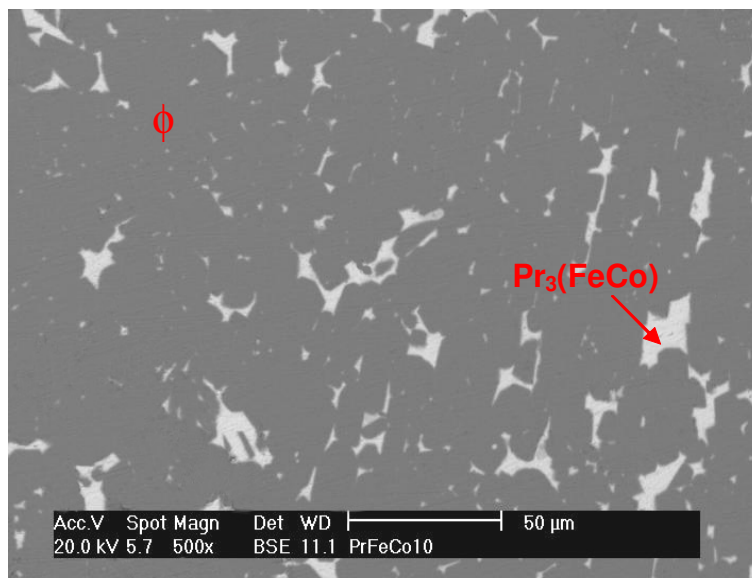


Figura 24 – Micrografia obtida por MEV com aumento de 500x da liga de $Pr_{14}Fe_{69,9}B_6Co_{10}Nb_{0,1}$. Com tratamento térmico de 20 horas a 1100°C. Estão identificadas as fases presentes.

Tabela 25 – Composição química das fases determinadas por EDS, sem considerar o teor de Boro, da liga de $Pr_{14}Fe_{67,9}B_6Co_{12}Nb_{0.1}$; após o tratamento térmico.

Condições da liga	Fases	Pr (% at.)	Fe (% at.)	Co (% at.)	Pr : (Fe; Co) (razão)
após tratamento térmico	$(\phi) Pr_2(FeCo)_{14}B$	12,96	73,78	13,27	2 : (11,39; 2,05)
	$Pr(FeCo)_2$	31,66	33,89	34,45	1 : (1,07; 1,09)
	$Pr_3(FeCo)$	63,10	10,80	26,10	3 : (0,52; 1,24)

Nas Figuras 25 e 26 pode ser verificada uma mudança na microestrutura, que é o aparecimento de uma nova fase intergranular $Pr(FeCo)_2$, na posição da fase rica em Pr, que é conhecida como fase de Laves. Pode-se dizer que, neste caso, o cobalto não está substituindo o ferro presente na fase matriz, porque provavelmente, foi atingido o limite de solubilidade (Barbosa, 2005). Foi observado também, que a alta concentração de cobalto na fase rica proporcionou a formação da fase de Laves. Esta fase é prejudicial na obtenção de propriedades magnéticas, pois é uma fase magneticamente mole, assim como a fase FeCo presente nas ligas em estado bruto de fusão.

A liga com 12%at. Co (Figura 25) apresenta pequenas quantidades de precipitação da fase de Laves ao longo da microestrutura. Em contrapartida, na micrografia da liga com adição de 16% at. Co (Figura 26) pode ser observada maior quantidade da fase de Laves e o engrossamento da mesma em relação à micrografia da liga com adição de 12%at. Co.

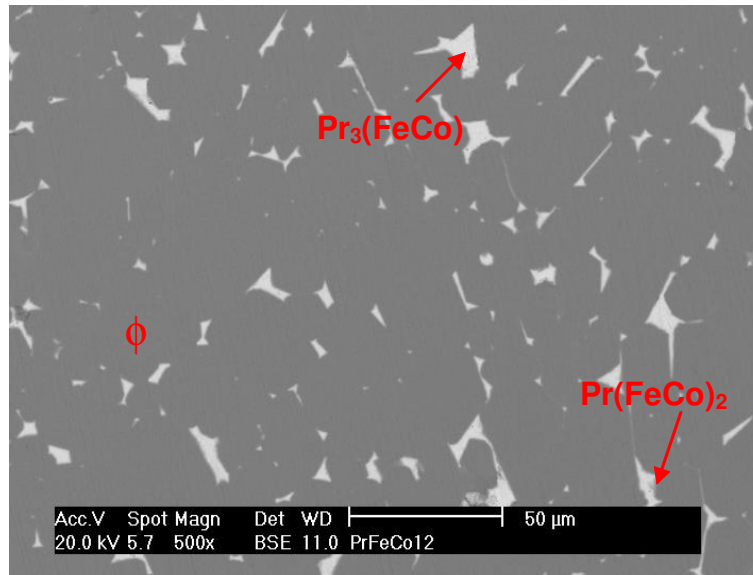


Figura 25 – Micrografia obtida por MEV com aumento de 500x da liga de $Pr_{14}Fe_{67,9}B_6Co_{12}Nb_{0,1}$. Com tratamento térmico de 20 horas a $1100^{\circ}C$. Estão identificadas as fases presentes.

Tabela 16 – Composição química das fases determinadas por EDS, sem considerar o teor de Boro, da liga de $Pr_{14}Fe_{63,9}B_6Co_{16}Nb_{0,1}$; após o tratamento térmico.

Condições da liga	Fases	Pr (% at.)	Fe (% at.)	Co (% at.)	Pr : (Fe; Co) (razão)
após tratamento térmico	$(\phi) Pr_2(FeCo)_{14}B$	12,77	70,65	16,58	2 : (11,07; 2,59)
	$Pr(FeCo)_2$	34,60	28,05	37,35	1 : (0,81; 1,08)
	$Pr_3(FeCo)$	67,40	6,51	26,09	3 : (0,29; 1,16)

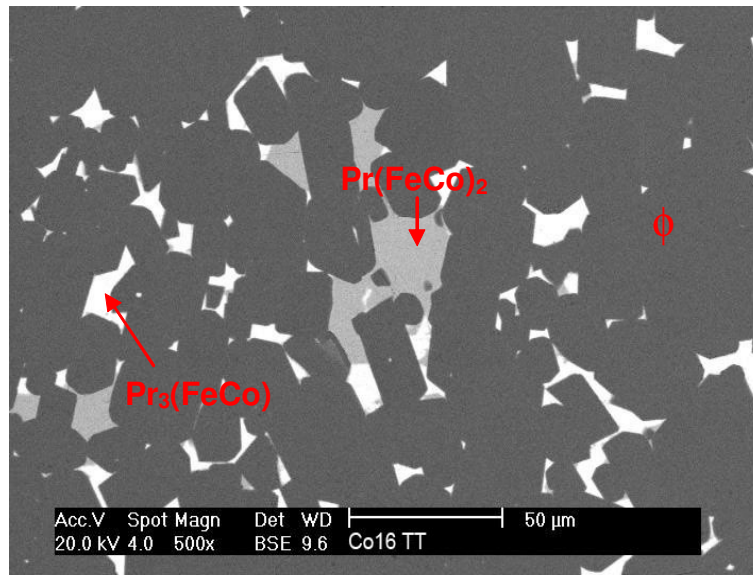


Figura 26 – Micrografia obtida por MEV com aumento de 500x da liga de $Pr_{14}Fe_{63,9}B_6Co_{16}Nb_{0,1}$. Com tratamento térmico de 20 horas a $1100^{\circ}C$. Estão identificadas as fases presentes.

5.4 – Caracterização microestrutural dos pós magnéticos HDDR de Pr-Fe-Co-B-Nb

Os pós resultantes do processo HDDR da liga $Pr_{14}Fe_{80}B_6$ (após o tratamento térmico, nas temperaturas de dessorção/ recombinação de $800^{\circ}C$ até $900^{\circ}C$) foram analisados para estudos morfológicos por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X para verificação das fases e tamanhos de cristalitos. As medidas realizadas através da técnica de difração de raios X podem ser vistas nos difratogramas a seguir (Figura 27)

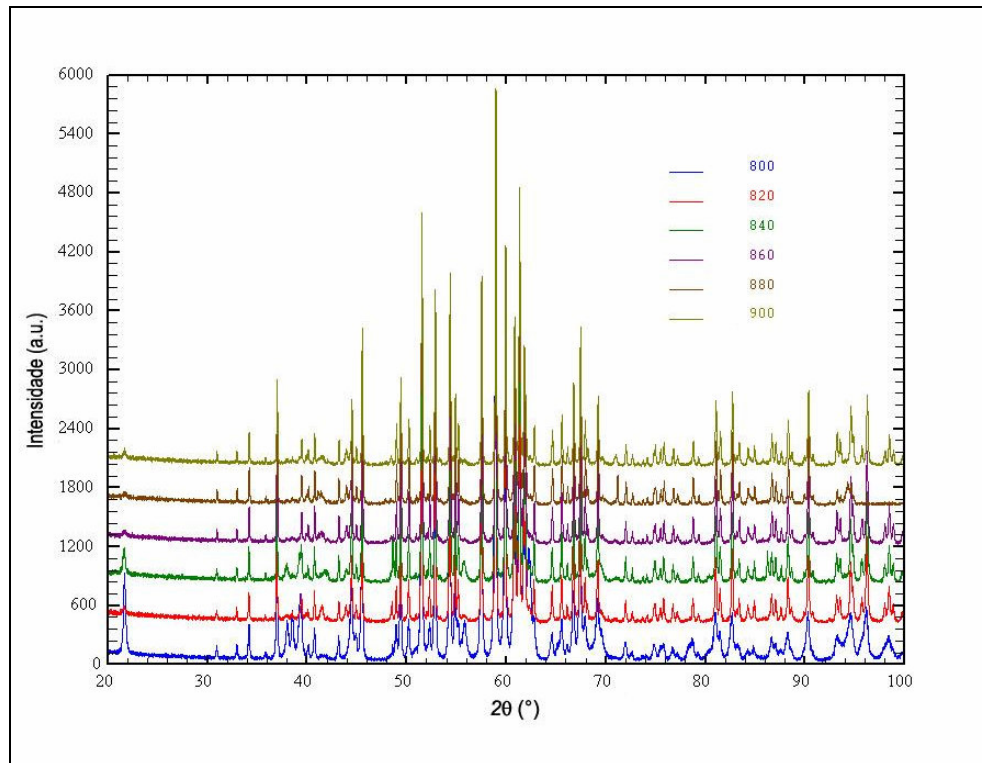


Figura 27 – Difratogramas de raios X medidos com radiação síncrotron com comprimento de onda $\lambda = 2,101469\text{\AA}$, para as amostras de $Pr_{14}Fe_{80}B_6$ (obtidos no LNLS).

As fases presentes nas amostras dos pós HDDR e os resultados obtidos após a realização da técnica de Rietveld foram identificadas e são apresentadas na Tabela 17. Os refinamentos de Rietveld foram bastante satisfatórios, como pode ser observado a partir dos fatores de qualidade χ^2 , Rp e Rwp (estes fatores indicam a qualidade estatística do ajuste). Foram determinados, além das fases, os parâmetros de rede a e c . Os resultados revelam a presença de pequenas quantidades de óxido de praseodímio (Pr_2O_3) em todas as amostras. Este óxido é provavelmente formado pela reação da fase rica do material com o oxigênio da atmosfera após o processo HDDR. Para a amostra tratada a 800°C, foi encontrado também uma pequena quantidade de hidreto de praseodímio (PrH_x), indicando que nesta temperatura não houve a retirada total do hidrogênio absorvido inicialmente pela liga. Sendo assim, esta temperatura de reação é ineficaz para obtenção de boas propriedades magnéticas.

Tabela 17 – Resultados obtidos através do método de Rietveld.

Temperatura	Chi ²	RF ²	PrFeB (%)	a (Å)	C (Å)	Outras fases
800	1,810	2,78	91,7	8,8137	12,2562	Pr ₂ O ₃ 7,0 % PrH 1,2 %
820	1,929	5,77	98,2	8,8043	12,2498	Pr ₂ O ₃ 1,8 %
840	1,661	4,59	95,4	8,8037	12,2487	Pr ₂ O ₃ 4,6 %
860	1,755	4,56	98,8	8,8043	12,2489	Pr ₂ O ₃ 1,2 %
880	1,892	4,06	98,6	8,8035	12,2482	Pr ₂ O ₃ 1,4 %
900	1,763	5,67	98,6	8,8035	12,2481	Pr ₂ O ₃ 1,4 %

Na Figura 28 pode ser visto o gráfico do refinamento de Rietveld para uma das amostras (Pr₁₄Fe₈₀B₆ processada a 900°C). O refinamento de Rietveld consiste em fazer um ajuste dos dados experimentais a um modelo calculado. Quanto melhor e mais próximo do real é o modelo, mais ele se aproxima dos dados experimentais. Assim, no refinamento da amostra processada a 900° C, o fato da curva calculada estar se sobrepondo quase exatamente aos pontos medidos significa que o ajuste está muito bom.

Na Tabela 18 são apresentados os valores médios de tamanhos de cristalitos dos pós HDDR resultantes da liga Pr₁₄Fe₈₀B₆.

A Figura 29, apresenta um gráfico com os mesmos resultados obtidos a partir da Tabela 18 (para que houvesse uma melhor visualização), que foram calculados através da equação de Scherrer (como descrito no procedimento experimental) para a reflexão 410 (de cada amostra) utilizada para calcular o tamanho dos cristalitos, como pode ser visto na Figura 30.

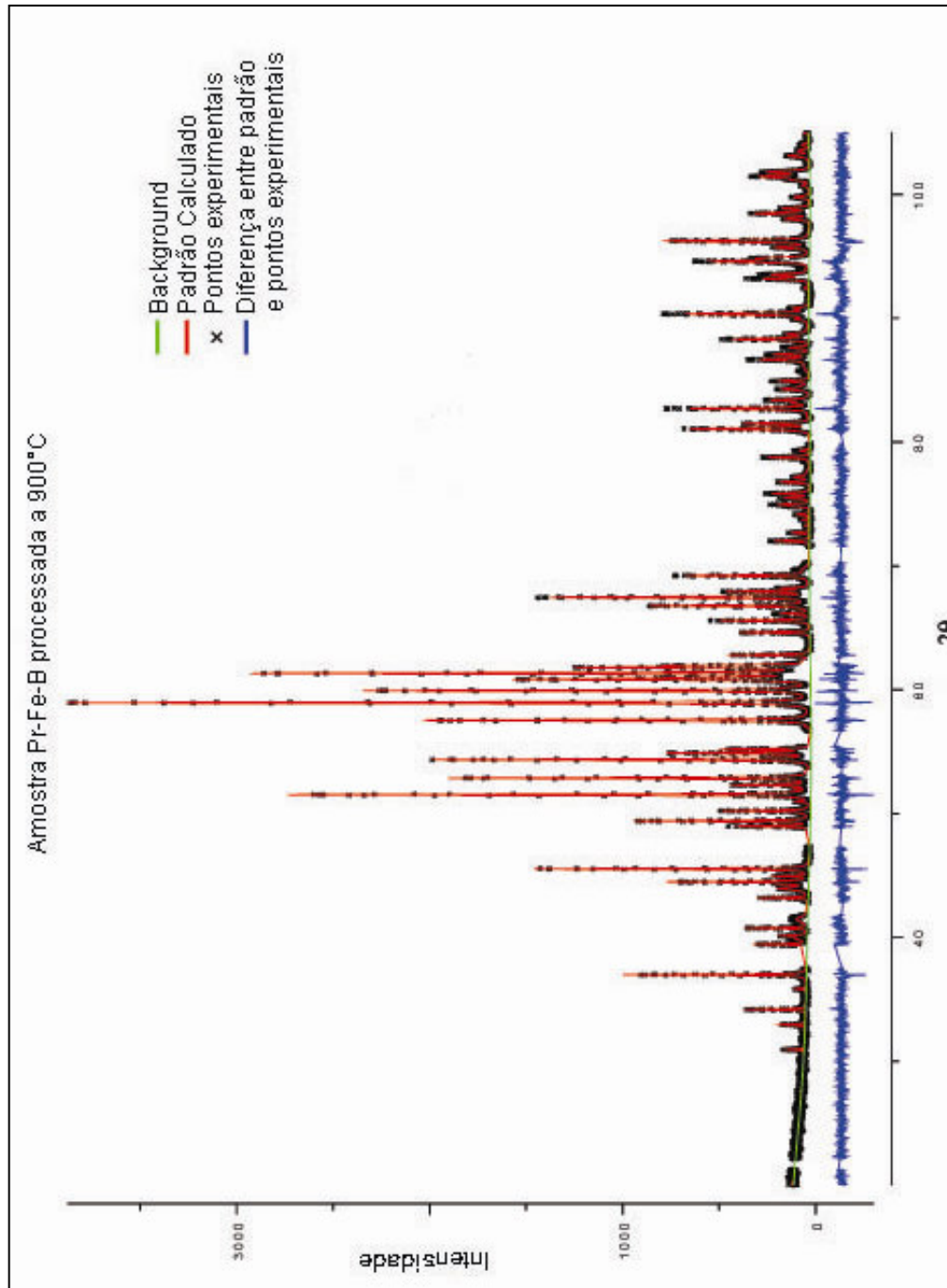


Figura 28 – Gráfico do refinamento de Rietveld para a amostra de $Pr_{14}Fe_{80}B_6$ processada a 900°C. Na figura as marcas “x” em preto são os pontos experimentais, a linha em vermelho é o padrão calculado, a linha em verde é o background calculado e a linha em azul é a diferença entre o padrão medido e o padrão calculado.

Tabela 18 – Valores calculados médios de tamanhos de cristalitos dos pós HDDR da liga $Pr_{14}Fe_{80}B_6$, da fase matriz, para cada temperatura de dessorção/recombinação estudada (equação de Scherrer).

Temperatura (°C)	Tamanho de cristalito médio (nm)
800	62
820	156
840	172
860	209
880	226
900	264

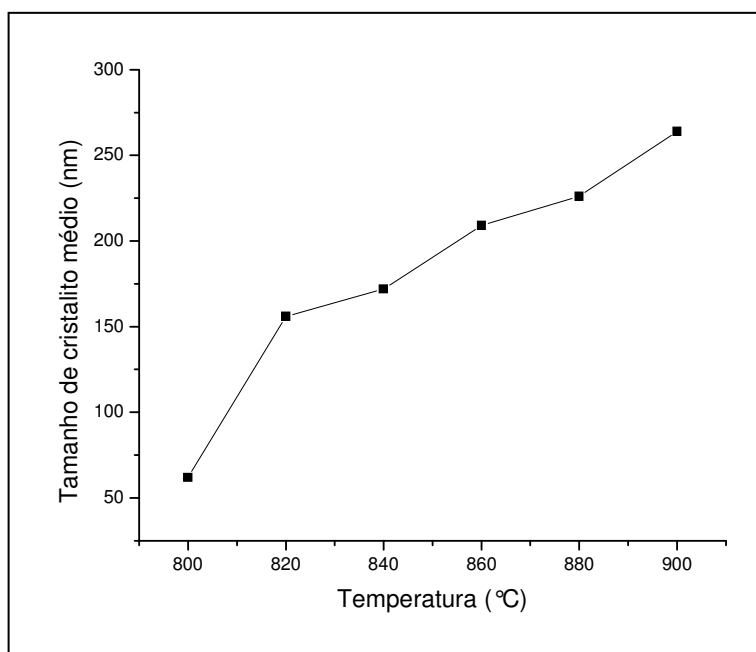


Figura 29 – Valores médios de tamanhos de cristalitos em função da temperatura de reação da liga $Pr_{14}Fe_{80}B_6$.

Observa-se que com o aumento da temperatura de dessorção/recombinação, de 800 °C até 900 °C, também ocorre o aumento do tamanho médio de cristalito. Comparando os resultados da Tabela 2 (de propriedades magnéticas) com os da Tabela 18, verifica-se que baixos valores de remanência são observados para temperaturas de dessorção/recombinação de 800 °C e 900 °C. Isto mostra que cristalitos muito pequenos ou muito grandes podem ser prejudiciais para as propriedades magnéticas.

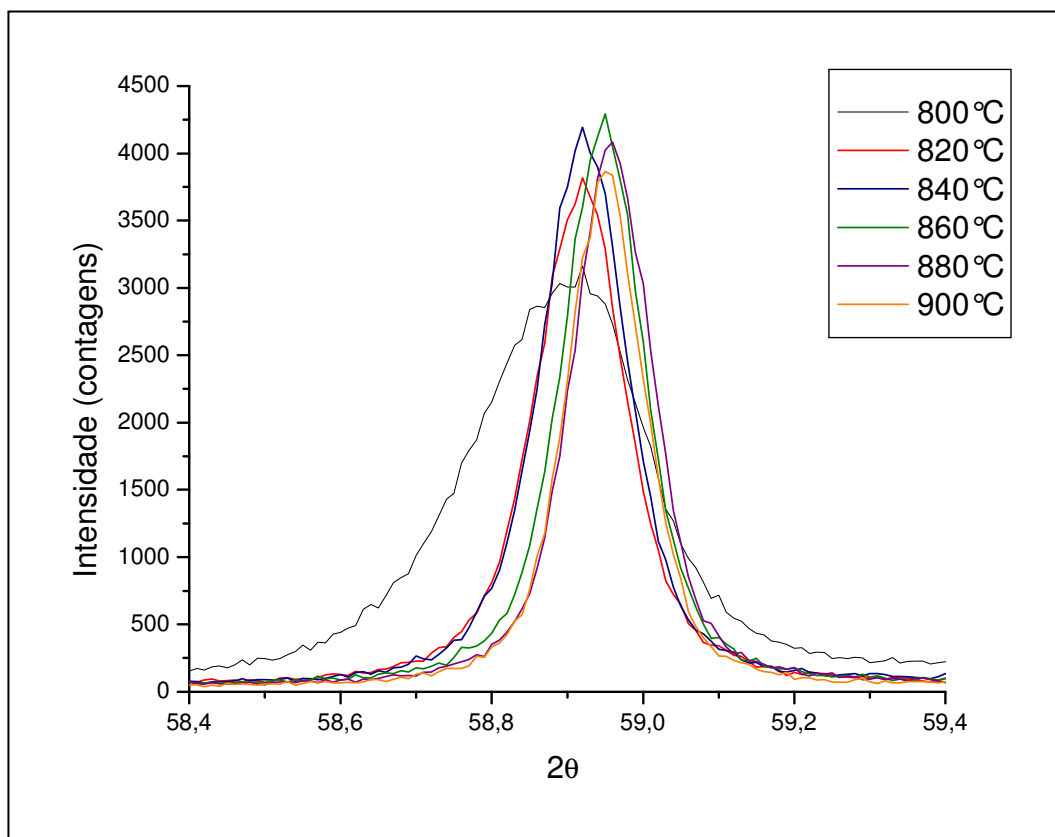


Figura 30 – Reflexões 410 das amostras, utilizadas para o cálculo dos tamanhos de cristalitos. Pode-se observar que o alargamento dos perfis diminuiu com o aumento da temperatura de tratamento (Pós HDDR de $Pr_{14}Fe_{80}B_6$ processados de 800 ° até 900 °C).

De acordo com a literatura, Takeshita e Morimoto (1996) informaram a dependência do tamanho de partícula nas propriedades magnéticas dos pós anisotrópicos de Nd-Fe-B preparados através do tratamento HDDR. Altos valores de remanência (aproximadamente 850 – 900 mT) foram obtidos com pós que possuíam 50 – 100 μm de diâmetro. Sugimoto et al. (2002) fizeram observações microestruturais em pós HDDR processados a temperatura de dessorção/recombinação de 850 °C e verificaram partículas re combinadas de 0,2 – 0,5 μm , e poucas partículas maiores do que 1 μm .

Pode ser observado que a partir das análises de raios X, os valores calculados médios de tamanhos de cristalitos dos pós HDDR foram da ordem de 60 – 265 nm. Uma ferramenta (existente no microscópio eletrônico de varredura) de medidas de diâmetro, apresentou valores de tamanhos médios de partículas entre 260 nm (valor mínimo) e 2 μm (valor máximo). Talvez fossem obtidos menores valores de tamanhos de partículas, porém o limite de resolução do MEV não permitiu essa verificação.

Sabe-se que quanto menor a temperatura de reação (dessorção/recombinação) utilizada no processo para preparação de pós via HDDR, menor será o tamanho dos grãos (pós) da liga, e conseqüentemente quanto maior a temperatura de reação, maior será o tamanho dos grãos obtidos após o tratamento HDDR. E, é de conhecimento que quanto menor o tamanho dos grãos, melhores seriam as propriedades magnéticas obtidas. Então correlacionando esses fatores, neste caso, para obtenção de pós mais finos a temperatura de reação ideal seria a menor (de 800 °C). Mas não foi o que aconteceu na prática.

Provavelmente cada liga possui um tamanho ideal de cristalito para que sejam obtidos bons valores de remanência e coercividade, de acordo com a temperatura de reação. Neste caso, para a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$, o melhor valor de remanência foi exibido para a temperatura de dessorção/recombinação de 820 °C. Conseqüentemente, o tamanho ideal de cristalito que proporcionou essas propriedades magnéticas foi de 156nm.

Um dos meios convenientes de estudar a forma, distribuição e tamanho de grão em material HDDR é a análise da superfície dos pós.

A Figura 31 (a – f) apresenta a variação nas microestruturas dos pós HDDR da liga homogeneizada de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$. Pode ser observado que com o aumento da temperatura de dessorção/recombinação, de 800°C até 900°C, ocorre também um aumento significativo dos tamanhos dos grãos. Isto pôde ser comprovado através dos resultados obtidos através das análises de raios X, discutidas anteriormente.

As Figuras 32 – 37 (a – f) mostram as micrografias nas quais verificam-se os tamanhos de grãos dos pós, obtidos com as ligas variando-se o teor de cobalto, após tratamento de homogeneização e tratamento HDDR. Uma comparação entre as microestruturas revela que a adição de nióbio refina os grãos magnéticos. A adição de cobalto aumenta razoavelmente o tamanho dos grãos e modifica a temperatura de reação para cada uma das ligas.

Existem evidências claras de direções de crescimento preferidas para os grãos que indicam regiões locais de orientações preferidas, como pode ser observado nitidamente na Figura 31(f).

Como pode ser visto, o tamanho de grão na maioria das figuras apresentadas é menor que 1 μm (de acordo com o esperado), com exceção da Figura 31(f) que apresentou partículas maiores que 5 μm .

Com o aumento do teor de Co pode ser notado o crescimento dos grãos. E, esta mudança na estrutura dos pós HDDR pode ter ocasionado alterações nas propriedades magnéticas resultantes dos ímãs (à base de Pr) obtidos.

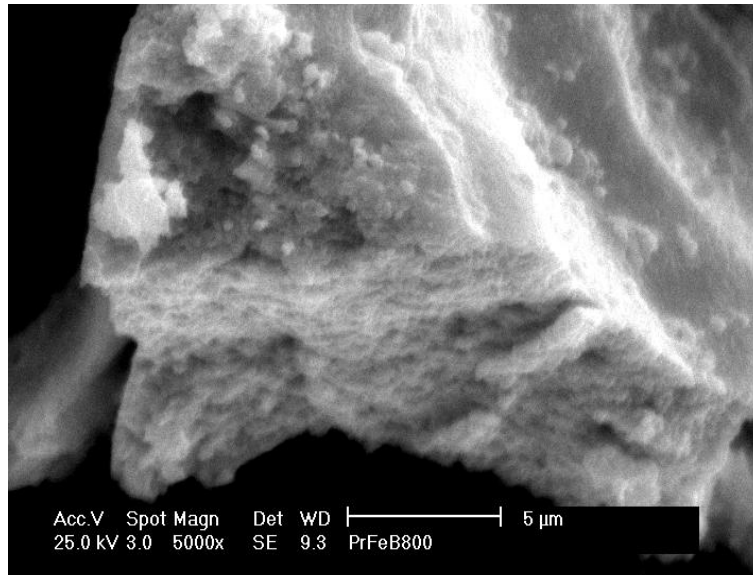


Figura 31.a – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{80}B_6$ processada a temperatura de reação de 800 °C. (5000x).

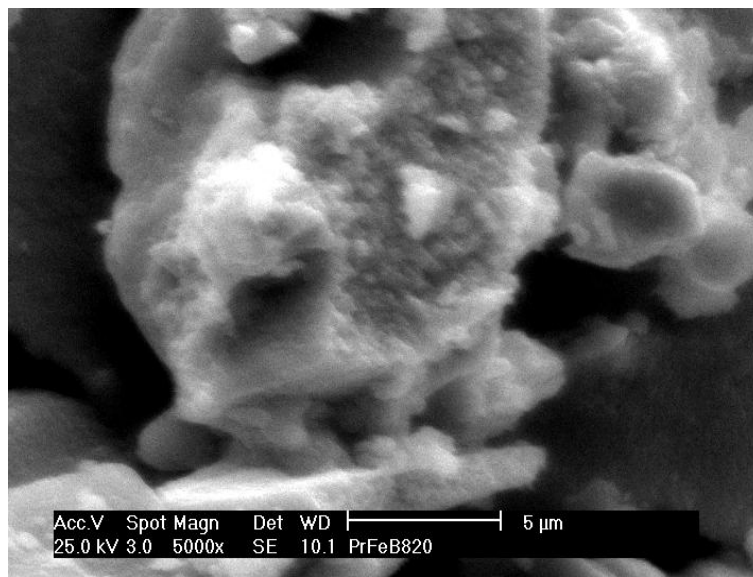


Figura 31.b – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{80}B_6$ processada a temperatura de reação de 820 °C. (5000x).

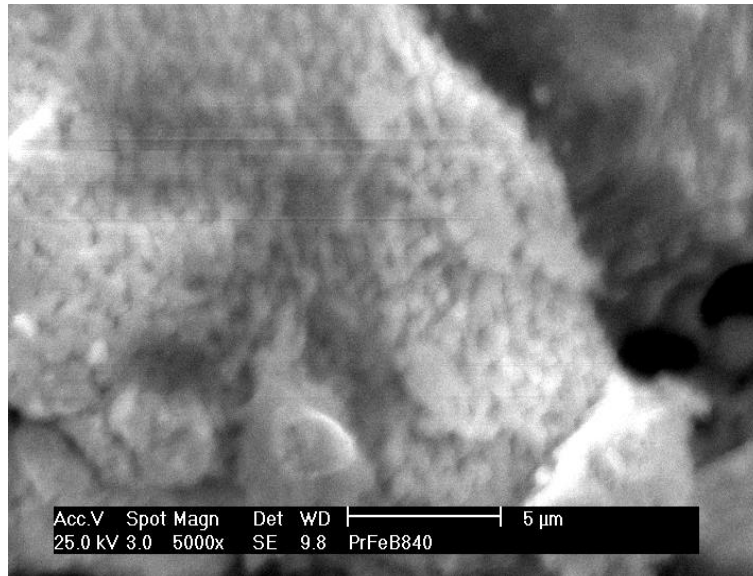


Figura 31.c – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{80}B_6$ processada a temperatura de reação de 840 °C. (5000x).

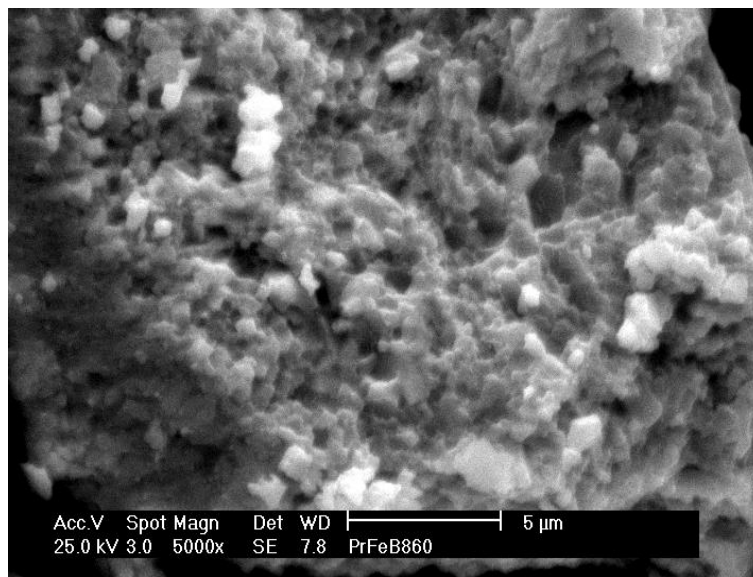


Figura 31.d – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{80}B_6$ processada a temperatura de reação de 860 °C. (5000x).

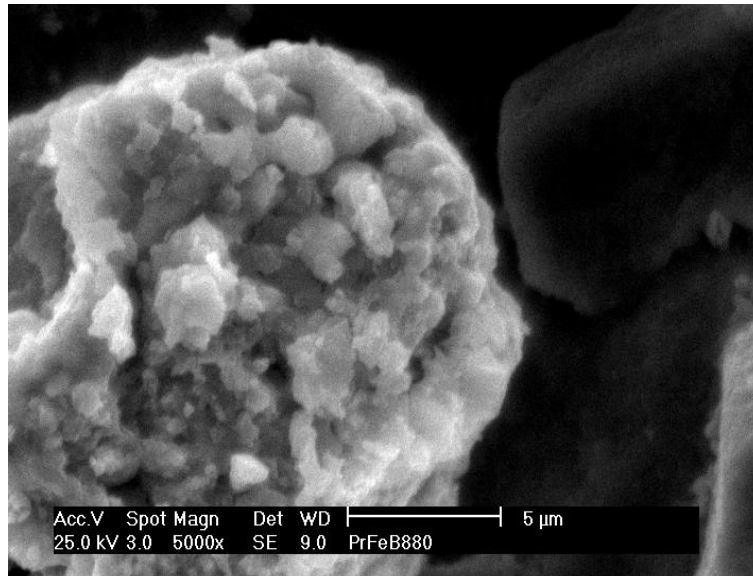


Figura 31.e – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{80}B_6$ processada a temperatura de reação de 880 °C. (5000x).

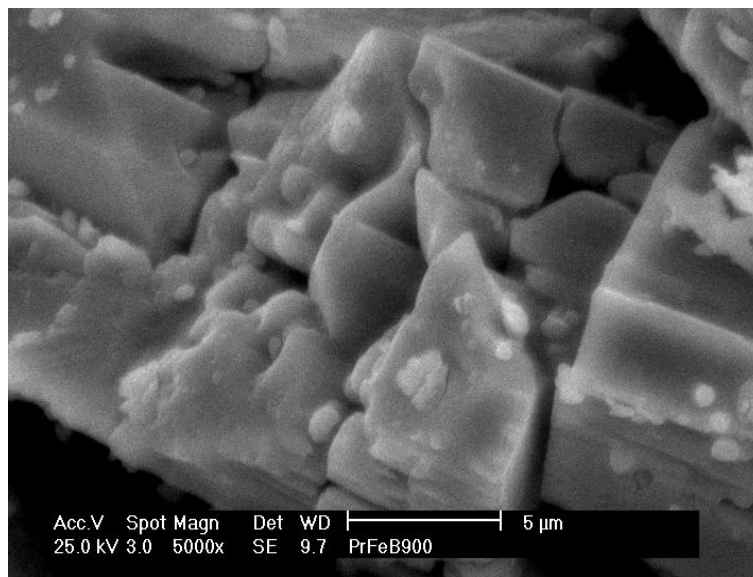


Figura 31.f – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{80}B_6$ processada a temperatura de reação de 900 °C. (5000x).

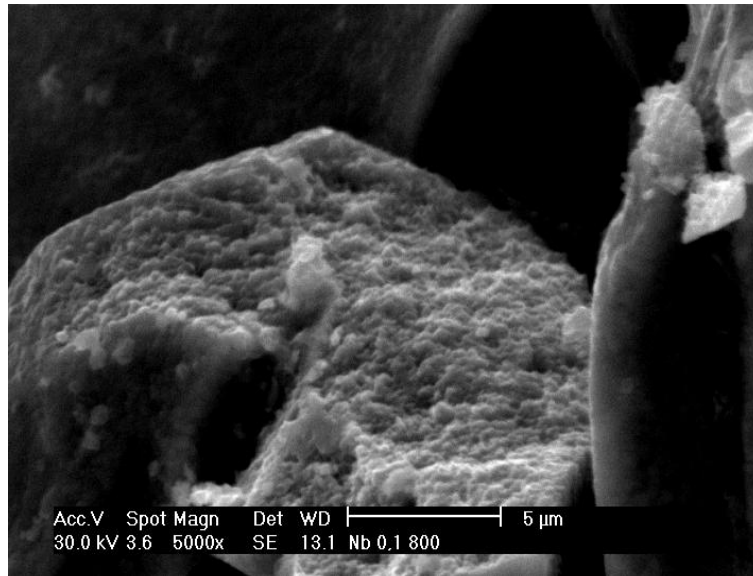


Figura 32.a – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{79,9}B_6Nb_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 800 °C. (5000x).

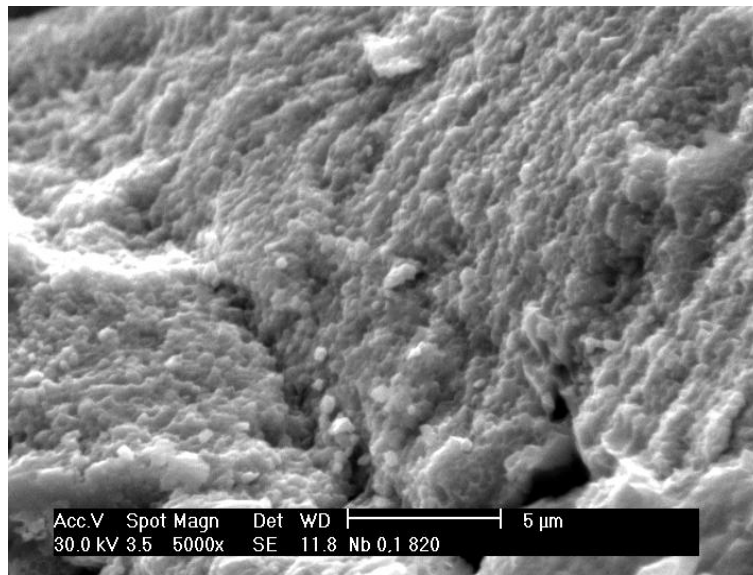


Figura 32.b – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{79,9}B_6Nb_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 820 °C. (5000x).

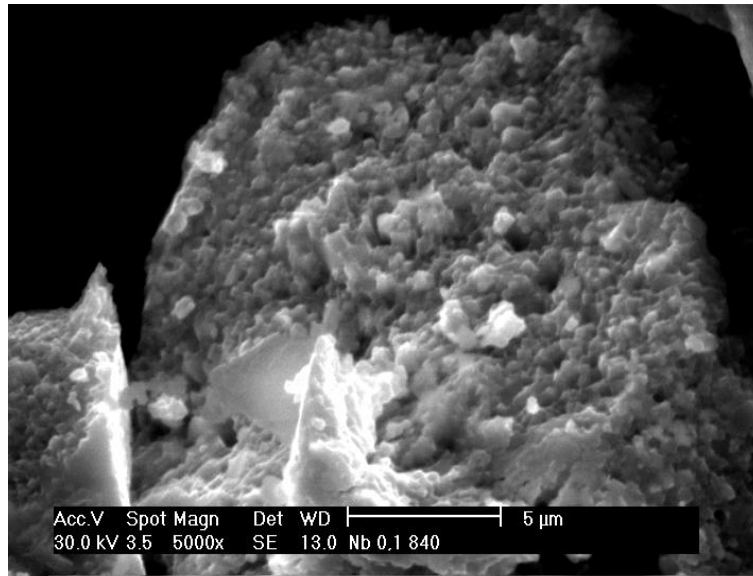


Figura 32.c – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{79,9}B_6Nb_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 840 °C. (5000x).

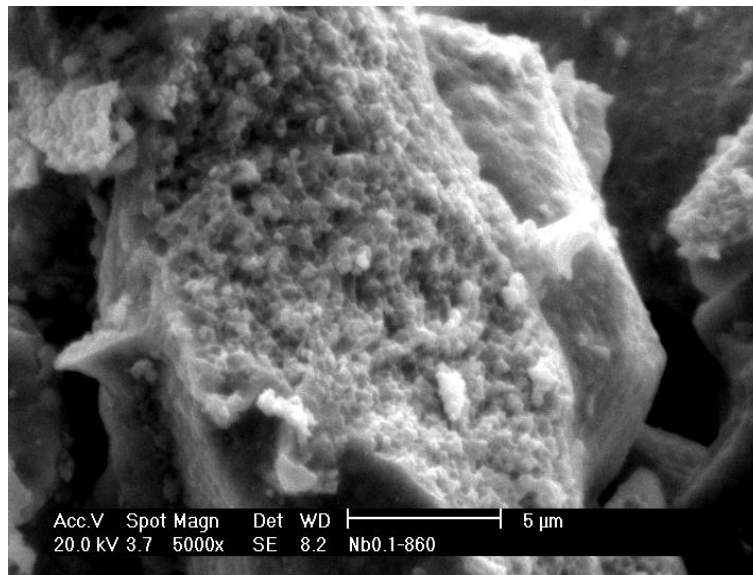


Figura 32.d – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{79,9}B_6Nb_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 860 °C. (5000x).

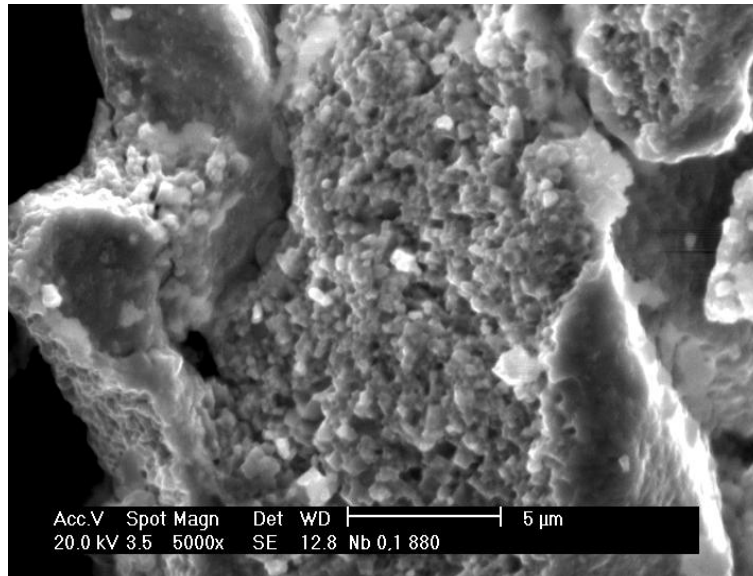


Figura 32.e – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{79,9}B_6Nb_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 880 °C. (5000x).

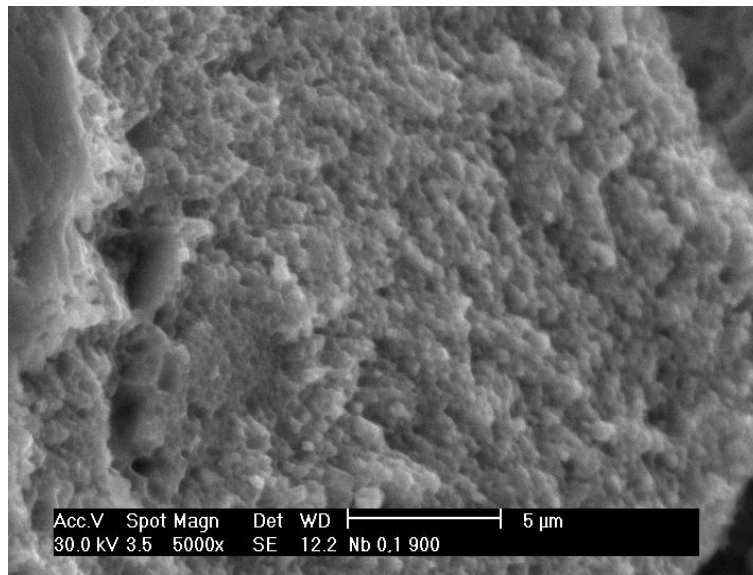


Figura 32.f – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{79,9}B_6Nb_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 900 °C. (5000x).

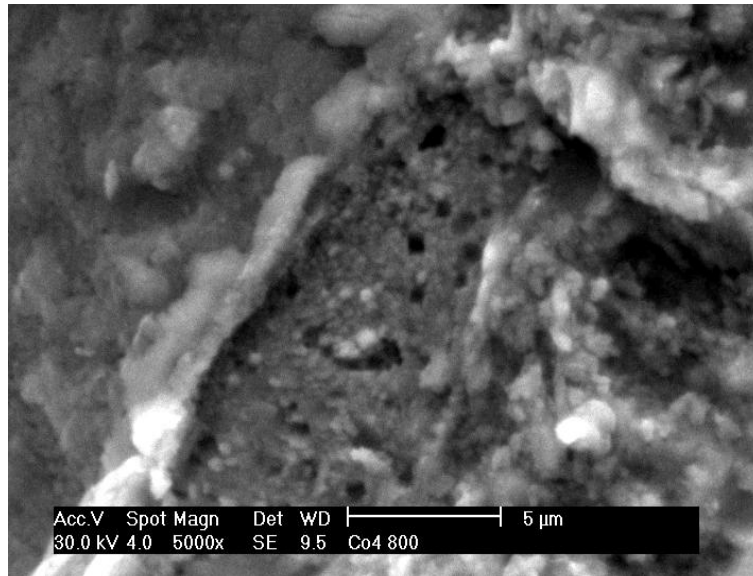


Figura 33.a – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{75,9}B_6Co_4Nb_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 800 °C. (5000x).

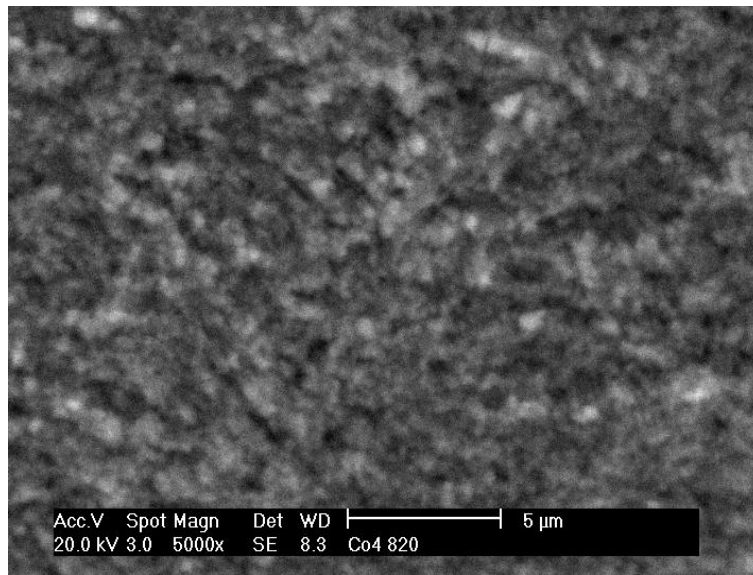


Figura 33.b – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{75,9}B_6Co_4Nb_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 820 °C. (5000x).

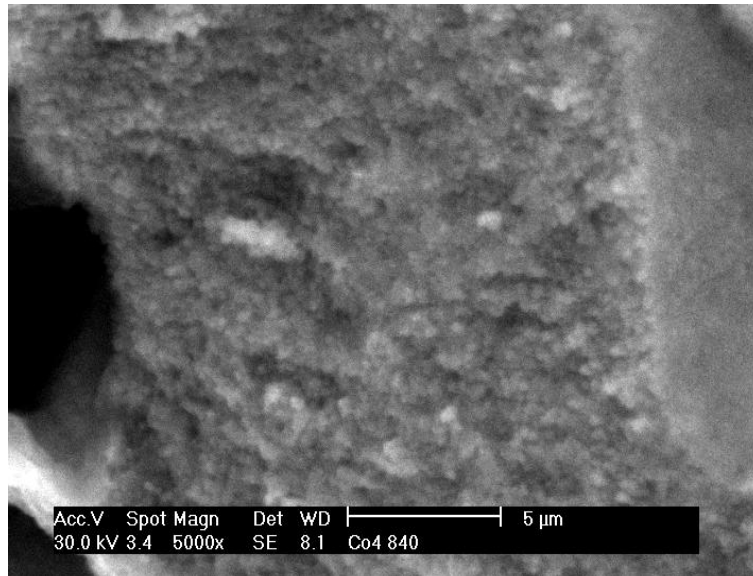


Figura 33.c – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{75,9}B_6Co_4Nb_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 840 °C. (5000x).

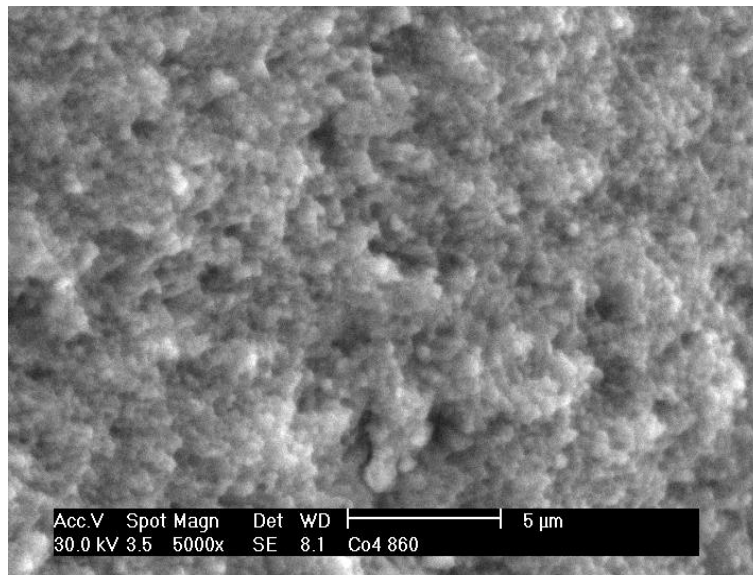


Figura 33.d – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{75,9}B_6Co_4Nb_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 860 °C. (5000x).

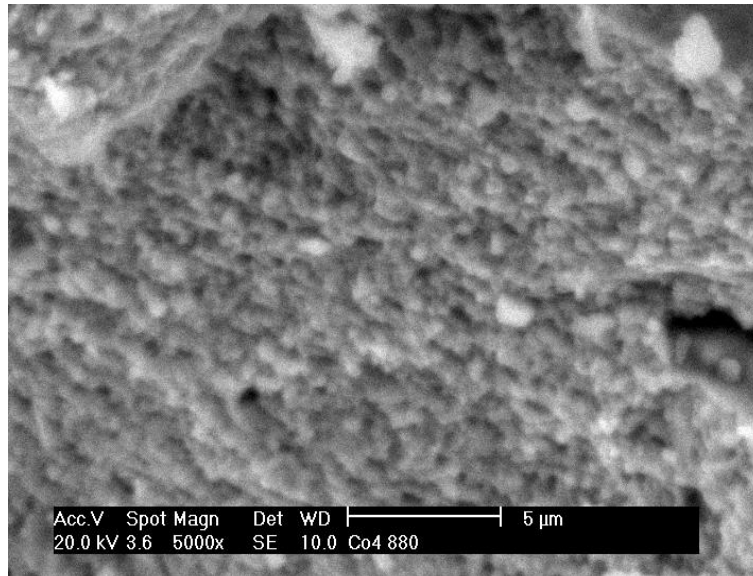


Figura 33.e – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{75.9}B_6Co_4Nb_{0.1}$ processada a temperatura de reação de 880 °C. (5000x).

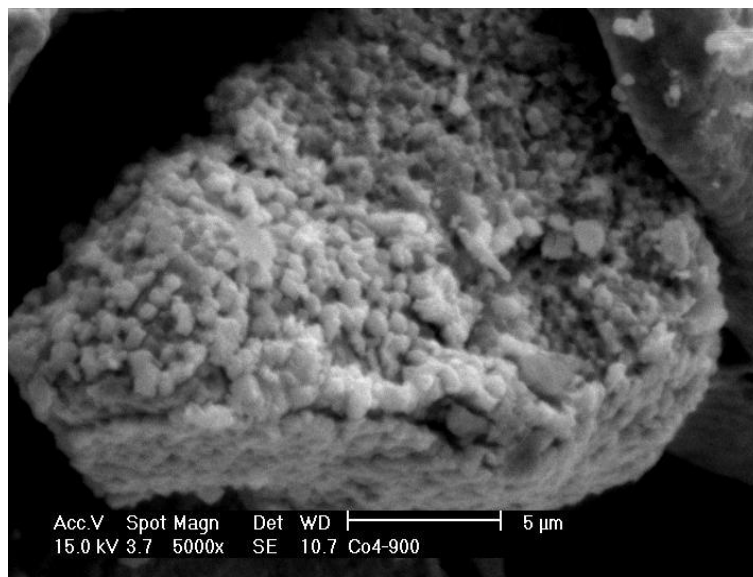


Figura 33.f – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{75.9}B_6Co_4Nb_{0.1}$ processada a temperatura de reação de 900 °C. (5000x).

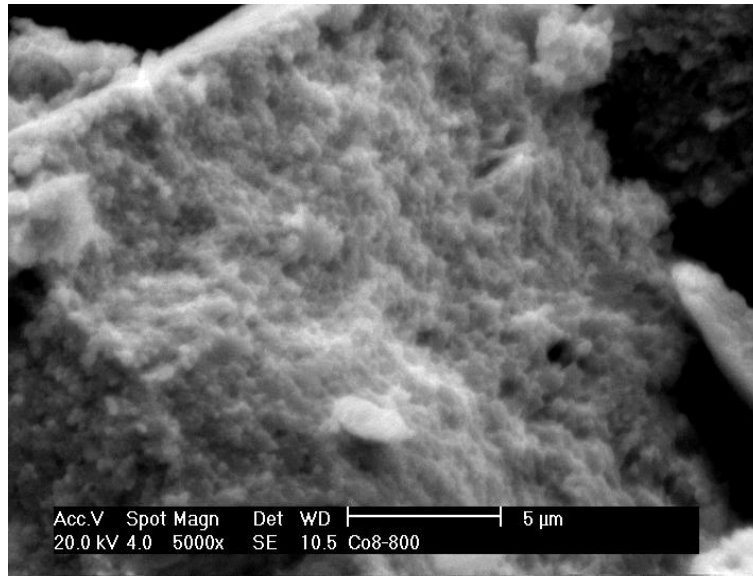


Figura 34.a – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{71,9}B_6Co_8Nb_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 800 °C. (5000x).

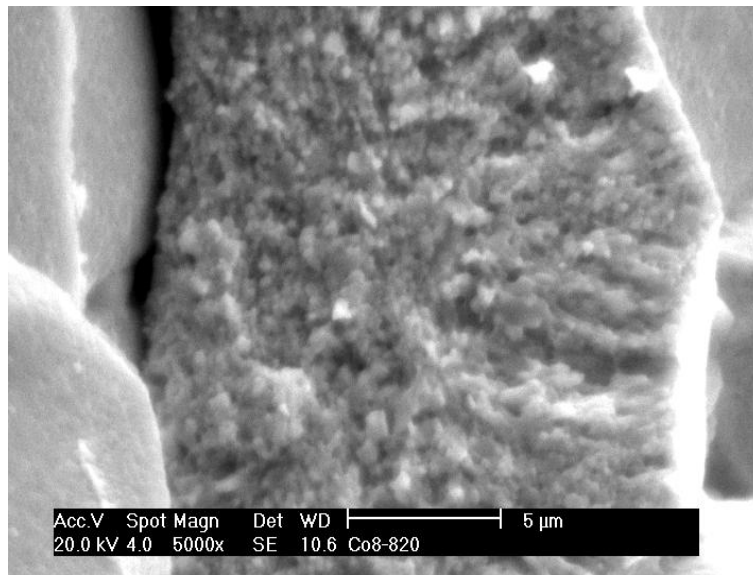


Figura 34.b – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{71,9}B_6Co_8Nb_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 820 °C. (5000x).

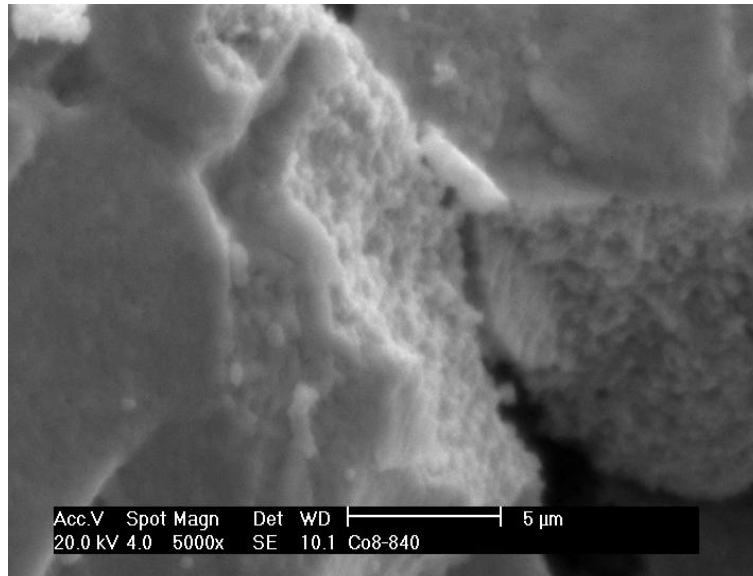


Figura 34.c – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{71,9}B_6Co_8Nb_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 840 °C. (5000x).

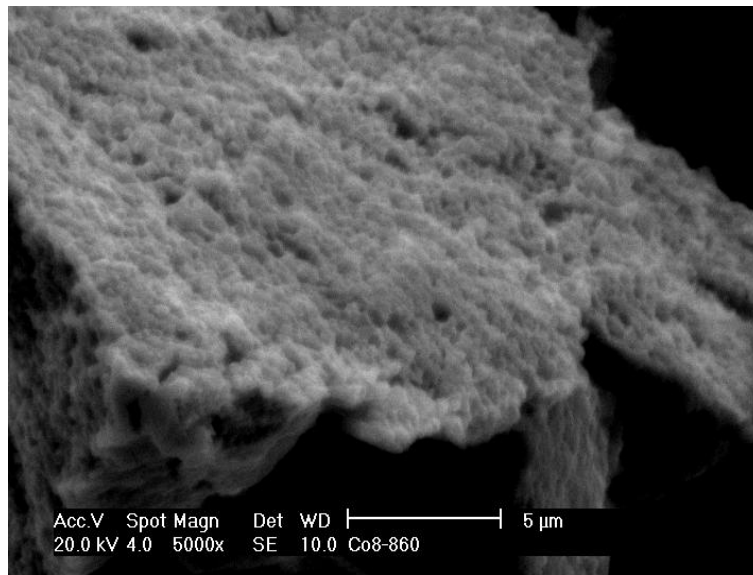


Figura 34.d – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{71,9}B_6Co_8Nb_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 860 °C. (5000x).

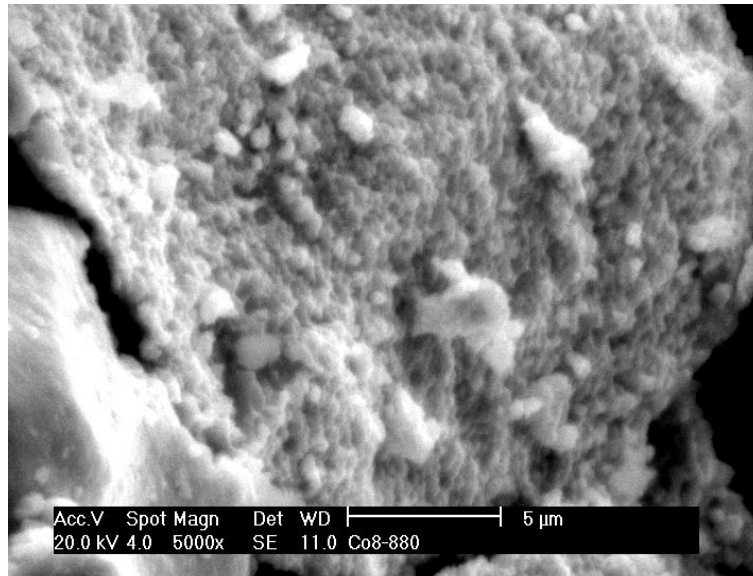


Figura 34.e – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{71,9}B_6Co_8Nb_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 880 °C. (5000x).

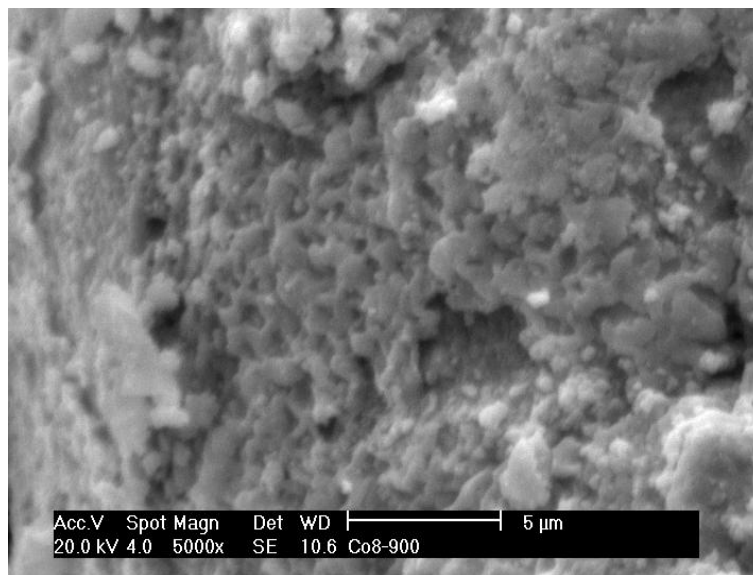


Figura 34.f – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{71,9}B_6Co_8Nb_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 900 °C. (5000x).

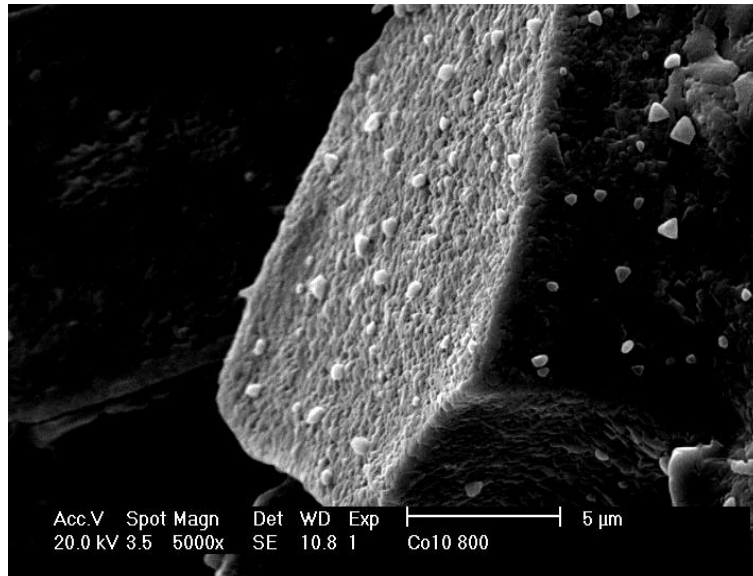


Figura 35.a – Microestruturas de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{69,9}B_6Co_{10}Nb_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 800 °C. (5000x).

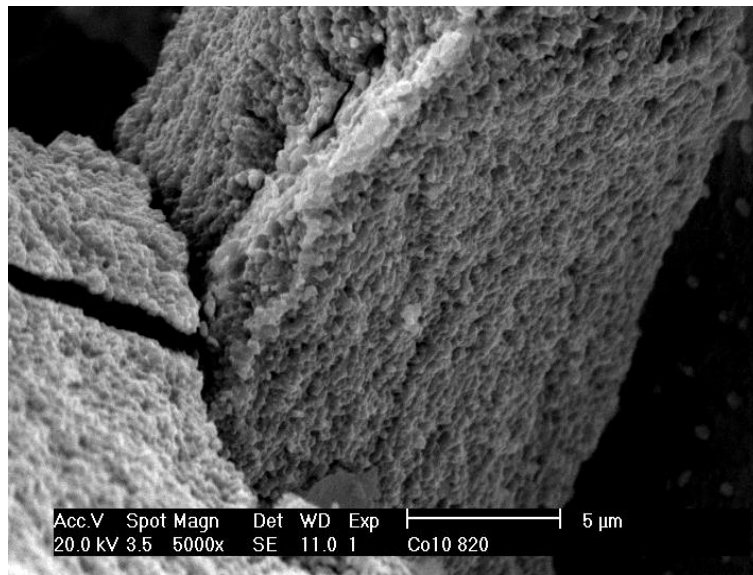


Figura 35.b – Microestruturas de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{69,9}B_6Co_{10}Nb_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 820 °C. (5000x).

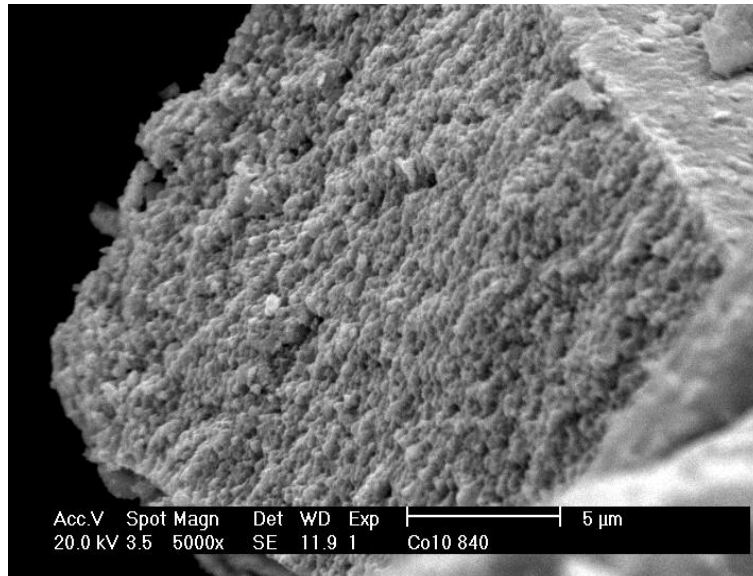


Figura 35.c – Microestruturas de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{69,9}B_6Co_{10}Nb_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 840 °C. (5000x).

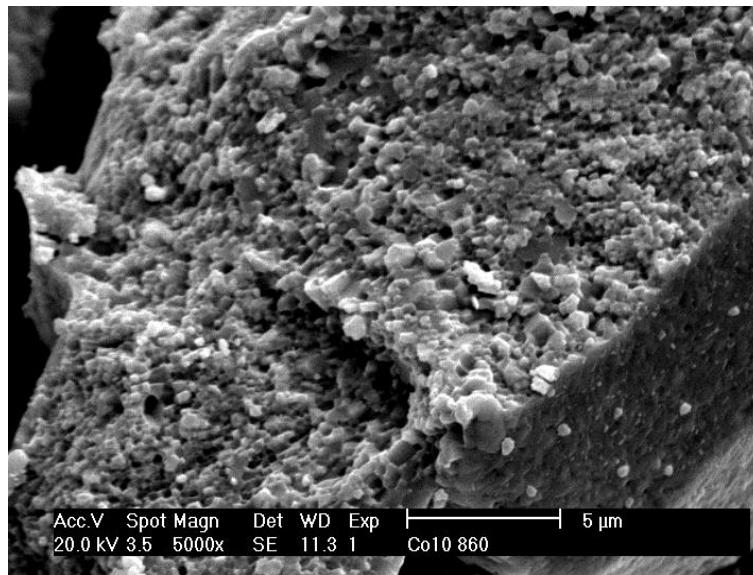


Figura 35.d – Microestruturas de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{69,9}B_6Co_{10}Nb_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 860 °C. (5000x).

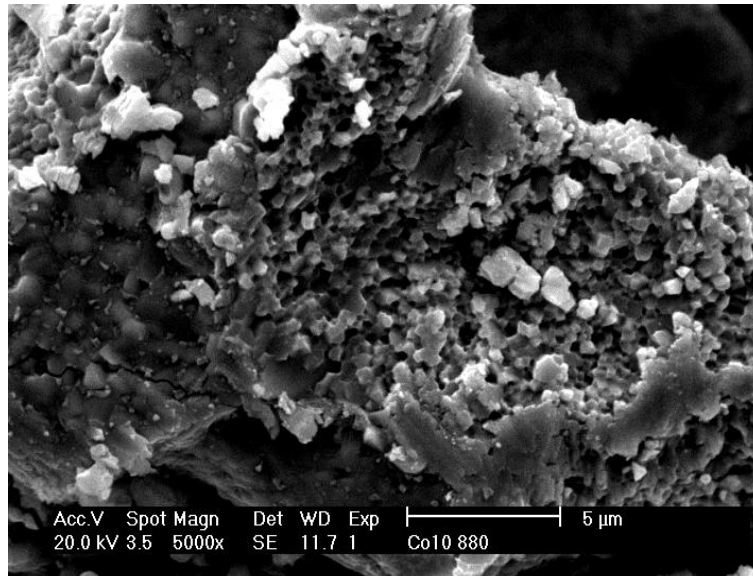


Figura 35.e – Microestruturas de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{69,9}B_6Co_{10}Nb_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 880 °C. (5000x).

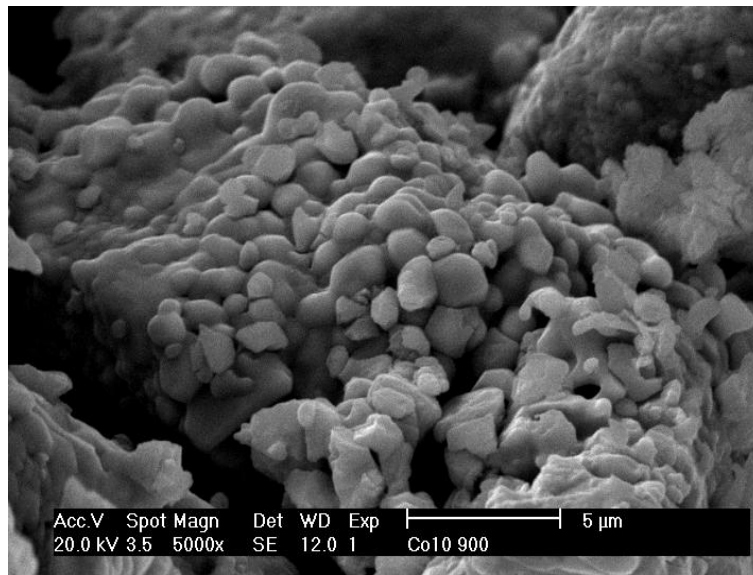


Figura 35.f – Microestruturas de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{69,9}B_6Co_{10}Nb_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 900 °C. (5000x).

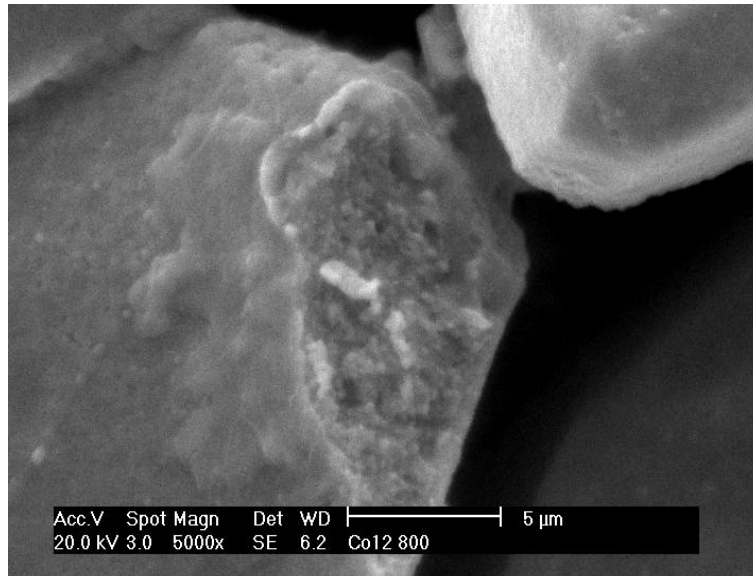


Figura 36.a – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{67,9}B_6Co_{12}Nb_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 800 °C. (5000x).

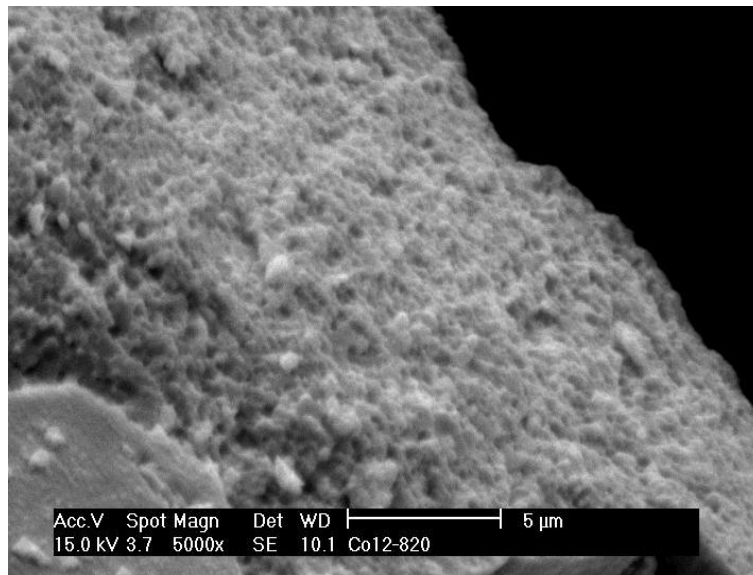


Figura 36.b – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{67,9}B_6Co_{12}Nb_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 820 °C. (5000x).

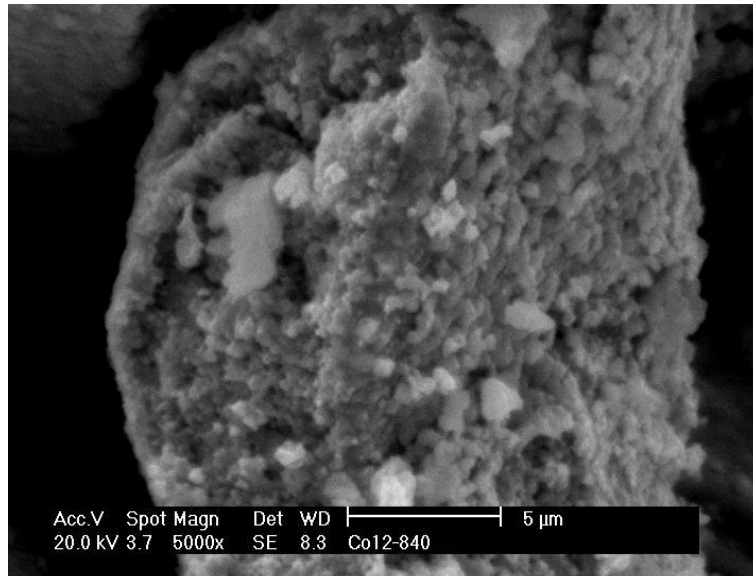


Figura 36.c – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{67,9}B_6Co_{12}Nb_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 840 °C. (5000x).

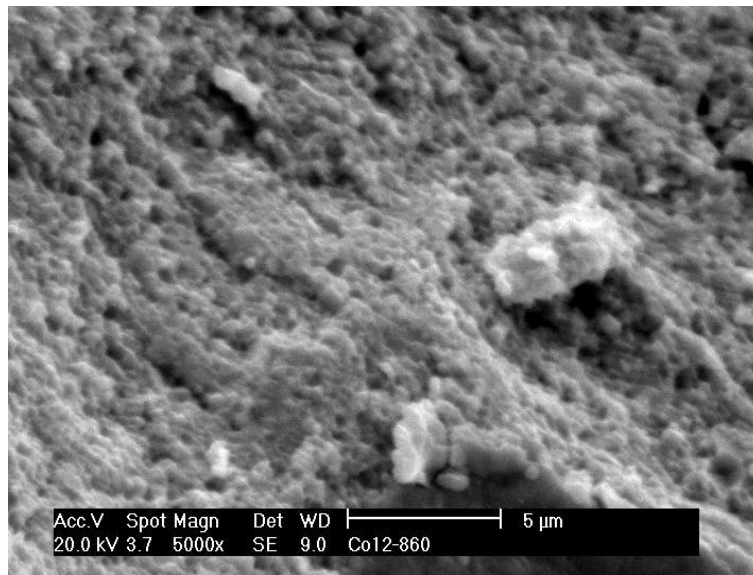


Figura 36.d – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{67,9}B_6Co_{12}Nb_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 860 °C. (5000x).

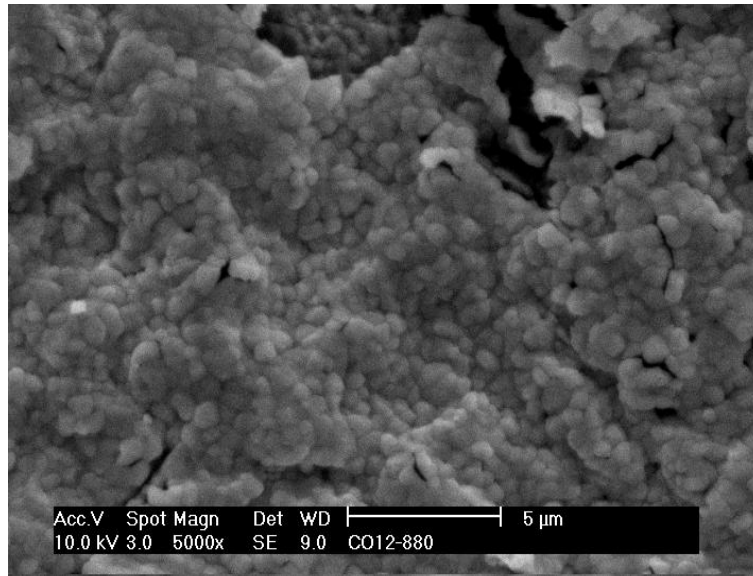


Figura 36.e – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{67,9}B_6Co_{12}Nb_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 880 °C. (5000x).

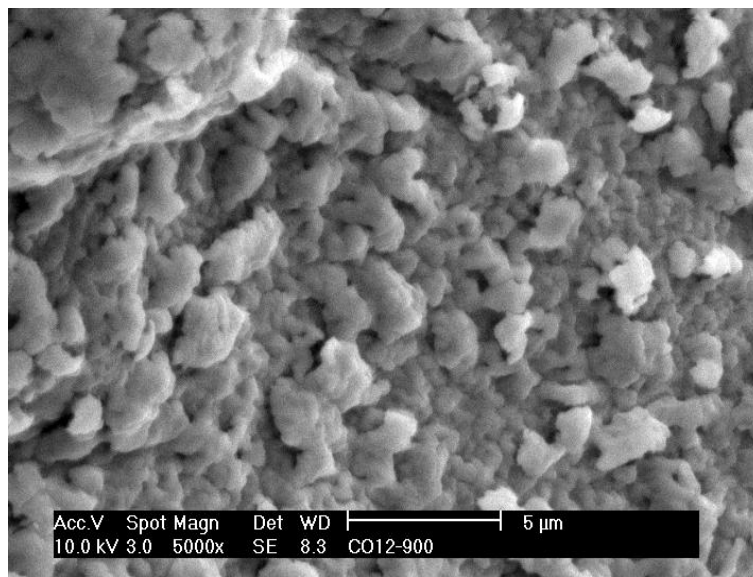


Figura 36.f – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{67,9}B_6Co_{12}Nb_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 900 °C. (5000x).

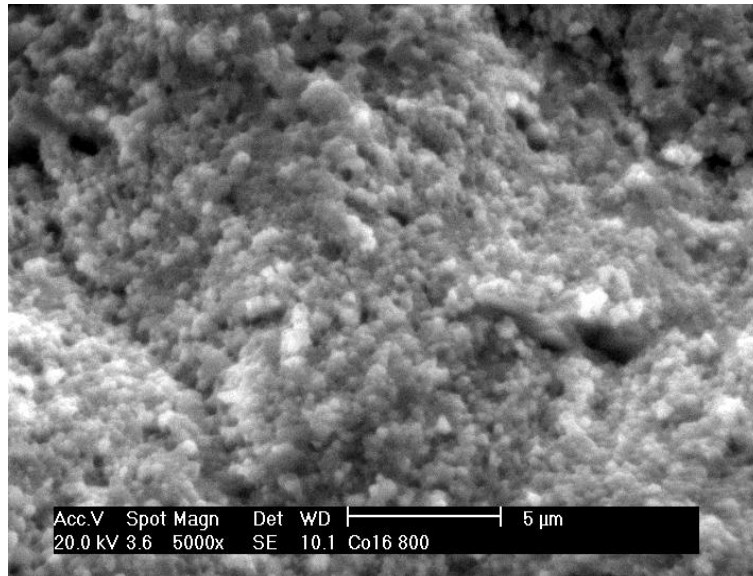


Figura 37.a – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{63,9}B_6Co_{16}Nb_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 800 °C. (5000x).

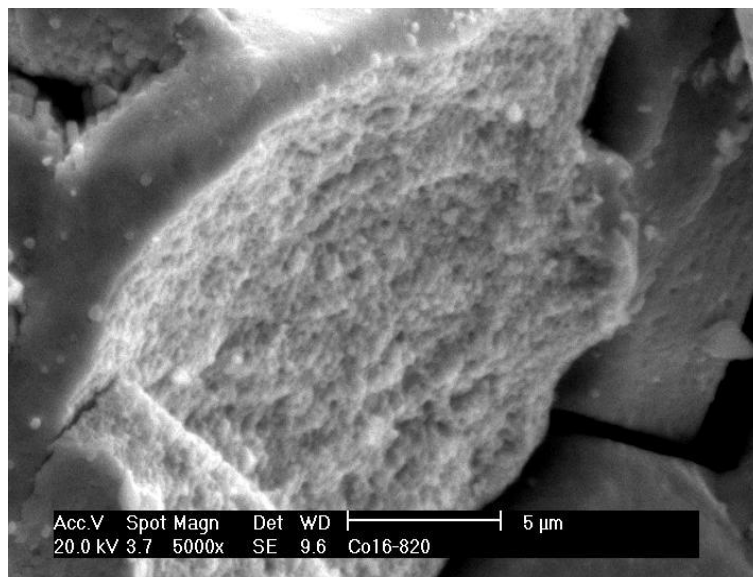


Figura 37.b – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{63,9}B_6Co_{16}Nb_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 820 °C. (5000x).

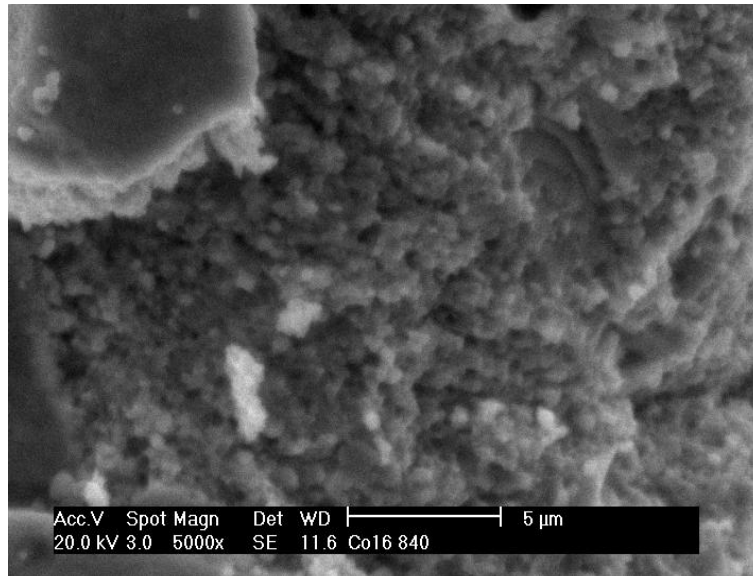


Figura 37.c – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{63,9}B_6Co_{16}Nb_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 840 °C. (5000x).

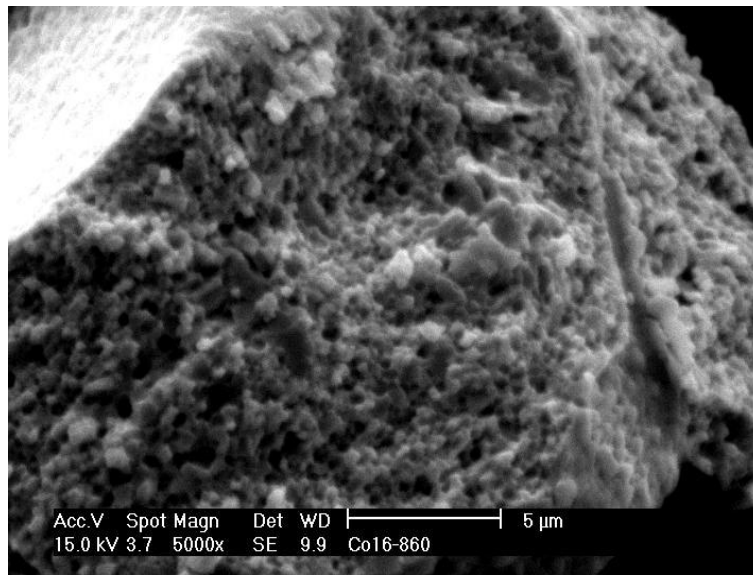


Figura 37.d – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{63,9}B_6Co_{16}Nb_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 860 °C. (5000x).

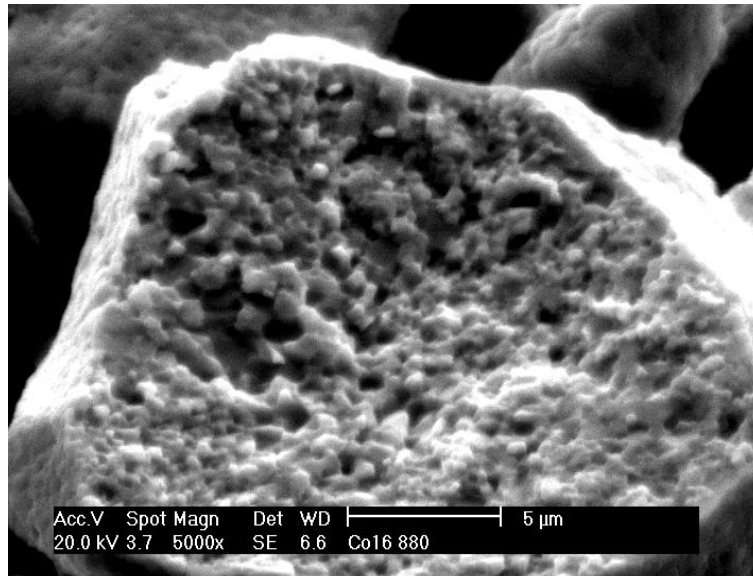


Figura 37.e – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{63,9}B_6Co_{16}Nb_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 880 °C. (5000x).

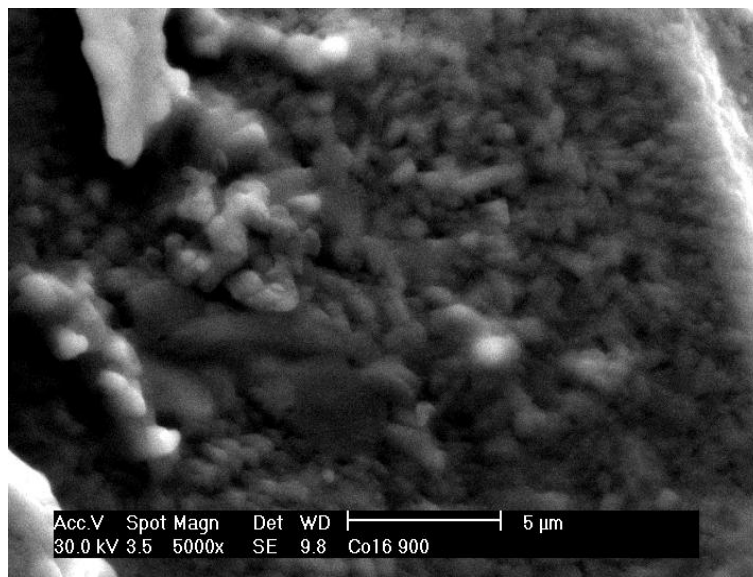


Figura 37.f – Microestrutura de pós HDDR da liga de $Pr_{14}Fe_{63,9}B_6Co_{16}Nb_{0,1}$ processada a temperatura de reação de 900 °C. (5000x).

6 – CONCLUSÕES

A partir do trabalho realizado, descrito anteriormente, pode-se concluir que:

- O tratamento térmico realizado, de 20 horas na temperatura de 1100°C, eliminou o ferro livre nas ligas Pr-Fe-Co-B.
- O sistema de processamento desenvolvido para preparação de pós HDDR: retorta para hidrogenação, sistema de vácuo e forno, mostrou ser eficiente para obtenção dos ímãs de Pr-Fe-B-Co preparados via HDDR.
- Para cada liga estudada, existe uma temperatura de reação ideal, na qual são observadas as melhores propriedades magnéticas.
- Os melhores valores de remanência (Br) foram obtidos com os ímãs feitos a partir das ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{B}_6\text{Co}_{12}\text{Nb}_{0,1}$ e $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{B}_6\text{Co}_{16}\text{Nb}_{0,1}$ (Br = 862 mT e 861 mT, respectivamente), ambos processados à temperatura de dessorção/recombinação de 840°C.
- Com a diminuição do teor de cobalto da liga, ocorreu também o decréscimo do valor de Br.
- O ímã obtido via HDDR contendo 4% at de cobalto ($\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{B}_6\text{Co}_4\text{Nb}_{0,1}$), processado a 900°C, exibiu a melhor coercividade intrínseca (1280 kA/m).
- A melhor coercividade indutiva foi obtida para o ímã produzido via HDDR, a partir da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{B}_6\text{Co}_{12}\text{Nb}_{0,1}$ (670 kA/m) processado a 900°C.
- O maior valor de produto de energia obtido foi de 165,6 kJ/m³, para o ímã obtido a partir da liga com 12at% de cobalto, processado a temperatura de 840°C.

- Foram obtidos bons valores de fator de quadratura (FQ) para os ímãs obtidos a partir das ligas com 4%at de cobalto (0,48), 8%at de cobalto (0,49) e 12%at de cobalto (0,49).
- Com o aumento da temperatura de desproção/ recombinação, de 800°C até 900°C, ocorre também um aumento significativo dos tamanhos dos cristalitos, esta afirmação foi comprovada a partir da difração de raios X (realizada no LNLS). Os valores médios de tamanhos de cristalitos dos pós HDDR resultantes da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ foi crescente em função do aumento da temperatura de reação.
- Na liga Padrão ($\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$) a temperatura de desproporção foi 20°C menor do que a temperatura das ligas com 4% e 8%at. de cobalto, que é um valor significativo tratando-se desse estudo.
- Uma comparação entre as microestruturas revela que a adição de nióbio refina os grãos magnéticos e a adição de cobalto aumenta razoavelmente o tamanho dos grãos e modifica a temperatura de reação para cada uma das ligas.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

BARBOSA, L. P.; TAKIISHI, H.; FARIA, R. N. The effect of praseodymium content on the microstructure and magnetic properties of Pr-Fe-Co-B-Nb HDDR magnets. ***J. Magnetism and Magnetic Materials***. v. 270, p. 291-297, 2004(A).

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

BARBOSA, L. P.; *Estudo das propriedades e microestrutura de ímãs permanentes de Pr-Fe-B-(Co, Nb) preparados pelo processo de Hidrogenação, Desproporção, Dessorção e Recombinação (HDDR)*. Tese de doutorado, IPEN, São Paulo, 2005.

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

CHEN, Z.; SHI, Z.; WANG, L.; FU, H., Microstructure and coercivity of cast hot-pressed Pr-Fe-B magnets with copper addition and neodymium substitution for praseodymium. ***Materials Science and Engineering***. v.B12, p.243-246, 1992.

CULLITY, B. D.; Elements of X-ray diffraction. New York, N.Y., Addison – Wesley Publishing Company, 1959.

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

ELIAZ, N.; ELIEZER, D.; OLSON, D. L. Hydrogen assisted processing of materials. ***Materials Science and Engineering***, v.A289, p.41-53, 2000.

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, 1991.

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

FARIA, R. N.; WILLIAMS, A. J.; HARRIS, I. R. High anisotropy in Pr-Fe-Co-B-Zr HDDR powders. ***J. Alloys and Compounds***, v.287, p. L10-L12, 1999(A).

FARIA, R. N.; BROWN, D. N.; HARRIS, I. R. *The influence of alloying additions and process parameters on the magnetic properties of PrFeB based bonded magnets.* ***J. Alloys and Compounds***, v. 296, p. 219-222, 1999(B).

FARIA, R. N.; DAVIES, B. E.; BROWN, D. N.; HARRIS, I. R., Microstructural and magnetic studies of cast and annealed Nd and PrFeCoBZr alloys materials. ***J. Alloys and Compounds***, v.192, p.223, 2000.

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. Magnetism and Magnetic Materials***. v.246, p.351, 2002.

FARIA, R. N.; LIMA, L. F. C. P. *Introdução ao Magnetismo dos Materiais*, 1^o Edição, São Paulo, 2003 (Livraria da Física).

FERREIRA, F. F.; GRANADO, E. ; CARVALHO JR. W; KYCIA S. W.; BRUNO, D.; DROPPA JR. R., X-ray powder diffraction beamline at D10B of LNLS: application to the Ba₂FeReO₆ double perovskite. ***J. Synchrotron Rad.*** V.13, p.46-53, 2006.

FRUCHART, D.; BACMANN, M.; RANGO, P.; ISNARD, O.; LIESERT, S.; MIRAGLIA, S.; OBBADE, S.; SOUBEYROUX, J. L.; TOMEY, E.; WOLFERS, P., *Hydrogen in hard magnetic materials*, **J. Alloys and Compounds**, v. 253-254, p.121-127, 1997.

FRUCHART, D.; MIRAGLIA, S.; RANGO, P.; WOLFERS, P. *Hydrogen location in hard magnetic materials scheme, fundamental aspects, processes*, **J. Alloys and Compounds**, v. 383, p.17-22, 2004.

GUTFLEISH, O.; GEBEL, B.; MATTERN, Texture in a ternary $\text{Nd}_{16.2}\text{Fe}_{78.2}\text{B}_{5.6}$ powder using a modified hydrogenation – disproportionation – desorption - recombination process. **J. Magnetism and Magnetic Materials**. V.210, p.5, 2000.

HAE, W. K.; JUNG, H. K., Effect of hydrogen pressure on anisotropy of HDDR treated Nd-Fe-B type powder. **J. Magnetism and Magnetic Materials**. v. 304, p. 22-224, 2006.

HERBST, J. F.; CROAT, J. J.; PINKERTON, F. E.; YELON, W. B., Relationships between crystal structure and magnetic properties in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. **Physical Review B**, v.29, n.7, 1984.

HONKURA, Y.; MISHIMA, C.; HAMADA, N.; DRAZIE, G.; GUTFLEISH, O. Texture memory effect of Nd-Fe-B during hydrogen treatment. **J. Magnetism and Magnetic Materials**. V.290-291, p.1282-1285, 2005.

ICDD/PDF2 – Powder Diffraction File, edited by W. F. McClune, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, Pa, 2003.

ICSD Inorganic Crystal Structure Database - CD-ROM, Release 2003.

JILES, D.; Introduction to Magnetism and Magnetic Materials, 1ª edição, Editora Chapman e Hall, 1993, Inglaterra.

KIM, Y. B.; JEUNG, W. Y. The effects of additive elements and hydrogen pressure on the behaviour of hydrogen in Nd-Fe-B type alloys. *IEEE Trans. Mag.*, v. 33, n. 5, p.3829-3831, 1997.

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.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E., X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. New York, N.Y., John Wiley & Sons, Inc., A Wiley – Interscience Publication, 2nd edition, 1974.

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

LARSON, A. C.; VON DREELE, R.; *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos National Laboratory Report, LAUR 86-748, 2004.

LIESERT, S.; FRUCHART, D.; RANGO, P.; RIVOIRARD, S.; SOUBEYROX, J. L.; PERRIER DE LA BATHIE, R.; TOURNIER, R., *HDDR process of Nd-Fe-B with an excess of intergranular Nd-rich phase under magnetic field*, *J. Alloys and Compounds*, v. 262, p. 366, 1997.

LIU, S.; HAN, J.; DU, H.; WANG, C.; CHEN, H.; YANG, Y., Microstructural evolutions of Pr₁₃Fe₈₀B₇ alloys during solid HDDR process. *J. Magnetism and Magnetic Materials*. V.312, p. 337-341, 2007.

MOTTRAM, R. S.; WILLIAMS, A. J.; HARRIS, I. H., Blending additions of cobalt to Nd₁₆Fe₇₆B₈ milled powder to produce sintered magnets. *J. Magnetism and Magnetic Materials*. V.217, p.27-34, 2000.

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.

NIST Standard Reference Materials, SRM 676 – Alumina, National Institute of Standards and Technology, U.S. Commerce Department's Technology Administration, USA.

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: 14th INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, p. 467-472, September 1-4, São Paulo, Brazil, 1996.

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

REZENDE, S. M.; Magnetismo e Materiais Magnéticos no Brasil, publicado no Boletim da SBF, N^o 3, setembro, 1998, Pernambuco.

RIETVELD, H. M., *A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures*, ***J. Appl. Crystallography***, v. 2, p. 65-71, 1969.

RYBALKA, S. B.; GOLTSOV, V. A.; DIDUS, V. A.; FRUCHART, D. *Fundamentals of the HDDR treatment of $Nd_2Fe_{14}B$ type alloys*, ***J. Alloys and Compounds***, v. 356-357, p.390-394, 2003.

SAGAWA, M.; FUJIMURA, S.; TOGAWA, N.; YAMAMOTO, H. AND MATSUURA, Y., *New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe*. ***J. Appl. Phys.***, v.55, n.6, p. 2083-2087, 1984.

STRNAT, K. J.; STRNAT, R. M. W. *Rare earth-cobalt permanent magnets*. **J. Magnetism and Magnetic Materials**. v.100, p.38-56, 1991.

SUGIMOTO, S.; MURAI, H.; KOIKE, N.; NAKAMURA, H.; BOOK, D.; TEZUKA, N.; KAGOTANI, T.; OKADA, M.; HOMMA, M.; INOMATA, K., *Improvement of coercivity of anisotropic Nd-Fe-B HDDR powders by Ga addition*. **J. Magnetism and Magnetic Materials**. v.239, p.444-446, 2002.

TAKESHITA, T.; MORIMOTO, K., *Anisotropic Nd-Fe-B bonded magnets made from HDDR powders*. **J.Appl.Phys.**, v.79, p.5040, 1996.

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

TAKESHITA, T.; NAKAYAMA, R., In Proceedings of the 11th INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE – EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, Pittsburgh, p.49, 1990.

TAKIISHI, H.; *Estudo da microestrutura e propriedades de ligas magnéticas e ímãs permanentes de terras raras-metals de transição-boro processados com hidrogênio*. Tese de Doutorado, IPEN, São Paulo, 2001.

TOBY, B. H., EXPGUI - A graphical user interface for GSAS, **J. Appl. Cryst.**, v.34, p.210-221, 2001.

YAN, G.; WILLIAMS, A. J.; FARR, J. P. G.; HARRIS, I. R. The effect of density on the corrosion of NdFeB magnets. **J. Alloys and Compounds**, v.292, p. 266-274, 1999.

8 – TRABALHOS PUBLICADOS

FUSCO, A. G.; SILVA, S. C.; TAKIISHI, H.; FARIA, R. N., Effects of long heat treatments on magnetic properties of Pr-Fe-Co-B-Ga-Zr/Pr-Fe-B-Zr sintered magnets. In: III Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamento Térmico, Estância de São Pedro, 2006.

SILVA, S. C.; COELHO, B. G.; TAKIISHI, H.; FARIA, R. N., The effect of the desorption and recombination temperature on the magnetic properties of HDDR Pr-Fe-Co-B-Nb magnets. In: 17° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, 2006.

SILVA, S. C., FERREIRA, E. A., TAKIISHI, H.; FARIA, R. N., The effect of the processing temperature on the microstructures of Pr-Fe-Co-B-Nb HDDR magnets. In: Sixth International Latin-American Conference on Powder Technology, Búzios – RJ, 2007.

SILVA, S. C., DUVAIZEM, J. H., MARTINEZ, L. G., TAKIISHI, H.; FARIA, R. N., X-Ray diffraction analysis and magnetic properties of Pr-Fe-B HDDR powder and magnets. In: Sixth International Latin-American Conference on Powder Technology, Búzios – RJ, 2007.

FERREIRA, E. A., SILVA, S. C., TAKIISHI, H.; FARIA, R. N., Microstructure and Magnetic Properties of PrFeCoBNb Sintered Magnets Produced From HD and HDDR Powders. In: Sixth International Latin-American Conference on Powder Technology, Búzios – RJ, 2007.