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

ESTUDO DAS CORRELAÇÕES ENTRE MICROESTRUTURA, PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E FATOR DE QUADRATURA EM ÍMÃS SINTERIZADOS DE PrFeB e NdFeB PROCESSADOS COM HIDROGÊNIO

ELIO ALBERTO PÉRIGO

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

Orientador:
Dr. Rubens Nunes de Faria Jr.

Co-Orientador:
Dr. Cláudio Costa Motta

SÃO PAULO
2009

À minha querida Cristiane e aos meus pais, com amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho só foi possível com o auxílio de pessoas e instituições a quem expresso aqui meus mais sinceros agradecimentos:

ao Dr. Rubens Nunes de Faria Jr., pela paciência, disposição e orientação durante o desenvolvimento deste projeto;

ao Dr. Cláudio Costa Motta, pelas discussões ao longo da realização deste trabalho;

à toda equipe do Laboratório de Materiais Magnéticos do IPEN pela amizade e ajuda nos momentos de necessidade;

ao Dr. Nelson Batista de Lima pelo auxílio no desenvolvimento da metodologia para determinação do alinhamento cristalográfico por meio de difração de raios-X;

ao Dr. Ricardo M. L. Neto, por disponibilizar o moinho tipo planetário para a preparação dos ímãs sinterizados;

ao Dr. Luis F. C. P. de Lima, pelas proveitosas discussões;

ao Dr. Paulo A. P. Wendhausen, por disponibilizar as instalações do LABMAT da Universidade Federal de Santa Catarina, bem como ao Leonardo Ulian pelo auxílio nas medidas magnéticas;

ao Celso, Nildemar, Glauson e Renê pelo apoio na obtenção das imagens de microscopia eletrônica de varredura e difratogramas de raios-X;

à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo pela concessão da bolsa de estudos por meio do processo n.º 2005/04711-2;

ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, por suas instalações e oportunidade de desenvolvimento deste projeto;

ao Bruno Maeda e Ricardo Malaquias, pela convivência ao longo destes anos de estudo;

aos meus pais, Élio e Carmem, sem os quais estas linhas jamais teriam sido escritas, ao meu irmão Wellington e minha cunhada Sandra;

à minha querida Cristiane, por seu apoio e afeto nos momentos alegres e tristes desta jornada, bem como toda sua família pela ajuda sempre presente; e

a todas as pessoas que, embora não estejam explicitamente apresentadas aqui, contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste projeto.

ÍNDICE

Página

Lista de Símbolos v
Lista de Acrônimos vii
RESUMO viii
ABSTRACT x
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO 1
1.1 – Perspectiva Histórica 1
1.2 – Aplicações 6
1.3 – Objetivos 7
1.4 – Organização do trabalho 8
CAPÍTULO 2 – REVISÃO DA LITERATURA 10
2.1 – Histerese e propriedades magnéticas 10
2.2 – Fator de quadratura 12
2.2.1 – Caracterização do fator de quadratura 13
2.2.2 – Fatores que influenciam *FQ* 16
2.3 – Processamento de ímãs: uso de hidrogênio 18
2.4 – Processamento de ímãs: moagem de alta energia 24
2.5 – Conclusões do capítulo 26
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS 28
3.1 – Preparação dos ímãs 28
3.1.1 – Decrepitação por hidrogênio 28
3.1.2 – Moagem 31
3.1.3 – Secagem, orientação magnética, compactação e sinterização 32
3.2 – Caracterização magnética 35
3.3 – Densidade 36
3.4 – Preparação e caracterização metalográficas 36
3.5 – Difração de raios-X 40
3.6 – Correlação entre *FQ* e $(BH)_{max}$ 41
3.7 – Conclusões do capítulo 41

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO 42
4.1 – Caracterização microestrutural da liga magnética $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ 42
4.2 – Propriedades magnéticas e parâmetros microestruturais de ímãs preparados utilizando MAE 43
4.3 – Microestrutura e fator de quadratura: uma correlação quantitativa em ímãs sinterizados 54
4.4 – Efeito da temperatura sobre o fator de quadratura .. 62
4.5 – Correlação entre fator de quadratura e $(BH)_{máx}$ 71
4.6 – Qual o valor mínimo do fator de quadratura? 77
4.7 – Conclusões do capítulo 79
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES FINAIS 81
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 84
APÊNDICE A – Quantificação do alinhamento cristalográfico por difração de raios-X 85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 91

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Ampère.
B	Densidade de fluxo magnético.
$(BH)_{max}$	Produto de energia máximo.
f	Fração volumétrica da fase magnética em um ímã.
H	Intensidade de campo magnético.
$\mu_0 H_A$	Campo de anisotropia magnetocristalina.
J	Joule;
	Polarização magnética.
J_R	Remanência.
J_S	Polarização de saturação.
m	Metro.
m_i	Massa imersa do ímã, em água deionizada, para determinação da densidade.
m_s	Massa seca do ímã para determinação da densidade.
m_u	Massa úmida do ímã para determinação da densidade.
P	Fator de empacotamento.
$P_{i,f}$	Pressão inicial ou final de hidrogênio do vaso de pressurização para realização do processo HD.
R	Constante universal dos gases.
T	Tesla.
T_c	Temperatura de Curie.
$T_{i,f}$	Temperatura inicial ou final da amostra no processo HD.
t_m	Tempo de moagem.
v_m	Velocidade de moagem.
$\langle \cos \Theta \rangle$	Grau de alinhamento (orientação) cristalográfico.
$\bar{x}_C$	Circularidade média dos grãos de um ímã.
$\bar{x}_E$	Elongação média dos grãos de um ímã.
$\bar{x}_{TG}$	Tamanho médio dos grãos de um ímã.

α	Ângulo entre o eixo *c* da estrutura tetragonal da fase $TR_2Fe_{14}B$ e do campo magnético aplicado para orientação das partículas;
	Coeficiente de temperatura da remanência.
β	Ângulo de rotação da amostra em relação a um eixo normal a sua superfície;
	Coeficiente de temperatura da coercividade intrínseca.
η	Identificação da fase $TRFe_4B_4$.
μ_0	Permeabilidade magnética do vácuo.
$\mu_{0B}H_c$	Coercividade indutiva.
$\mu_{0J}H_c$	Coercividade intrínseca.
μ_0H_k	Campo reverso correspondente a 90% de J_R.
ρ	Densidade.
σ_C	Desvio padrão da circularidade média dos grãos de um ímã.
σ_E	Desvio padrão da elongação média dos grãos de um ímã.
σ_{TG}	Desvio padrão do tamanho médio dos grãos de um ímã.

LISTA DE ACRÔNIMOS

FQ	Fator de quadratura (calculado a partir da curva de desmagnetização).
$\overline{FQ_{norm}}$	Fator de quadratura médio normalizado.
gh	Grau de homogeneidade (calculado a partir de parâmetros microestruturais).
TR	Elemento do grupo das terras raras.
HD	Decrepitação por hidrogênio (Hydrogen Decrepitation).
HDDR	Hidrogenação – Desproporção – Dessorção – Recombinação (Hydrogenation – Desproportionation – Desorption – Recombination).
MAE	Moagem de alta energia.
MCB	Moagem convencional por bolas.

ESTUDO DAS CORRELAÇÕES ENTRE MICROESTRUTURA, PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E FATOR DE QUADRATURA DE ÍMÃS PrFeB e NdFeB PROCESSADOS COM HIDROGÊNIO E SINTERIZADOS

ÉLIO ALBERTO PÉRIGO

RESUMO

Neste trabalho, avaliou-se inicialmente a preparação de ímãs sinterizados de $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ (% at.) por meio de moagem de alta energia em moinho tipo planetário, averiguando-se os efeitos do tempo de moagem bem como da velocidade rotacional do moinho. Encontraram-se as melhores propriedades magnéticas para um magneto preparado com a matéria-prima cominuída durante 75 minutos e velocidade rotacional de 200rpm [J_R = (1,02 ± 0,02) T, $\mu_{0J}H_c$ = (1,42 ± 0,03) T e $(BH)_{max}$ = (200 ± 4) kJm^{-3}]. De forma a melhorar a remanência, reduziu-se o tempo de exposição da liga ao hidrogênio, de 60 minutos para 2 minutos, obtendo-se um ímã com J_R = (1,14 ± 0,02) T, $\mu_{0J}H_c$ = (1,44 ± 0,03) T e $(BH)_{max}$ = (250 ± 5) kJm^{-3}, constatando-se que a causa para a reduzida remanência no primeiro caso decorria do baixo grau de orientação cristalográfica. Durante esta investigação, desenvolveu-se e validou-se uma nova metodologia para quantificação do parâmetro <cos Θ>. Posteriormente, propôs-se uma correlação quantitativa inédita entre a microestrutura e o fator de quadratura em magnetos anisotrópicos de $TR_{16}Fe_{76}B_8$ (TR = Nd ou Pr) sinterizados. A expressão apresentada utiliza o tamanho, a elongação e a circularidade médios dos grãos e seus respectivos desvios padrões. Melhora-se o fator de quadratura quando a microestrutura apresenta grãos arredondados e com estreita distribuição de tamanho. A homogeneidade de tamanho dos grãos apresenta uma influência maior sobre o fator de quadratura quando comparada à homogeneidade de forma dos grãos. Ademais, verificou-se que o tratamento térmico após a sinterização melhora a

homogeneidade de forma ao passo que a moagem melhora a homogeneidade de tamanho dos grãos. Avaliou-se, adicionalmente, o efeito da temperatura sobre o fator de quadratura em magnetos sinterizados anisotrópicos, verificando-se que o mesmo é controlado principalmente por sua microestrutura e confirmando a expressão previamente proposta. Além disso, propôs-se uma correlação quantitativa entre o produto de energia máximo e o fator de quadratura. Compararam-se valores experimentais e calculados, utilizando a expressão apresentada, e a discrepância encontrada foi de 5%. Por fim, avaliou-se qual seria o valor mínimo do fator de quadratura em ímãs sinterizados, constatando-se que magnetos isotrópicos devem apresentar o menor valor para tal parâmetro em virtude do reduzido grau de alinhamento cristalográfico. Ademais, verificou-se que para este tipo de amostra, em geral, $0{,}20 \leq FQ \leq 0{,}30$.

RELATIONS MICROSTRUCTURE – MAGNETIC PROPERTIES – SQUARENESS FACTOR OF PrFeB AND NdFeB SINTERED MAGNETS PREPARED WITH HYDROGEN

ÉLIO ALBERTO PÉRIGO

ABSTRACT

In this work, it has firstly been evaluated the preparation of $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ sintered permanent magnets (% at.) by means of high-energy milling using a planetary ball mill. The influence of both milling speed and time has been verified. The best magnetic properties [J_R = (1.02 ± 0.02) T, $\mu_{0J}H_c$ = (1.42 ± 0.03) T and $(BH)_{max}$ = (200 ± 4) kJm^{-3}] have been found for a permanent magnet prepared with the magnetic alloy milled during 75 minutes using a rotational milling speed of 200 rpm. In order to improve the remanence, the hydrogen decrepitation process time has been reduced from 60 minutes to 2 minutes. In this case, it has been obtained a sintered magnet with J_R = (1.14 ± 0.02) T, $\mu_{0J}H_c$ = (1.44 ± 0.03) T and $(BH)_{max}$ = (250 ± 5) kJm^{-3} due to the improvement of crystallographic alignment of the hard magnetic phase. During such investigation, a new methodology to quantify the <cos Θ> parameter has been developed. Subsequently, for the first time, a quantitative correlation between the microstructure and the squareness factor in anisotropic sintered $RE_{16}Fe_{76}B_8$ (RE = Nd or Pr) magnets has been proposed. The presented expression utilizes the mean size, the mean elongation and the mean roundness of the hard magnetic grains as well as their respective standard deviations. The squareness factor can be improved with a microstructure with rounder grains and with a sharp grain size distribution. The grain size homogeneity is more important to enhance the squareness factor compared to grain shape homogeneity. Furthermore, it has also been verified that the annealing after sintering improves the grain shape homogeneity and the milling enhances the

grain size homogeneity. Moreover, the effect of the temperature on the squareness factor of anisotropic sintered magnets has also been evaluated. Such parameter is mainly controlled by the sample's microstructure, in agreement with the proposed expression. Furthermore, a quantitative correlation between the maximum energy product and the squareness factor has been proposed. Experimental and calculated values have been compared and the discrepancy found has been, in general, inferior to 5%. At last, the minimum squareness factor value of sintered permanent magnets has also been evaluated. Isotropic samples should show the smallest squareness factor due to the reduced degree of crystallographic alignment. In general, for this kind of sample, $0.20 \leq SF \leq 0.30$.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico em diversos ramos da engenharia (elétrica, eletrônica e de telecomunicações), especialmente a partir da década de 1980, está relacionado à evolução das propriedades magnéticas dos ímãs. Motores, computadores e dispositivos de microondas de potência são exemplos de equipamentos que dependem do uso de magnetos para sua satisfatória operação. Este capítulo apresenta uma breve introdução sobre ímãs e está dividido em 4 seções. A seção 1.1 apresenta uma breve perspectiva histórica do desenvolvimento desta classe de materiais. A seção 1.2 reporta possíveis aplicações de magnetos de TRFeB (TR = Nd ou Pr). A seção 1.3 expõe os objetivos deste projeto e, por fim, a seção 1.4 apresenta a organização deste trabalho. Ao longo deste texto, os termos *ímã* e *magneto* são intercambiáveis.

1.1 – Perspectiva Histórica

Utilizado como figura de mérito de um ímã, o produto de energia máximo $(BH)_{\max}$ expressa, indiretamente, o campo que pode ser produzido externamente ao magneto por unidade de volume de material [1]. Teoricamente, é uma propriedade limitada pela polarização de saturação J_s da fase magnética que constitui o ímã, expressa por:

$$(BH)_{\max} \leq \frac{J_S^2}{4\mu_0}, \qquad (1.1.1)$$

na qual μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo. Contudo, experimentalmente, a limitação do produto de energia máximo deve-se ao processo de fabricação do ímã e é dada por:

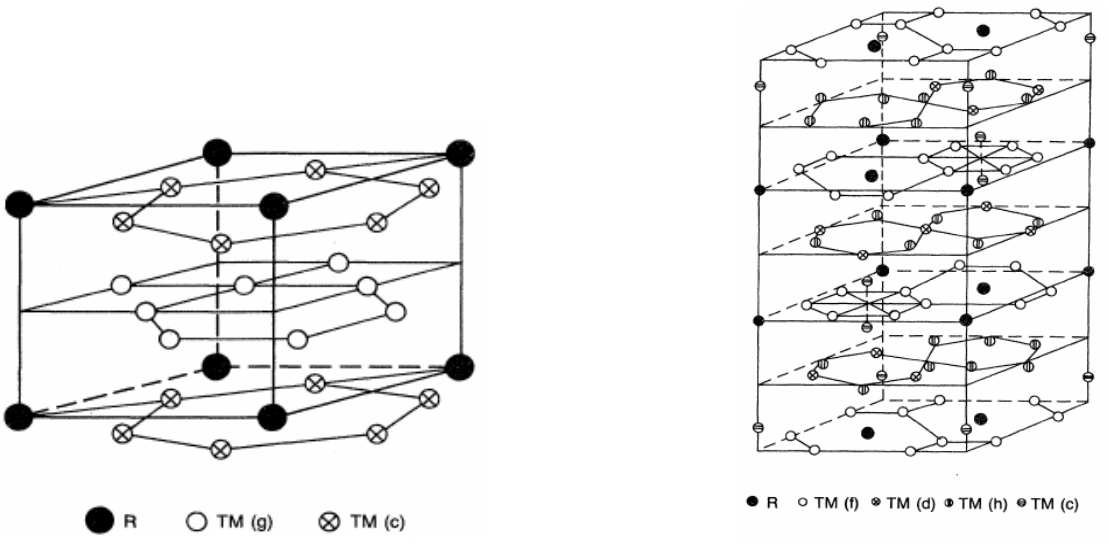
$$(BH)_{\max} \leq \frac{J_R^2}{4\mu_0}, \qquad (1.1.2)$$

onde J_R é a remanência (propriedade magnética abordada no capítulo seguinte). No Sistema Internacional de Unidades, J_S (bem como J_R), $(BH)_{\max}$ e μ_0 são expressos em tesla (T), Joule por metro cúbico (Jm^{-3}) e tesla metro por Ampère (Tm/A), respectivamente. Com base em (1.1.2), é possível avaliar, quantitativamente, a evolução da área de materiais magnéticos duros ao longo do século XX.

No início da década de 1940, desenvolveu-se uma liga magnética composta de alumínio, níquel, cobalto e ferro, contendo cobre e titânio em quantidades inferiores, denominada *alnico*. Em virtude da combinação de propriedades como a anisotropia de forma e microestrutura, é considerado o primeiro ímã permanente [2].

Uma década mais tarde, reportou-se um novo composto magnético, de estrutura cristalina hexagonal e composição $XFe_{12}O_{19}$ (X = Ba ou Sr), denominado *ferrita*. Sua remanência é inferior àquela obtida em ímãs alnico, embora sua razão custo / unidade de produto de energia também seja menor. Devido à sua elevada resistividade elétrica (por se tratar de um óxido), pode ser utilizada em aplicações de alta freqüência [3].

No final da década de 1960, apresentou-se uma nova fase magnética. Esta possuía em sua composição samário (pertencente ao conjunto de elementos conhecidos por terras raras) e cobalto, na proporção de 1:5 ($SmCo_5$) [3]. Tal composto possui estrutura cristalina hexagonal, do tipo $CaCu_5$ [1]. Em virtude da maior concentração de cobalto e maior polarização de saturação, investigou-se também a fase Sm_2Co_{17}. Esta apresenta estrutura cristalina romboédrica, do tipo Th_2Zn_{17}. Obtiveram-se produtos de energia máximo da ordem de 265 kJm^{-3} em ímãs nos quais a fase Sm_2Co_{17} é cercada pela fase $SmCo_5$ [1]. A Figura 1.1.1 mostra a célula unitária de ambas as fases.



(a) (b)

FIGURA 1.1.1 – Célula unitária da estrutura hexagonal $SmCo_5$ (a) e célula unitária da estrutura romboédrica Sm_2Co_{17} (b) [1].

Em 1983, duas linhas de pesquisa independentes apresentaram um novo material magnético. A primeira tratava sobre a obtenção de um material por meio de solidificação rápida, empregando o processo de "*melt-spinning*" de compostos TRFeB. A segunda, utilizando o mesmo tipo de composto, envolvia a obtenção deste mesmo material por meio de técnicas convencionais de metalurgia do pó (moagem, compactação e sinterização). Embora a fase magnética tenha sido identificada como $TR_3Fe_{21}B$, $TR_3Fe_{20}B$, $TR_3Fe_{20}B_2$, $TR_5Fe_{25}B_3$ e $TR_3Fe_{16}B$, reportaram-se pouco tempo depois sua real estequiometria ($TR_2Fe_{14}B$) bem como sua estrutura cristalina (tetragonal – grupo espacial $P4_2/mnm$), a qual é apresentada na Figura 1.1.2. A Tabela 1.1.1 apresenta os parâmetros de rede, volume da célula unitária, densidade, polarização de saturação, campo de anisotropia magnetocristalina e temperatura de Curie de diversos compostos $TR_2Fe_{14}B$. Note que os compostos $Nd_2Fe_{14}B$, $Pr_2Fe_{14}B$ e $Sm_2Fe_{14}B$ possuem a melhor combinação de propriedades magnéticas. A Tabela 1.1.2 lista, para cada elemento que constitui a estrutura NdFeB, o número de posições disponíveis bem como as coordenadas em unidades dos parâmetros de rede. Um resumo das propriedades magnéticas (explanadas no capítulo seguinte) dos compostos citados é listado na Tabela 1.1.3.

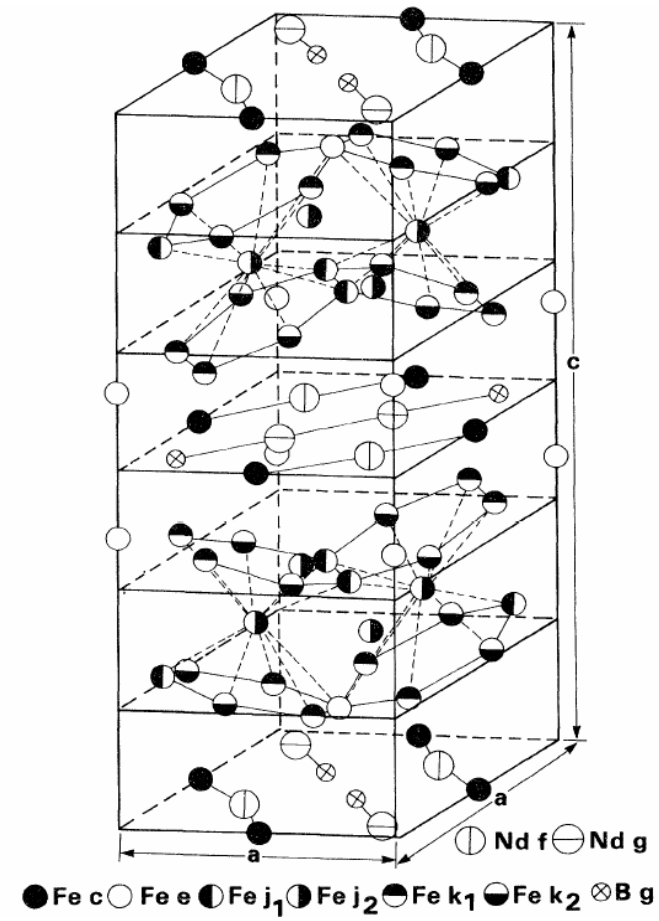


FIGURA 1.1.2 – Célula unitária tetragonal da fase $TR_2Fe_{14}B$, com TR = Nd [*1*].

TABELA 1.1.1 – Parâmetros de rede, volume da célula unitária, densidade, polarização de saturação, campo de anisotropia magnetocristalina e temperatura de Curie de diversos compostos $TR_2Fe_{14}B$ [1].

Composto	***a* (Å)**	***c* (Å)**	***V* (Å^3)**	**ρ (kgm^{-3})**	**J_S (T)**	**$\mu_0 H_A$ (T)**	**T_c (K)**
$La_2Fe_{14}B$	8,82	12,34	959,96	7400	1,38	2,0	530
$Ce_2Fe_{14}B$	8,76	12,11	929,29	7670	1,17	2,6	424
$Pr_2Fe_{14}B$	8,80	12,23	947,09	7540	1,56	7,5	565
$Nd_2Fe_{14}B$	8,80	12,15	940,90	7600	1,60	7,3	585
$Sm_2Fe_{14}B$	8,80	12,20	944,77	7720	1,52	> 15,0	616
$Gd_2Fe_{14}B$	8,79	12,09	934,12	7870	0,89	2,4	661
$Tb_2Fe_{14}B$	8,77	12,05	926,80	7960	0,70	~ 22,0	620
$Dy_2Fe_{14}B$	8,76	12,01	921,62	8050	0,71	~ 15,0	598
$Ho_2Fe_{14}B$	8,75	11,99	917,98	8120	0,81	7,5	573
$Er_2Fe_{14}B$	8,73	11,95	910,74	8220	0,90	0,8	554
$Tm_2Fe_{14}B$	8,73	11,93	909,22	8260	1,15	0,8	541
$Yb_2Fe_{14}B$	8,71	11,92	904,30	8360	~ 1,20	não disponível	524
$Lu_2Fe_{14}B$	8,70	11,85	896,93	8470	1,17	2,6	535
$Y_2Fe_{14}B$	8,76	12,00	920,85	7000	1,41	2,6	565
$Th_2Fe_{14}B$	8,80	12,17	942,44	8860	1,41	2,6	481

TABELA 1.1.2 – Posições atômicas e coordenadas (x, y, z) em unidades dos parâmetros de rede (*a* = 8,80Å e *c* =12,15Å) da fase magnética $TR_2Fe_{14}B$, para TR = Nd, com T = 295K [1].

Elemento	Posição	N° de posições	x	y	z
Nd	f	4	0,268	0,268	0
	g	4	0,140	-0,140	0
Fe	k_1	16	0,223	0,567	0,127
	k_2	16	0,037	0,360	0,176
	j_1	8	0,098	0,098	0,204
	j_2	8	0,317	0,317	0,246
	e	4	0,500	0,500	0,114
	c	4	0	0,500	0
B	g	4	0,371	-0,371	0

TABELA 1.1.3 – Propriedades magnéticas típicas dos ímãs disponíveis comercialmente [4].

Composto	J_R (T)	$\mu_{0J}H_c$ (T)	$(BH)_{max}$ (kJm^{-3})
Ferrita	0,35	0,40	25
$Alnico_5$	1,30	0,08	60
$Alnico_8$	0,85	0,18	55
$SmCo_5$	0,90	4,40	200
$SmCo_5$ / $SmCo_{17}$	1,15	3,77	260
$Nd_2Fe_{14}B$	1,52	1,88	450

1.2 – Aplicações

A Figura 1.2.1 mostra as áreas de aplicação de ímãs sinterizados de NdFeB na China, maior produtor mundial, em 2007 [5]. Empregou-se aproximadamente 40% da produção em alto-falantes e equipamentos de CD e DVD. Veículos elétricos também ocupam uma posição de destaque, com 13% do mercado. Entretanto, a utilização de magnetos não se restringe somente à indústria eletrônica. Ímãs de NdFeB também são aplicados na área médica, como por

exemplo em equipamentos de ressonância magnética (RM), equipamentos sem fio e telefonia celular.

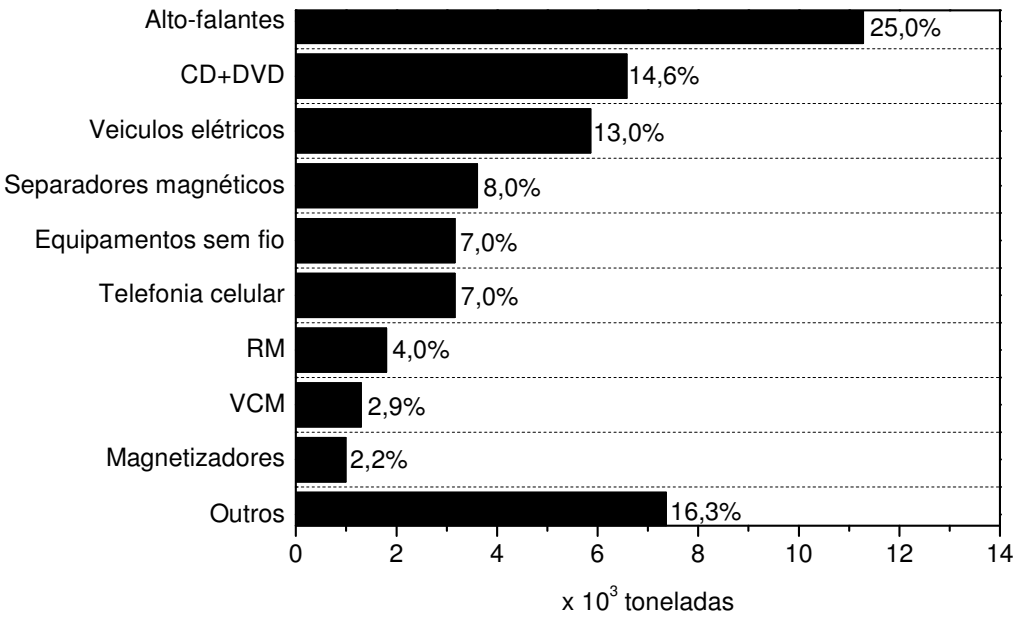


FIGURA 1.2.1 – Aplicações de ímãs sinterizados de NdFeB na China em 2007.

1.3 – Objetivos

Conforme mencionado anteriormente, reportam-se pesquisas sobre as propriedades magnéticas dos compostos $Nd_2Fe_{14}B$ e $Pr_2Fe_{14}B$ desde meados da década de 1980. Embora muitas informações tenham sido apresentadas, diversos temas ainda permanecem desconhecidos nas áreas de processamento e correlação entre parâmetros microestruturais e propriedades magnéticas desta classe de materiais. Desta forma, os objetivos deste trabalho consistem em:

i) *avaliar a viabilidade de preparação de ímãs sinterizados de PrFeB, empregando a liga $Pr_{16}Fe_{76}B_8$, utilizando moagem de alta energia* (*MAE*) *em moinho tipo planetário*. Este objetivo torna-se relevante face à reduzida quantidade de trabalhos referentes a este tema na literatura, especialmente com o tipo de moinho selecionado;

ii) *analisar a influência da microestrutura sobre o fator de quadratura*

de ímãs sinterizados de TRFeB. O fator de quadratura é um parâmetro raramente abordado na literatura e sua correlação quantitativa com a microestrutura em um magneto ainda não é completamente entendida;

iii) *estudar o comportamento do fator de quadratura para $T > T_{ambiente}$ em ímãs sinterizados de NdFeB e PrFeB.* A avaliação deste tema torna-se relevante visto que uma importante aplicação de magnetos é em motores. O aquecimento destes dispositivos certamente influencia as propriedades magnéticas dos ímãs. Desta forma, é necessário conhecer o comportamento de *FQ* para $T > T_{ambiente}$; e

iv) *investigar a influência do fator de quadratura sobre o produto de energia máximo de ímãs sinterizados da classe TRFeB.* Os magnetos somente atingem seu real produto de energia máximo quando o fator de quadratura é unitário. Em qualquer outro caso, $(BH)_{max}$ estará aquém do máximo valor experimentalmente atingível.

1.4 – Organização do trabalho

O **capítulo 2** apresenta uma breve revisão da literatura sobre a histerese em ímãs, discute o conceito de fator de quadratura, apresentando diversas metodologias para sua determinação e aborda o processamento de ímãs sinterizados, destacando o uso de hidrogênio e da moagem de alta energia.

O **capítulo 3** trata dos materiais e métodos empregados na preparação dos ímãs sinterizados avaliados, nas caracterizações magnética e microestrutural das amostras, nas condições experimentais das análises de difração de raios-X e apresenta informações sobre a correlação entre o fator de quadratura e o produto de energia máximo em ímãs sinterizados.

O **capítulo 4** reporta os resultados da caracterização microestrutural da liga magnética $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ bem como as propriedades magnéticas e parâmetros microestruturais dos ímãs sinterizados preparados com MAE. Adicionalmente, apresenta-se uma relação quantitativa entre a microestrutura e o fator de quadratura em ímãs anisotrópicos sinterizados de TRFeB e avalia-se o efeito da

temperatura sobre o fator de quadratura. Por fim, discute-se a influência do *FQ* sobre o produto de energia máximo e aborda-se sobre o valor mínimo do fator de quadratura.

O **capítulo 5** relata as conclusões obtidas durante o desenvolvimento deste projeto.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO DA LITERATURA

Desde o desenvolvimento do primeiro magneto, extensivos esforços têm sido concentrados na identificação de correlações entre microestrutura e propriedades magnéticas, especialmente com o advento das ligas TRFeB. Para um melhor entendimento destas correlações, é necessário definir quais propriedades devem ser maximizadas bem como apresentar as etapas de preparação envolvidas e suas respectivas influências. Este é o objetivo deste capítulo, que se encontra dividido em 5 seções. A seção 2.1 descreve, de forma simplificada, a histerese magnética identificando as propriedades avaliadas com base nesta caracterização. A seção 2.2 reporta o conceito de fator de quadratura, apresentando diversas metodologias para sua determinação. As seções 2.3 e 2.4 abordam o processamento de ímãs sinterizados, destacando o uso de hidrogênio e da moagem de alta energia. Por fim, a seção 2.5 apresenta as conclusões deste capítulo.

2.1 – Histerese e propriedades magnéticas

A caracterização de um magneto consiste na obtenção de seu ciclo de histerese, que pode ser entendido como a representação gráfica do comportamento magnético de um ímã frente a um campo magnetizante e/ou desmagnetizante. A obtenção de um ciclo de histerese, como mostrado na Figura 2.1.1 (a), depende de três grandezas: i-) o campo magnético aplicado $\mu_0 H$, responsável pela magnetização e desmagnetização do ímã; ii-) a polarização J, proveniente da magnetização da amostra; e iii-) a densidade de fluxo magnético B, a qual é dependente de $\mu_0 H$ e J. A relação entre estas três grandezas é expressa por [6-8]:

$$B = \mu_0 H + J, \qquad (2.1.1)$$

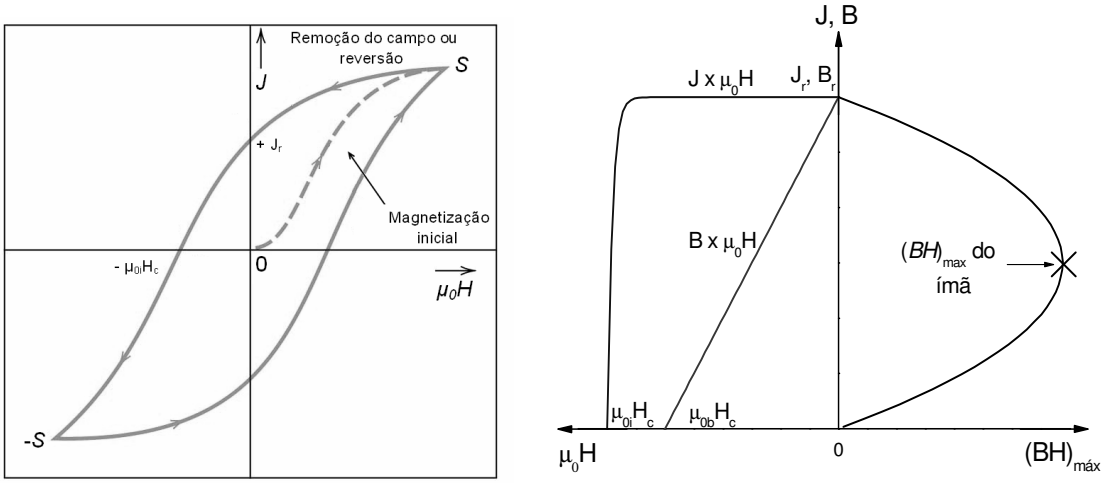
na qual B (bem como J) e H são expressos em tesla (T) e Ampère por metro (Am^{-1}), respectivamente. Cabe ressaltar que as três grandezas envolvidas são vetores, possuindo módulo, direção e sentido.

De forma simplificada, ao se aplicar um campo magnético crescente em uma amostra magnética desmagnetizada, obtém-se uma curva de magnetização inicial que atinge um valor máximo de polarização, denominado polarização de saturação J_S e representado, na Figura 2.1.1 (a), por S. A partir deste ponto, J possui um valor constante, embora B ainda possa ser acrescido em virtude da contribuição de $\mu_0 H$, como pode ser verificado em (2.1.1). Após a saturação, para $\mu_0 H = 0$, $B = J = J_R$. Conforme apresentado na seção 1.1, J_R é a *remanência* do ímã e representa a polarização remanescente da amostra após a remoção do campo magnetizante. É uma propriedade dependente do campo empregado na magnetização do ímã bem como do processo de fabricação da amostra.

Aplicando um campo magnético externo com sentido contrário ($\mu_0 H < 0$) àquele inicialmente utilizado, a curva se estende cruzando o eixo das abscissas em $\mu_{0J} H_c$, identificado por *coercividade intrínseca*. Este é o campo magnético necessário para tornar nula a polarização J da amostra. Similarmente a J_R, $\mu_{0J} H_c$ também é dependente do processo de fabricação da amostra. O processo físico de desmagnetização de ímãs de TRFeB envolve processos distintos: a rotação reversível e irreversível da magnetização. Ocorre, no primeiro caso, em grãos que não apresentam elevado grau de alinhamento cristalográfico e, portanto, dependem do parâmetro $\langle \cos \Theta \rangle$ (a ser discutido posteriormente) bem como da anisotropia magnetocristalina da fase $TR_2Fe_{14}B$, sendo independente do tamanho médio de grão (fator microestrutural). Por outro lado, a rotação irreversível da magnetização é susceptível à condição microestrutural do ímã. Após a saturação da amostra (posição $-S$) faz-se novamente $\mu_0 H = 0$ e, revertendo sua direção, completa-se o ciclo de histerese.

Em geral, para a obtenção das propriedades magnéticas de um ímã, utiliza-se a curva de desmagnetização, localizada no segundo quadrante do ciclo de histerese. Um exemplo desta curva é mostrado na Figura 2.1.1 (b). Neste caso, encontram-se as curvas $J \times \mu_0 H$ (denominada por curva intrínseca) e $B \times \mu_0 H$ (denominada por curva indutiva). A interseção da curva $B \times \mu_0 H$ com o

eixo das abscissas é denominada *coercividade indutiva* ($\mu_{0B}H_c$), expressa em tesla (T), e indica o campo magnético necessário para tornar nula a densidade de fluxo magnético *B*. O produto de energia máximo $(BH)_{max}$ é encontrado multiplicando-se cada valor da intensidade de campo magnético $\mu_0 H$ e sua respectiva densidade de fluxo magnético *B*. A Figura 2.1.1 (b) mostra, adicionalmente, o perfil do gráfico encontrado para $(BH)_{max}$ bem como o valor considerado do produto de energia máximo para a curva apresentada.



(*a*) (*b*)

FIGURA 2.1.1 – Histerese de um ímã: um ciclo completo (*a*) *e o segundo quadrante em destaque* (*b*).

2.2 – Fator de quadratura

Conforme mencionado na seção anterior, o segundo quadrante do ciclo de histerese fornece a remanência, a coercividade intrínseca, a coercividade indutiva e o produto de energia máximo de um ímã. De maneira complementar, é possível se determinar um indicador de estabilidade de um ímã frente a um campo desmagnetizante, denominado *fator de quadratura* (*FQ*) [9]. Tal parâmetro apresenta como valor máximo 1 e representa uma curva de desmagnetização perfeitamente retangular. Qualitativamente, neste caso em particular, metade do volume da amostra teriam seus domínios, ao mesmo tempo, revertidos em 180°. Ademais, o fator de quadratura também é considerado uma forma técnica de se

determinar a intensidade do campo desmagnetizante responsável pelo início da perda irreversível do ímã [10]. É possível encontrar ao menos quatro metodologias distintas de se determinar *FQ*, conforme relatado na subseção seguinte.

2.2.1 – Caracterização do fator de quadratura

A expressão freqüentemente empregada para a quantificação do *FQ* é dada por [11]:

$$FQ = \frac{\mu_0 H_k}{\mu_{0J} H_c}, \qquad (2.2.1)$$

na qual $\mu_0 H_k$ é a intensidade do campo magnético $\mu_0 H$ quando a polarização é reduzida a 90% de J_R [12]. Esta razão considera em seu cálculo a remanência, a coercividade intrínseca bem como a forma completa da curva $J \times \mu_0 H$ no segundo quadrante do ciclo de histerese, de tal forma que (2.2.1) seja amplamente aceita. Vale salientar que equipamentos para a caracterização magnética de ímãs também empregam tal definição. A representação gráfica desta metodologia é mostrada na Figura 2.2.1.

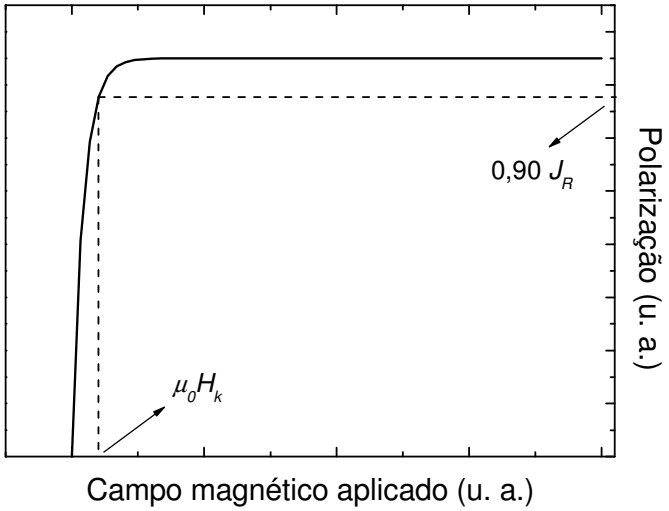


FIGURA 2.2.1 – Representação gráfica do fator de quadratura empregando a expressão (2.2.1).

De acordo com Martin e colaboradores [13], a quadratura da curva de desmagnetização de um ímã depende somente da remanência e do produto de energia máximo do magneto, seguindo a relação:

$$FQ \leq \frac{4\mu_0 (BH)_{\max}}{J_R^2}. \qquad (2.2.2)$$

Tal expressão usa como base a equação (1.1.2 – vide página 2), com a adição do fator de quadratura. Desta forma, comparando-se magnetos com valores semelhantes de J_R, uma mudança em $(BH)_{\max}$ seria proporcional a alteração em *FQ*. Entretanto, tal metodologia deve ser aplicada com cuidado uma vez que é possível se obter ímãs com *FQ* próximos à unidade utilizando (2.2.2) e, visualmente, verificar que isto não procede, conforme apresentado na Figura 2.2.2. Ademais, comparando-se os resultados de *FQ* encontrados por meio de (2.2.1) e (2.2.2) verifica-se que, em geral, os valores obtidos por meio da segunda expressão são superiores, conforme listado na Tabela 2.2.1. Contudo, vale ressaltar que ambas as metodologias resultam em um fator de quadratura unitário para magnetos que apresentam o segundo quadrante perfeitamente retangular.

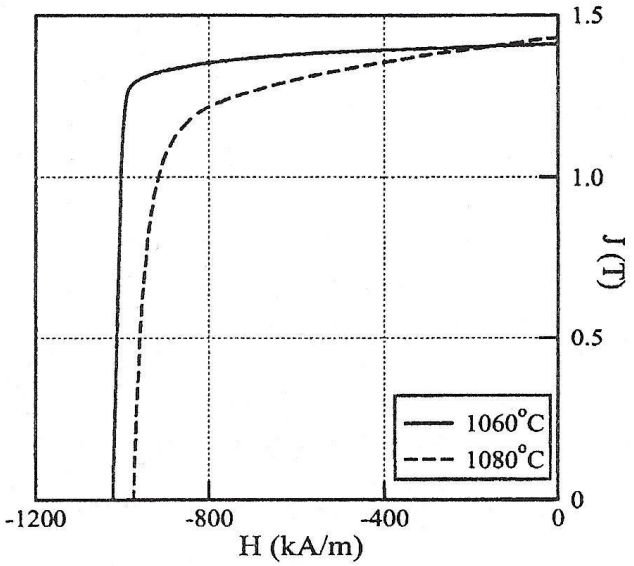


FIGURA 2.2.2 – Curvas de desmagnetização de magnetos $Nd_{13,02}Dy_{0,70}Fe_{75,76}Co_{3,38}B_{6,00}Al_{1,00}Cu_{0,14}$ sinterizados a 1060ºC e 1080ºC [*14*].

TABELA 2.2.1 – Propriedades magnéticas e fatores de quadratura (utilizando as expressões (2.2.1) e (2.2.2)) de ímãs sinterizados de $Pr_{15}Fe_{bal}Co_8B_7Nb_{0,05}M_{0,15}$ (M = Al, Si, P, Cu, Ga ou Dy) [15].

Composição	J_R **(mT)** **± 2%**	$(BH)_{máx}$ **(kJm^{-3})** **± 1%**	***FQ* (2.2.1)**	***FQ* (2.2.2)**
$Pr_{15}Fe_{bal}Co_8B_7Nb_{0,05}$ (Padrão)	1150	247	0,84	0,94
Padrão + $Al_{0,15}$	1080	210	0,71	0,90
Padrão + $Si_{0,15}$	1100	218	0,81	0,91
Padrão + $Cu_{0,15}$	1140	240	0,81	0,93
Padrão + $Dy_{0,15}$	1050	207	0,82	0,94
Padrão + $P_{0,15}$	1140	242	0,85	0,94
Padrão + $Ga_{0,15}$	1150	246	0,86	0,93

Takata e colaboradores [16] citam outras duas metodologias para quantificar *FQ*. A primeira utiliza a razão entre a remanência e a polarização de saturação:

$$FQ = \frac{J_R}{J_S}. \tag{2.2.3}$$

Embora tal razão resulte em um parâmetro adimensional, como esperado para o fator de quadratura, a mesma é empregada usualmente para estimar o grau de alinhamento cristalográfico (textura) de ímãs [17] e, portanto, não é adequada para a quantificação de *FQ*. Entretanto, a textura influencia fortemente o *FQ*, conforme será discutido no capítulo 4. A segunda metodologia refere-se à razão entre a coercividade indutiva e a coercividade intrínseca:

$$FQ = \frac{\mu_{0B} H_c}{\mu_{0J} H_c}. \tag{2.2.4}$$

Esta metodologia, similarmente ao caso anterior, não é adequada à quantificação de *FQ*. Tal fato também será discutido em detalhes no capítulo 4, ao se avaliar a influência do fator de quadratura no produto de energia máximo.

2.2.2 – Fatores que influenciam *FQ*

A quadratura da curva de desmagnetização de ímãs de TRFeB é um tema raramente abordado na literatura. Uma investigação sobre os efeitos do teor de oxigênio sobre a microestrutura e as propriedades magnéticas de magnetos sinterizados de $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ e $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ é apresentada por Corfield e colaboradores [18]. Em tal trabalho, compararam-se os fatores de quadratura de ambas as composições preparadas sob as mesmas condições. Verificou-se que os magnetos de $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ apresentam valores superiores de *FQ* quando comparados àqueles obtidos com ímãs de $Pr_{16}Fe_{76}B_8$. Entretanto, o segundo apresenta valores superiores de coercividade intrínseca, mesmo para maiores teores de oxigênio, fato este parcialmente correlacionado com o menor grau de alinhamento cristalográfico da fase $Pr_2Fe_{14}B$. Amostras de ambos os compostos, possuindo baixos teores de oxigênio, apresentaram um crescimento de grão excessivo durante a sinterização. O acréscimo no teor de oxigênio resultou na eliminação de crescimento anormal de grão para ambos os materiais e, com uma melhor homogeneidade microestrutural, obtiveram uma melhoria no fator de quadratura. A Figura 2.2.3 mostra o *FQ* em função do teor de oxigênio em magnetos sinterizados de composição $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ e $Pr_{16}Fe_{76}B_8$.

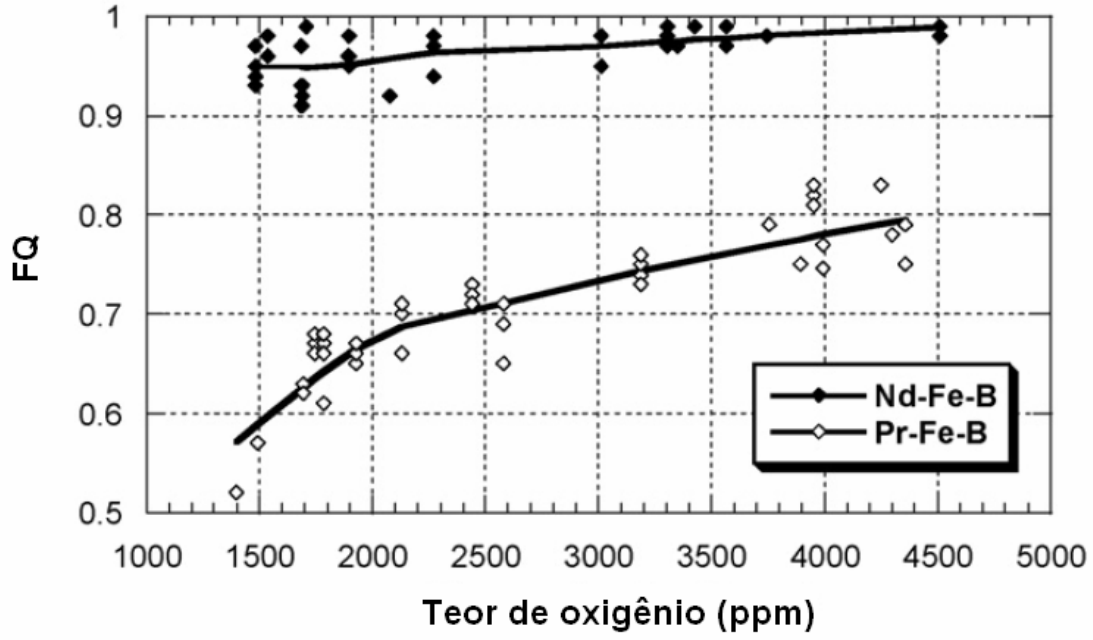


FIGURA 2.2.3 – Fator de quadratura em função do teor de oxigênio para ímãs de *$Nd_{16}Fe_{76}B_8$ e $Pr_{16}Fe_{76}B_8$* (*adaptado de* [*18*]).

Branagan e colaboradores [12] reportam sobre a maximização da quadratura do segundo quadrante do ciclo de histerese por meio da minimização de gradientes na microestrutura. De acordo com os autores, a curva de desmagnetização de materiais preparados via "*melt-spinning*" é fortemente influenciada pela microestrutura da amostra, bem como a presença de defeitos, tais como fases magnéticas moles e/ou gradientes no tamanho de grão.

Yamamoto e colaboradores [14] reportam que aditivos influenciam o fator de quadratura em ímãs sinterizados de NdFeB. De forma a evitar o crescimento anormal de grão, testaram-se diversos aditivos tais como Si, V, W, Zr, Ta ou Mo. De acordo com os autores, Zr ou Hf são capazes de aumentar a temperatura de sinterização para até 1353K (1080 ºC) e possibilitam a obtenção de fatores de quadratura acima de 0,95. A Figura 2.2.4 mostra o valor de *FQ* para os magnetos sinterizados de $Nd_{13,02}Dy_{0,70}Fe_{75,76}Co_{3,38}B_{6,00}Al_{1,00}Cu_{0,14}M_{0,14}$ (M = Si, V, W, Zr, Hf, Ta, Mo, Ti, Nb ou Cr).

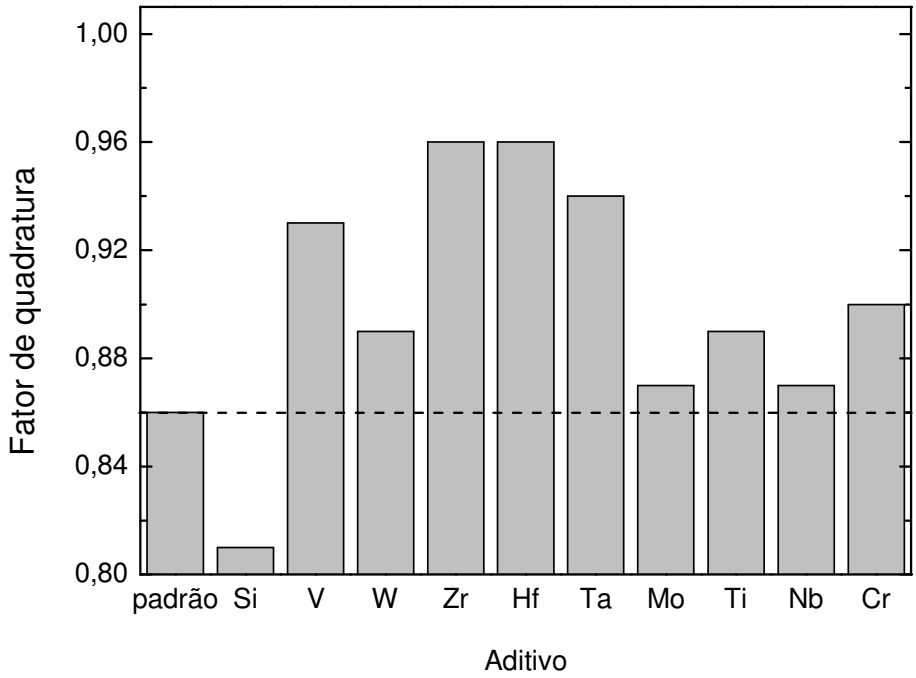


FIGURA 2.2.4 – Fator de quadratura para imãs sinterizados de $Nd_{13,02}Dy_{0,70}Fe_{75,76}Co_{3,38}B_{6,00}Al_{1,00}Cu_{0,14}M_{0,14}$ (M = Si, V, W, Zr, Hf, Ta, Mo, Ti, Nb ou Cr) [14].

Maki e Hirosawa [19] analisaram a quadratura da curva de desmagnetização

de ímãs de NdFeB preparados utilizando o processo de hidrogenação-desproporção-dessorção-recombinação (HDDR). Magnetos anisotrópicos preparados por HDDR apresentam uma larga distribuição de orientação do eixo de fácil magnetização, fato este que contribuiria para a reduzida quadratura da curva de desmagnetização desta classe de materiais. Além disso, avaliou-se a distribuição da coercividade, comparando-a com aquela verificada em ímãs isotrópicos sinterizados e preparados por "*melt-spinning*". Neste caso, os autores constataram que o ímã fabricado por meio de processo HDDR contém regiões (possivelmente grãos) com 0,50T ≤ $\mu_{0J}H_c$ ≤ 1,20T, embora os três tipos de amostras apresentem a mesma coercividade intrínseca. De acordo com os autores, este resultado mostra que ímãs preparados utilizando o processo HDDR apresentam uma dispersão em sua coercividade intrínseca, contribuindo para a reduzida quadratura deste tipo de magneto.

2.3 – Processamento de ímãs: uso de hidrogênio

O uso de hidrogênio no processamento de ímãs contendo terras raras iniciou-se com Harris e colaboradores em 1978 para a composição $SmCo_5$. Neste composto, hidrogênio é absorvido e dessorvido da matéria-prima à temperatura ambiente, anteriormente aos procedimentos de alinhamento magnético e compactação. Posteriormente, se estendeu a utilização da decrepitação por hidrogênio (hydrogen decrepitation – HD) à produção do composto Sm_2(Co, Fe, Cu, Zr)$_{17}$. Neste caso, tornou-se necessária a combinação de alta pressão de hidrogênio bem como temperaturas da ordem de 473K (200 ºC) [20]. No caso de ímãs sinterizados, alinha-se magneticamente o material particulado em seu estado hidrogenado, removendo o hidrogênio durante a etapa de sinterização a vácuo [21]. Com o advento dos magnetos do tipo TRFeB, iniciaram-se investigações referentes ao comportamento de absorção de hidrogênio por este material.

Harris e colaboradores [22] avaliaram a absorção de hidrogênio pela liga $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ (% at.) a pressão de 33 bar e temperatura ambiente. Verificou-se a ocorrência da decrepitação do material, iniciada a partir dos contornos de grão, seguida da absorção de hidrogênio pela fase magnética $Nd_2Fe_{14}B$, ocasionando a

expansão da célula unitária tetragonal, confirmada por meio de análises de difração de raios-X. Um desenho esquemático deste processo é apresentado na Figura 2.3.1. Avaliou-se a dessorção de hidrogênio em vácuo também para uma amostra em pó. Entre 423K – 533K (150ºC – 260°C), ocorre a primeira etapa de dessorção da liga $Nd_{15}Fe_{77}B_8$, proveniente da fase $Nd_2Fe_{14}B$. Posteriormente, entre 623K – 923K (350ºC – 650°C), ocorre a segunda etapa de dessorção de hidrogênio, advinda da fase rica em neodímio, localizada nos contornos de grão.

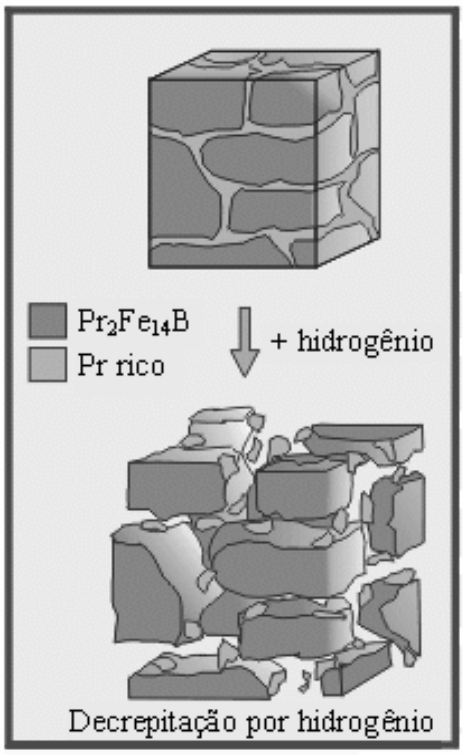


FIGURA 2.3.1 – Desenho esquemático do processo de decrepitação por hidrogênio.

Pourarian e colaboradores [23] avaliaram o efeito do hidrogênio absorvido no comportamento magnético da fase magnética $TR_2Fe_{14}B$ (TR = Ce, Pr, Nd, Sm ou Y). Constatou-se que tais compostos absorvem de 4,4 a 6 átomos de hidrogênio por fórmula unitária, acompanhada por sua expansão volumétrica que varia entre 4% e 6%. A absorção de hidrogênio aumenta o momento magnético do ferro em todos os hidretos investigados, além de influenciar na direção de fácil magnetização, à temperatura ambiente, dos compostos contendo Pr e Y. O campo de anisotropia magnetocristalina das fases $Nd_2Fe_{14}B$ e $Ce_2Fe_{14}B$ são reduzidos, um indicativo que a anisotropia do ferro e das terras raras é alterada

com a presença de hidrogênio. A Tabela 2.3.1 apresenta os parâmetros de rede, os momentos magnéticos de saturação, o campo de anisotropia magnetocristalina e a direção de fácil magnetização dos compostos avaliados.

TABELA 2.3.1 – Parâmetros de rede, variação volumétrica da célula unitária, momentos magnéticos de saturação, campo de anisotropia magnetocristalina e direção de fácil magnetização para diversos compostos $TR_2Fe_{14}B$ e hidretos [23].

Composto	***a* (Å)**	***c* (Å)**	**$\Delta V/V$ (%)**	**μ_s (μ_B/f.u.)**	**$\mu_0 H_A$ (T)**	**Magnetização**
$Y_2Fe_{14}B$	8,774	12,049	4,2	27,5	2,73	Axial
$Y_2Fe_{14}BH_{4,5}$	8,912	12,168		29,7	-	Planar
$Ce_2Fe_{14}B$	8,767	12,121	5,5	24,0	3,71	Axial
$Ce_2Fe_{14}BH_{4,4}$	8,930	12,326		29,1	1,01	Axial
$Pr_2Fe_{14}B$	8,814	12,253	6,2	31,0	7,93	Axial
$Pr_2Fe_{14}BH_5$	9,006	12,464		33,9	-	Planar
$Nd_2Fe_{14}B$	8,807	12,203	5,4	32,2	7,07	Axial
$Nd_2Fe_{14}BH_{4,9}$	8,984	12,365		34,1	1,75	Axial
$Sm_2Fe_{14}B$	8,814	12,160	3,8	28,6	-	Planar
$Sm_2Fe_{14}BH_{\sim 6}$	8,933	12,288		30,9	-	Planar

Harris e McGuiness [24] descrevem e discutem o uso de hidrogênio no processamento de ímãs do tipo TRFeB. De acordo com os autores, a forma do pó resultante do processo HD depende do estado inicial da liga, sumarizada na Tabela 2.3.2. Caso a liga apresente quantidades significantes de Fe-α, então uma partícula em formato "*flake*" será obtida. Este resultado é típico de um material que apresenta certo grau de ductilidade. Neste processo, hidrogênio se difunde para o interior da liga até certa profundidade e devido à variação volumétrica associada com a solubilidade de hidrogênio, ocorre a fratura gerando a partícula "*flake*". Caso a matéria-prima esteja homogeneizada, não existirá Fe-α presente na liga de tal forma que o processo não gerará um material particulado em formato "f*lake*" em virtude da natureza mais frágil da liga. As reações provenientes deste processo para compostos NdFeB são dadas por:

$$TR + (y / 2)H_2 \rightarrow TRH_y + \Delta H, \qquad (2.3.1)$$

para a fase rica em TR, onde *y* depende da temperatura e pressão. Referente à fase magnética, tem-se

$$TR_2Fe_{14}B + (x / 2)H_2 \rightarrow TR_2Fe_{14}BH_x + \Delta H, \qquad (2.3.2)$$

na qual *x* depende da temperatura e pressão e ΔH indica que as reações são exotérmicas, isto é, ocorre a liberação de calor. Apesar da formação do hidreto demonstrado em (2.3.2), a estrutura cristalina da fase magnética permanece inalterada, com um acréscimo nos parâmetros de rede de acordo com a absorção de hidrogênio. Vantagens do processo HD, segundo os autores, são descritas a seguir:

- a liga é transformada rapidamente em um material friável. Possíveis dificuldades associadas com a dureza da amostra são removidas;

- a dessorção do hidrogênio durante o aquecimento na etapa de sinterização produz um ambiente redutor; e

- o processo HD permite um melhor controle do tamanho, forma e distribuição das partículas. Tipos possíveis de fratura com o uso do processo HD e aparência do material após absorção de hidrogênio são listados na Tabela 2.3.2.

TABELA 2.3.2 – Tipos possíveis de fratura com o uso do processo HD e aparência do material após absorção de hidrogênio [24].

Tipo de fratura	Aparência
1 – Fratura intergranular	Pó pode apresentar formato equiaxial, colunar ou variações destas formas. Superfície homogênea com contornos de grão aderidos na superfície
2 – Fratura transgranular	
(i) aleatório	Formas irregulares com aspecto pontiagudo Superfícies homogêneas se houve fratura frágil
(ii) planos de clivagem	Formas regulares Superfícies homogêneas
(iii) interface de fase secundária	Depende da natureza da interface, resultando em agulhas, placas, etc.
3 – Fratura dúctil	Efeito “onion skin”. Partículas com formato de flocos com superfície irregular. Alta área superficial

Harris e colaboradores [25] avaliaram o comportamento de absorção e dessorção de hidrogênio da liga $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ (exposta a 1 bar de H_2) e $Nd_{11,8}Fe_{82,4}B_{5,8}$ ($Nd_2Fe_{14}B$ tratada termicamente por 5 dias a 1223K (950ºC) e exposta a 1 bar de H_2) por meio de análise termogravimétrica e espectrometria de massa. O acréscimo de massa na formação do hidreto na liga $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ ($Nd_{16}Fe_{76}B_8H_{28}$) é de (0,42 ± 0,02)%. A dessorção ocorre em um processo de dois estágios, primeiro da fase matriz $Nd_2Fe_{14}B$ e, em seguida, dos contornos de grão. Para a liga $Nd_{11,8}Fe_{82,4}B_{5,8}$, necessitou-se de aquecimento até 433K (160ºC) para a ocorrência do processo HD, obtendo-se o hidreto $Nd_2Fe_{14}BH_{2,7}$.

Isnard e colaboradores [26] avaliaram a localização do hidrogênio na estrutura cristalina do composto $Nd_2Fe_{14}B$ por meio de análises de difração de nêutrons utilizando amostras em pó. Os autores verificaram que a inserção de hidrogênio envolve a ocupação de quatro sítios intersticiais distintos. Ademais, o esquema de preenchimento de hidrogênio no composto $Nd_2Fe_{14}B$ é semelhante àquele verificado para a série $Ce_2Fe_{14}BH_x$. A inserção de hidrogênio causa uma redução na distância entre os átomos de neodímio e boro. Adicionalmente, se relacionou o aumento na distância entre os átomos de ferro com a variação na temperatura de Curie. A Figura 2.3.2 mostra na estrutura cristalina do composto $Nd_2Fe_{14}B$, as posições intersticiais ocupadas pelo hidrogênio. A Tabela 2.3.3 apresenta a variação dos parâmetros de rede e volume da célula unitária, temperatura de Curie e variação volumétrica por átomo de hidrogênio absorvido na fase $Nd_2Fe_{14}B$ e a Tabela 2.3.4 reporta a taxa de ocupação dos interstícios utilizados pelo átomo de H para diferentes compostos $Nd_2Fe_{14}BH_x$.

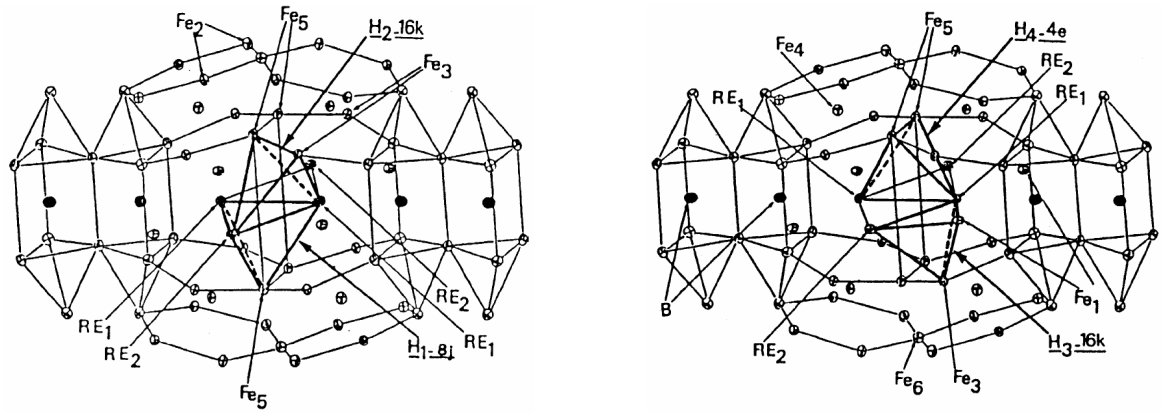


FIGURA 2.3.2 – Interstícios ocupados pelo átomo de hidrogênio na estrutura do composto $Nd_2Fe_{14}B$ [26].

TABELA 2.3.3 – Parâmetros de rede e temperatura de Curie dos compostos $Nd_2Fe_{14}BH_x$ [26].

Composto	*a* (Å)	*c* (Å)	*V* (Å^3)	T_c (K)	$\Delta V/H$ (Å^3/at.)
$Nd_2Fe_{14}B$	8,805	12,206	946	588	-
$Nd_2Fe_{14}BH$	8,841	12,242	957	628	2,7
$Nd_2Fe_{14}BH_2$	8,869	12,294	967	654	2,6
$Nd_2Fe_{14}BH_3$	8,906	12,327	978	662	2,7
$Nd_2Fe_{14}BH_4$	8,917	12,344	982	665	2,3
$Nd_2Fe_{14}BH_{4,5}$	8,926	12,366	985	670	2,1

TABELA 2.3.4 – Taxa de ocupação, em percentagem, dos diferentes interstícios utilizados pelo átomo de hidrogênio para diferentes compostos $Nd_2Fe_{14}BH_x$ (x = 1, 2, 3 e 4) [26].

Sítio	Posição	Átomos vizinhos	x = 1	x = 2	x=3	x = 4
H(1)	8j	2x Nd(2), Nd(1), Fe(5)	50	41	39	24
H(2)	$16k_1$	Nd(2), Nd(1), Fe(3), Fe(5)	1	26	38	48
H(3)	$16k_2$	Nd(2), Nd(1), Fe(3), Fe(1)	0	0	23	49
H(4)	4e	2x Nd(2), 2x Fe(5)	0	0	9	37

2.4 – Processamento de ímãs: moagem de alta energia

A utilização de moagem de alta energia para a produção de ímãs sinterizados de TRFeB é um tema pouco abordado na literatura, visto à reduzida quantidade de trabalhos sobre o assunto. McGuiness e colaboradores [21] reportam a preparação de um magneto de composição $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ (conhecida comercialmente por "*Neomax*") a partir da combinação do processo HD e moagem "*attritor*". Realizou-se a etapa de moagem em 25 minutos. Alinhou-se e compactou-se o pó resultante, hidretado e com tamanho médio de partícula de 2,1 µm, com posterior sinterização a 1353K (1080 ºC) durante 1 h. Este ímã apresentou J_R = 1,175 T, $\mu_{0J}H_c$ = 0,93 T e $(BH)_{máx}$ = 250 kJm^{-3}.

Mottram e colaboradores [27] prepararam ímãs com a composição

$Nd_{16}Fe_{76}B_8$ em um moinho vibratório, desenvolvido por aquele grupo, sob atmosfera de hidrogênio com pressão de 2 bar. Realizou-se a decrepitação por hidrogênio juntamente com a moagem, e o tempo de processo da segunda etapa variou entre 30 e 360 minutos. Com este tipo de moinho, ocorreu uma redução no tamanho de partícula com o aumento do tempo de moagem, seguindo uma relação exponencial. Atingiu-se um ponto ótimo para as propriedades magnéticas com o tempo de moagem de 240 minutos, com uma subseqüente queda. A Tabela 2.4.1 reporta os resultados obtidos.

TABELA 2.4.1 – Resumo dos resultados para diversos tempos de moagem de magnetos preparados em moinho tipo vibratório [27].

Tempo de moagem (min)	**Tamanho de partícula (μm)**	**$(BH)_{máx}$ (kJm^{-3}) ± 1%**	**J_R (T) ± 0,5%**	**$\mu_{0J}H_c$ (T) ± 0,5%**	***FQ***
30	10,2	239	1,18	0,50	0,85
60	8,0	263	1,25	0,53	0,89
120	7,2	282	1,28	0,71	0,85
240	7,0	287	1,27	0,73	0,80
360	6,5	278	1,27	0,62	0,84

Kianvash e Harris [28] investigaram a possibilidade de substituição da moagem convencional com bolas (MCB) em um moinho vibratório, utilizando hidrogênio como atmosfera (meio) de moagem, em busca de um método mais rápido para a preparação de um pó suficientemente fino para a produção de ímãs sinterizados de NdFeB, com base na liga magnética $Nd_{16}Fe_{76}B_8$. Obtiveram um tamanho médio de partícula utilizando esta técnica, para 50 gramas de material após 4 horas de moagem ou para 300 gramas de material após 10 horas de moagem, inferior a 5 μm. Tal dimensão é inferior àquela dos pós produzidos por meio de MCB ou mesmo "*jet-milling*". A Tabela 2.4.2 reporta as propriedades magnéticas dos magnetos produzidos com a liga $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ para processos utilizando 50 gramas de pó. A Tabela 2.4.3 apresenta as propriedades magnéticas de ímãs $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ para processos utilizando 300 gramas de pó. Atribuíram-se os altos valores de remanência: i) ao tamanho médio de partícula;

(b) à utilização do processo HD no interior do moinho; (c) à moagem em um ambiente seco; e (d) à natureza redutora do hidrogênio.

TABELA 2.4.2 – Propriedades magnéticas dos ímãs sinterizados com composição $Nd_{16}Fe_{76}B_8$, para diversos tempos de moagem, para processos com 50g de pó [28].

Tempo de moagem (horas)	**$(BH)_{máx}$ (kJm^{-3}) ± 1%**	**J_R (T) ± 0,5%**	**$\mu_{0J}H_c$ (T) ± 0,5%**	***FQ***
1	146	1,068	0,52	0,21
2	175	1,145	0,61	0,25
3	256	1,235	0,80	0,80
4	331,5	1,370	0,82	0,86
8	292,5	1,294	0,83	0,84
16	289	1,266	0,82	0,80

TABELA 2.4.3 – Propriedades magnéticas dos ímãs sinterizados com composição $Nd_{16}Fe_{76}B_8$, para diversos tempos de moagem, para processos com 300g de pó [28].

Tempo de moagem (horas)	**$(BH)_{máx}$ kJm^{-3} ± 1%**	**J_R (T) ± 0,5%**	**$\mu_{0J}H_c$ (T) ± 0,5%**	**Fator de quadratura**
2	96	0,985	0,45	0,17
4	152	1,050	0,53	0,23
6	166	1,134	0,62	0,26
8	291	1,276	0,81	0,78
10	312	1,304	0,82	0,80
12	296	1,288	0,81	0,75

2.5 – Conclusões do capítulo

Neste capítulo, apresentou-se primeiramente uma breve explanação sobre a histerese e as propriedades magnéticas avaliadas em ímãs, independentemente de sua composição química. Abordou-se, em seguida, o significado do fator de quadratura, parâmetro empregado na área de materiais magneticamente duros

para se indicar a estabilidade de um magneto frente a um campo desmagnetizante. Reportaram-se quatro metodologias distintas para se determinar *FQ*, constatando-se que a razão entre o campo $\mu_0 H_K$ e a coercividade intrínseca $\mu_{0J} H_c$ é a expressão mais adequada uma vez que considera em seu cálculo a remanência, a coercividade intrínseca bem como a forma completa da curva $J \times \mu_0 H$ no segundo quadrante do ciclo de histerese. Posteriormente, relataram-se os efeitos do hidrogênio sobre o processamento e as propriedades magnéticas dos compostos TRFeB. Neste caso, verificou-se que alterações na polarização de saturação e no campo de anisotropia magnetocristalina influenciam, respectivamente, remanência e coercividade intrínseca. Por fim, relataram-se as propriedades magnéticas de ímãs sinterizados preparados utilizando moagem de alta energia, notando-se uma característica em comum a todos os magnetos, independentemente do tipo de moinho: as amostras apresentaram baixo valor de $\mu_{0J} H_c$ (< 1 T).

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo, que descreve o procedimento experimental adotado neste trabalho, está dividido em sete seções. Inicialmente, a seção 3.1 apresenta as etapas de preparação de um ímã sinterizado. A seção 3.2 trata da caracterização magnética das amostras. Posteriormente, a seção 3.3 aborda os procedimentos para a medida de densidade. A seção 3.4 reporta a metodologia para a preparação e caracterização metalográficas. A seção 3.5 relata as condições experimentais das análises de difração de raios-X. A seção 3.6 apresenta informações sobre a correlação entre o fator de quadratura e o produto de energia máximo em ímãs sinterizados e, por fim, a seção 3.7 reporta as conclusões deste capítulo.

3.1 Preparação dos ímãs

As etapas empregadas na preparação de cada magneto neste trabalho são reportadas em detalhes nas subseções seguintes.

3.1.1 – Decrepitação por hidrogênio

A preparação de cada ímã partiu da britagem manual da liga bruta de fusão, adquirida da Less Common Metals Ltd., em fragmentos com dimensão inferior ao diâmetro do cadinho utilizado no processo HD (Φ = 15mm – fabricado em aço inoxidável 316L), o qual é mostrado na Figura 3.1.1. Em cada experimento, envolveu-se (14,00 ± 0,02)g de amostra em uma folha de aço inoxidável para inserção em um vaso de hidrogenação fabricado em aço inoxidável 312. Empregou-se em todos os experimentos de hidrogenação, como pressão inicial de trabalho, 0,2MPa (2bar) [29], variando-se o tempo de exposição do material ao hidrogênio entre 2 e 60 minutos. Tal fato será discutido no capítulo posterior. O sistema de decrepitação por hidrogênio, constituído do vaso de hidrogenação e uma bomba de vácuo mecânica de dois estágios Edwards modelo E2M2

acoplada a um medidor Pirani, é apresentado na Figura 3.1.2. A liga magnética antes e após o processo HD é mostrada na Figura 3.1.3.

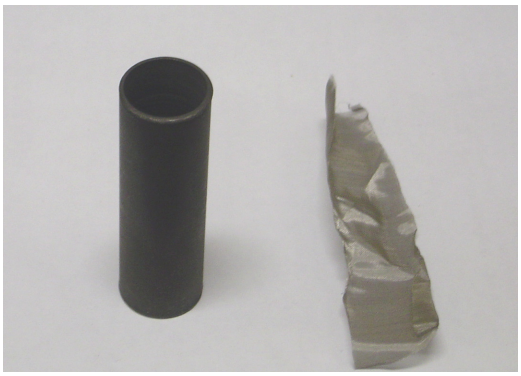
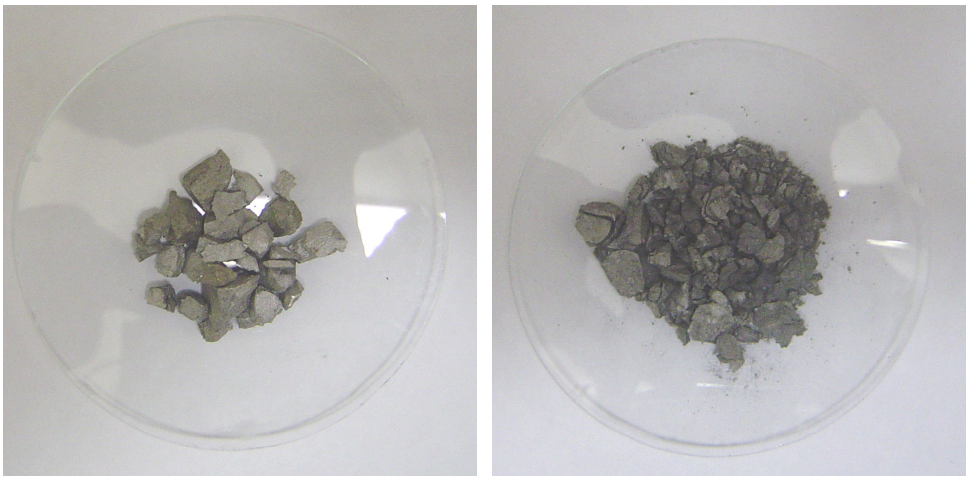


FIGURA 3.1.1 – Cadinho e rede de aço inox utilizados no processo HD.

FIGURA 3.1.2 – Sistema de decrepitação por hidrogênio.



(*a*) (*b*)

FIGURA 3.1.3 – Liga $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ antes (a) e após (b) o processo HD.

Adicionalmente, estimou-se o ganho de massa da liga $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ utilizando, como base de cálculo, a equação de estado dos gases ideais. Tal escolha baseou-se em Nussenveig [30] o qual reporta que, para um sistema sob a pressão de 0,2MPa, tal expressão ainda é adequada. Antes do início do processo HD, determinou-se o número de moles de hidrogênio no interior do sistema utilizando a seguinte expressão:

$$n_i = \frac{P_i V}{R T_i}, \tag{3.1.1}$$

na qual n_i, P_i e T_i são o número de moles, a pressão de H_2 e a temperatura do sistema antes do início do processo de absorção, V é o volume ocupado pelo gás e R é a constante universal dos gases. Após a realização do processo HD, o sistema pode ser descrito por:

$$n_f = \frac{P_f V_f}{R T_f}, \tag{3.1.2}$$

na qual n_f, P_f e T_f são o número final de moles, a pressão de H_2 e a temperatura no sistema. O volume do sistema não se altera durante a realização do processo de decrepitação por hidrogênio e, portanto, o cálculo torna-se independente de V. Por outro lado, sabe-se que a absorção de hidrogênio por compostos TRFeB causa um aumento na temperatura da amostra. De forma a tornar este problema independente também de T, é necessário que T_i e T_f sejam iguais. Um valor que satisfaz esta condição é a temperatura ambiente visto que este é o valor desta grandeza antes e após o processo HD. Contudo, com relação ao segundo caso (após o término da decrepitação), é preciso ressaltar que T_f alcança a temperatura ambiente após um período de tempo muito maior quando comparado ao tempo de duração do processo HD. A partir destas considerações, tornou-se possível escrever:

$$n_f = n_i \frac{P_f}{P_i}. \qquad (3.1.3)$$

A quantidade de hidrogênio absorvida pela amostra, em moles, será dada por:

$$w = \Delta n = n_f - n_i. \qquad (3.1.4)$$

A massa de hidrogênio absorvida pode, então, ser determinada multiplicando *w* e a massa molar do hidrogênio (2g/mol), a qual será identificada por *W*. Por fim, uma forma mais geral de apresentar este resultado é normalizar *W* pela massa *m* da amostra:

$$\%W = \frac{W}{m} \times 100. \qquad (3.1.5)$$

Estimou-se *%W* para a liga $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ por meio de cinco ensaios distintos, utilizando as seguintes condições iniciais: $m_{amostra}$ = (16,00 ± 0,02)g, $P_{inicial}$ = 0,2MPa e $T_{inicial}$ = T_{final} = 298K. Cabe ressaltar que se escolheu tal massa de amostra, superior àquela empregada normalmente para a preparação dos ímãs, com o objetivo de garantir uma quantidade mensurável de hidrogênio utilizando, para posterior comprovação experimental, uma balança analítica.

3.1.2 – Moagem

Encerrada a etapa de decrepitação por hidrogênio, transferiu-se o material resultante para um pote de moagem de aço inoxidável juntamente com esferas também fabricadas em aço inoxidável. A proporção corpos moedores : massa de amostra foi de 10:1. Neste trabalho, utilizou-se um moinho tipo planetário Pulverisette 5, mostrado na Figura 3.1.4, variando-se o tempo de moagem entre 30 e 90 minutos, com intervalos de 15 minutos e velocidades de moagem entre 150rpm e 300rpm, com intervalos de 50rpm. Adotou-se como meio de moagem ciclohexano, de forma a evitar a oxidação das partículas e a formação de aglomerados. Adicionalmente, prepararam-se amostras isotrópicas utilizando,

como método alternativo, moagem convencional por bolas. Neste caso específico, os tempos de moagem variaram entre 2,5 e 15 horas.

FIGURA 3.1.4 – Moinho planetário Pulverisette 5.

3.1.3 – Secagem, orientação magnética, compactação e sinterização

Concluída a etapa de moagem, realizou-se a secagem do material, utilizando uma bomba de vácuo mecânica de dois estágios Edwards modelo 5 acoplada a um medidor Pirani. Após a evaporação total do ciclohexano, adaptou-se ao moinho um dispositivo que possibilita a transferência do pó, sob atmosfera inerte, para um molde cilíndrico polimérico, como mostra a Figura 3.1.5. Em seguida, orientou-se o material hidrogenado e moído aplicando-se três pulsos, provenientes da descarga de um conjunto de capacitores, por meio de um magnetizador LDJ modelo 450-20C, apresentado na Figura 3.1.6. Todos os ímãs foram magnetizados com um campo de 6 T.

Após a orientação das partículas, compactou-se isostaticamente cada amostra à pressão de 200MPa à temperatura ambiente. O sistema utilizado é apresentado na Figura 3.1.7. Por fim realizou-se a sinterização, utilizando um

sistema composto de uma retorta conectada a um sistema de vácuo constituído por uma bomba mecânica acoplada a uma bomba difusora Edwards modelo SB63, conforme mostrado na Figura 3.1.8. Este procedimento é desempenhado rapidamente visto que o pó oxida prontamente ao ar. Os parâmetros deste último processo são mostrados na Figura 3.1.9.

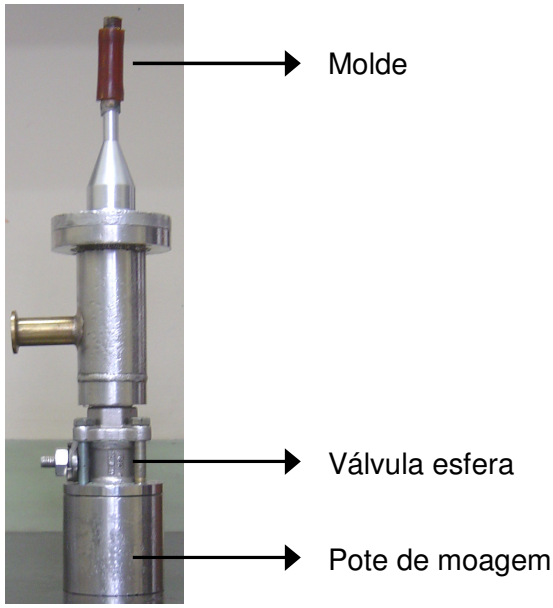


FIGURA 3.1.5 – Sistema de transferência do pó [*29*].

FIGURA 3.1.6 – Magnetizador LDJ 450-20C.

FIGURA 3.1.7 – Sistema de compactação isostática.

FIGURA 3.1.8 – Sistema de sinterização.

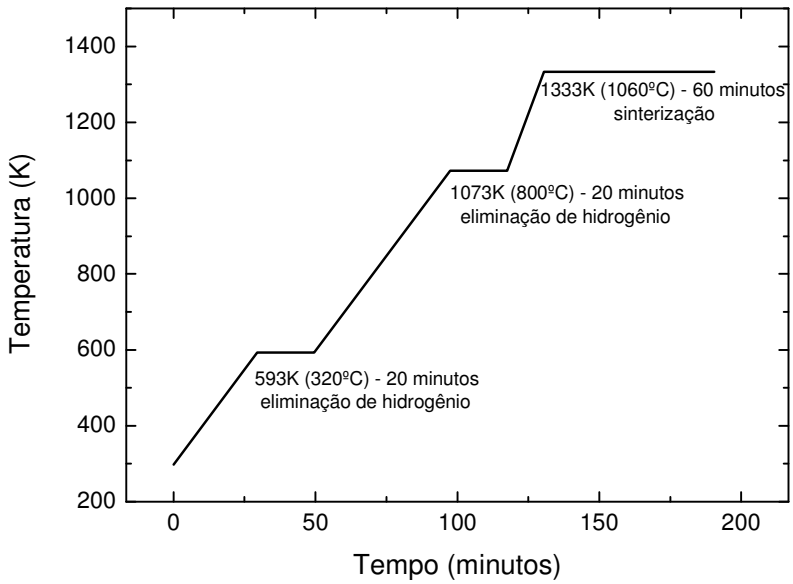


FIGURA 3.1.9 – Perfil de aquecimento durante a etapa de sinterização.

3.2 – Caracterização magnética

Realizou-se a caracterização magnética de cada ímã preparado utilizando um permeâmetro LDJ modelo BH-5000, mostrado na Figura 3.2.1, o qual fornece a remanência e a coercividade intrínseca do magneto analisado por meio do segundo quadrante do ciclo da histerese. Calibrou-se o sistema por meio de um ímã com propriedades magnéticas previamente determinadas. Obteve-se o produto de energia máximo $(BH)_{max}$ com base na curva indutiva $B \times \mu_0 H$, conforme mencionado no capítulo 2. Adicionalmente, calculou-se o fator de quadratura utilizando a expressão (2.2.1 – vide página 13).

FIGURA 3.2.1 – Permeâmetro BH-5000.

3.3 – Densidade

Utilizou-se o método de Arquimedes para a determinação da densidade dos ímãs sinterizados. O arranjo experimental consiste em uma balança digital Mettler Toledo modelo AG204 em que a amostra permanece suspensa por um suporte parcialmente submerso em água deionizada à temperatura ambiente. Para o cálculo da densidade ρ, utilizou-se a expressão:

$$\rho = \left(\frac{m_s}{m_u - m_i} \right) \rho_{H_2O} , \qquad (3.3.1)$$

na qual m_s é a massa da amostra seca, m_u é a massa da amostra úmida, m_i é a massa da amostra submersa e ρ_{H2O} é a densidade da água deionizada.

3.4 – Preparação e caracterização metalográficas

Para a caracterização metalográfica da matéria-prima e dos ímãs preparados, empregaram-se técnicas convencionais de lixamento e polimento. Realizou-se o ataque químico das amostras, para visualização dos grãos, com água-régia (solução de água destilada – ácido clorídrico – ácido nítrico na proporção 1:2:1 em volume) durante 5 segundos. As imagens metalográficas foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Philips modelo XL30

acoplado a um sistema de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Valendo-se das imagens metalográficas das amostras atacadas quimicamente, utilizou-se o analisador de imagem ImageTool versão 3.0 [31]. Trata-se de um programa gratuito que possibilita a análise de micrografias obtidas diretamente do microscópio eletrônico ou mesmo de imagens preparadas manualmente e, posteriormente, digitalizadas. Quantificaram-se os seguintes parâmetros microestruturais:

- *tamanho de grão* $\overline{x}_{TG}$: o diâmetro de um círculo com área igual à da imagem original obtida na amostra, conforme mostrado na Figura 3.4.1;

- *elongação* $\overline{x}_{E}$: a razão entre o comprimento do menor eixo e o comprimento do maior eixo do grão. Ambos os eixos devem ser perpendiculares [32]. Neste trabalho adotou-se a relação inversa com o intuito de se obter elongações (razões de aspecto) superiores a 1; e

- *circularidade* $\overline{x}_{C}$: a razão entre a área de um grão, multiplicada por 4π, e o seu perímetro ao quadrado.

Desta forma, com base na Figura 3.4.1, estimou-se a homogeneidade dos ímãs, separando-a em duas categorias: i) homogeneidade de tamanho, representada pelo tamanho médio de grão e seu desvio padrão; e ii) homogeneidade de forma, representado pela circularidade e elongação médias dos grãos e seus respectivos desvios padrões.

Analisou-se, no mínimo, 600 grãos em cada ímã considerando a superfície paralela à direção do vetor magnetização de cada magneto. Determinaram-se os valores médios e os desvios padrões de cada parâmetro microestrutural acima citado (σ_{TG}, σ_{E} e σ_{c}, respectivamente) tomando-se por base a distribuição de freqüência de cada parâmetro, ajustando-a para um perfil gaussiano. Os perfis típicos do tamanho de grão, elongação e circularidade são apresentados na Figura 3.4.2 (a – c).

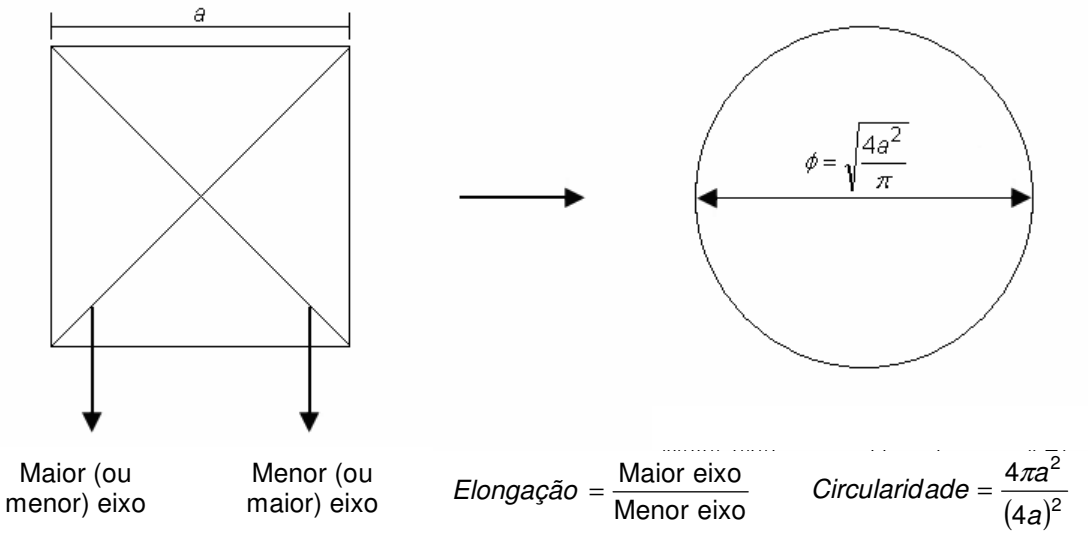
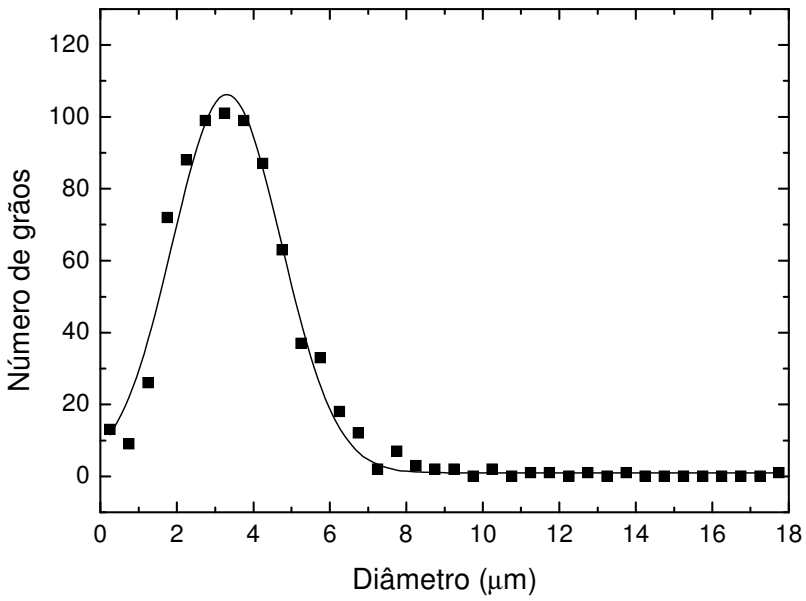
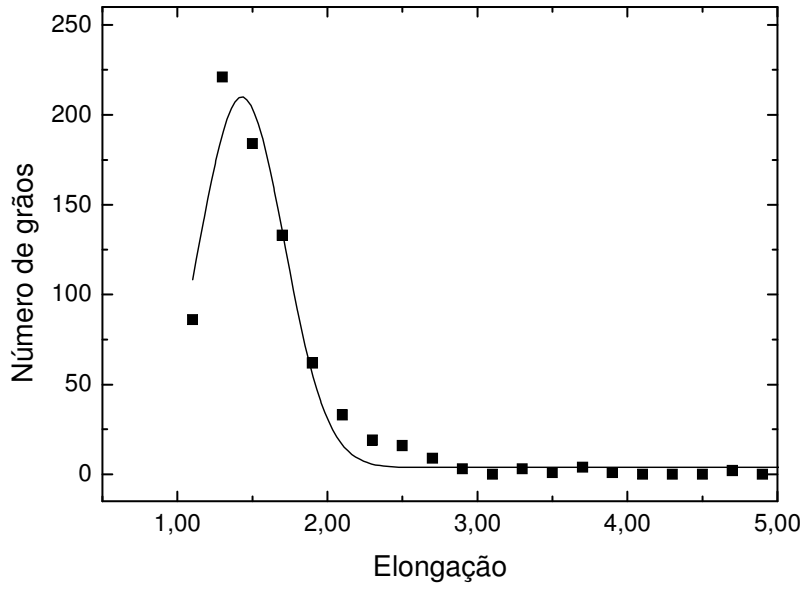


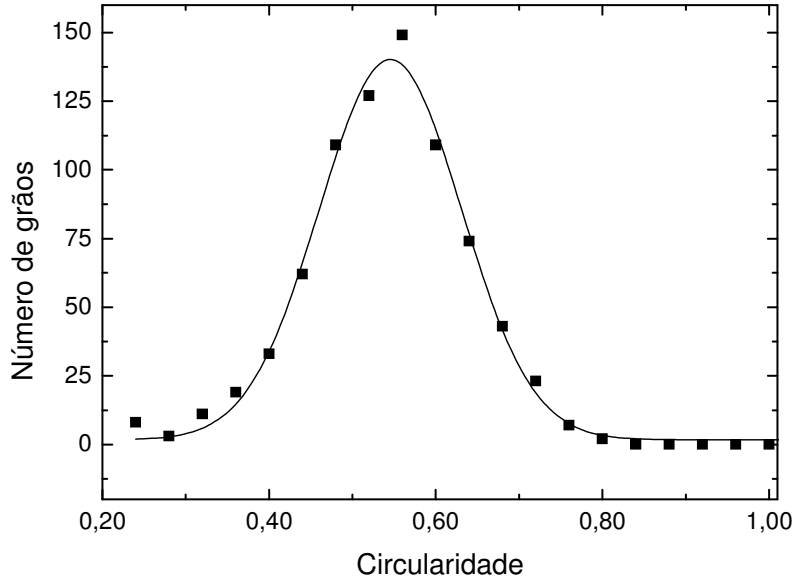
FIGURA 3.4.1 – Um quadrado transformado em um objeto circular, ambos apresentando a mesma área.



(*a*)



(*b*)



(*c*)

FIGURA 3.4.2 – Perfis típicos da distribuição (a) do tamanho dos grãos, (b) da elongação dos grãos e (c) da circularidade dos grãos.

3.5 – Difração de raios-X

Caracterizou-se, inicialmente, a orientação cristalográfica dos magnetos preparados a partir da figura de pólo do plano cristalino (004) empregando um difratômetro RIGAKU modelo RINT 2000 com goniômetro de textura. Utilizou-se radiação CrKα (comprimento de onda λ = 2,29092 Å). Os principais parâmetros operacionais são apresentados a seguir:

Método: Reflexão de Schulz;
Radiação: CrKα;
Filtro: Vanádio; e
Variação angular: $0 \leq \alpha \leq 75º$ (ângulo entre o eixo *c* da estrutura tetragonal da fase $Pr_2Fe_{14}B$ e do campo magnético aplicado para orientação das partículas);

$0 \leq \beta \leq 360º$ (ângulo de rotação da amostra em relação a um eixo normal a sua superfície);
Passo: 5º.

Posicionou-se cada amostra no goniômetro de textura de tal forma que a direção de magnetização de cada ímã permanecesse paralela ao eixo de rotação *β*. A partir das figuras de pólo bi e tridimensionais, se obteve as curvas de intensidade do plano (004) em relação ao ângulo *α*, normalizadas utilizando a expressão:

$$I(\alpha_j) = \frac{\sum_{i=1}^{72} f(\alpha_j, \beta_i)}{72 I(\alpha_j)}, \text{ com } 1 \leq j \leq 16. \qquad (3.5.1)$$

Ajustou-se cada curva obtida utilizando uma distribuição Gaussiana e determinou-se o valor de <cos Θ> empregando a equação sugerida por Herbst e Tracy [33]:

$$\langle \cos \Theta \rangle = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\alpha)\sin(\alpha)\cos(\alpha)d\alpha}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\alpha)\sin(\alpha)d\alpha}. \qquad (3.5.2)$$

Posteriormente, a título de comparação, realizaram-se as análises de difração de raios-X para quantificação do grau de orientação cristalográfica em um difratômetro Rigaku modelo Multiflex com software de controle e aquisição de dados. Utilizou-se radiação CuKα (comprimento de onda λ = 1,5406 Å) com 20º ≤ 2Θ ≤ 70º e taxa de varredura de 1º min^{-1}. A metodologia empregada é descrita no Apêndice A.

3.6 – Correlação entre *FQ* e $(BH)_{max}$

A metodologia empregada para a correlação entre o fator de quadratura e o produto de energia máximo será apresentada no capítulo 4, juntamente com os respectivos resultados, para facilitar o acompanhamento do leitor.

3.7 – Conclusões do capítulo

Neste capítulo, apresentaram-se inicialmente as etapas de preparação dos magnetos sinterizados, abordando-se posteriormente a metodologia para a estimativa do ganho de massa da liga $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ após o processo de decrepitação por hidrogênio. Por fim, descreveram-se as metodologias para as caracterizações magnética, metalográfica e de difração de raios-X.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos ao longo deste projeto. A seção 4.1 aborda a caracterização microestrutural da liga magnética $Pr_{16}Fe_{76}B_8$. A seção 4.2 reporta sobre as propriedades magnéticas e parâmetros microestruturais dos ímãs sinterizados preparados com MAE. A seção 4.3 apresenta uma relação quantitativa entre a microestrutura e o fator de quadratura em ímãs anisotrópicos sinterizados de TRFeB (TR = Nd ou Pr). A seção 4.4 avalia o efeito da temperatura sobre o fator de quadratura. A seção 4.5 aborda a influência do *FQ* sobre o produto de energia máximo. A seção 4.6 discute sobre o valor mínimo do fator de quadratura e, por fim, a seção 4.7 apresenta as conclusões deste capítulo.

4.1 – Caracterização microestrutural da liga magnética $Pr_{16}Fe_{76}B_8$

A Figura 4.1.1 mostra a microestrutura típica da liga magnética $Pr_{16}Fe_{76}B_8$. Encontraram-se quatro fases: $Pr_2Fe_{14}B$ (matriz - Φ), $Pr_{1+\varepsilon}Fe_4B_4$ (identificada por *η*), ferro alfa e a fase rica em praseodímio, localizada nos contornos de grão. Na Tabela 4.1.1 reporta-se a composição química de cada fase.

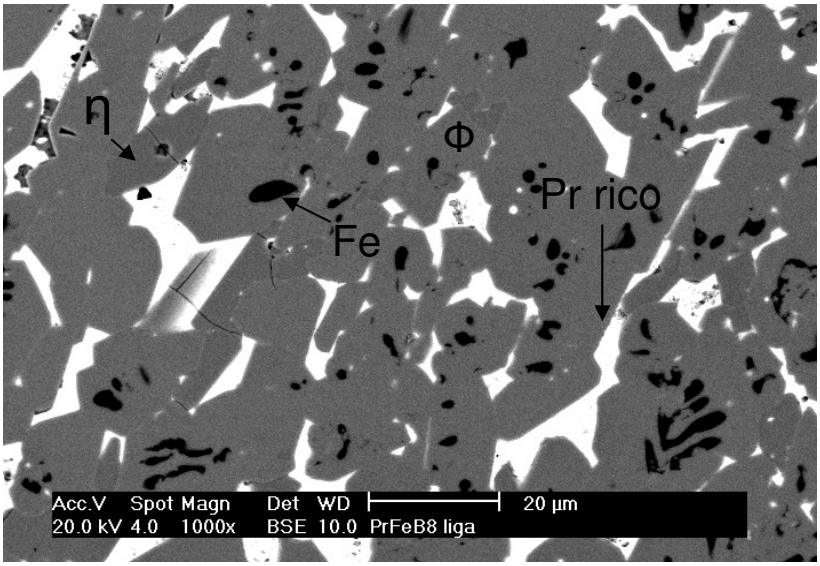


FIGURA 4.1.1 – Micrografia obtida por elétrons retro-espalhados da liga $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ como recebida. As fases presentes estão identificadas.

TABELA 4.1.1 – Composição química das fases encontradas na liga $Pr_{16}Fe_{76}B_8$.

Fase	Composição química (% at.)	
	Pr	**Fe**
$Pr_2Fe_{14}B$ (ϕ)	13,4 ± 0,3	86,6 ± 1,7
$Pr_{1+\varepsilon}Fe_4B_4$ (η)	24,9 ± 0,5	75,1 ± 1,5
Fase rica em Pr	83,3 ± 1,6	12,5 ± 0,3
Fe-α	< 1	> 99

4.2 – Propriedades magnéticas e parâmetros microestruturais de ímãs preparados utilizando MAE

Apresenta-se, na Figura 4.2.1, as propriedades magnéticas para os ímãs de $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ utilizando a liga decrepitada por 60 minutos empregando v_m = 200rpm durante 30 ≤ t_m ≤ 90 minutos. Verifica-se uma melhora na remanência até 75 minutos de moagem, com J_R = (1,02 ± 0,02) T. Contudo, este valor está aquém do reportado para magnetos de mesma composição preparados utilizando MCB (~1,20 T) [34-35]. A coercividade intrínseca, por sua vez, apresentou um acréscimo gradual com o aumento do tempo de moagem. Após 75 minutos, $\mu_{0J}H_c$ = (1,42 ± 0,03) T. Tal valor é aproximadamente 10% superior àquele de magnetos preparados via MCB, indicando que a MAE possibilita a obtenção de ímãs com elevado $\mu_{0J}H_c$. A diminuição do tamanho médio de grão com o tempo de moagem, para v_m = 200rpm, seguiu uma redução exponencial, conforme mostrado na Figura 4.2.2. Este resultado está de acordo com dados publicados para outros materiais empregando o mesmo tipo de moinho [36].

As microestruturas dos ímãs sinterizados, empregando-se v_m = 200rpm e t_m = 30, 45, 60, 75 ou 90 minutos, são apresentadas na Figura 4.2.3 (a – e). Observa-se uma melhora da homogeneidade do tamanho médio de grão com o aumento do tempo de moagem. Tal fato é quantitativamente corroborado ao se analisar o desvio padrão (σ_{TG}) referente a cada condição de processamento avaliada, conforme listado na Tabela 4.2.1. O aumento no tempo de moagem, de 30 para 75 minutos, propiciou uma redução de 42% no desvio padrão do tamanho médio de grão (de 2,78 μm para 1,60 μm). O acréscimo no tempo de moagem também causou um aumento na densidade dos ímãs. Este fato se deve à melhor

sinterabilidade do pó, visto que a área superficial do material aumenta. Adicionalmente, observou-se esta mesma tendência com o aumento de v_m.

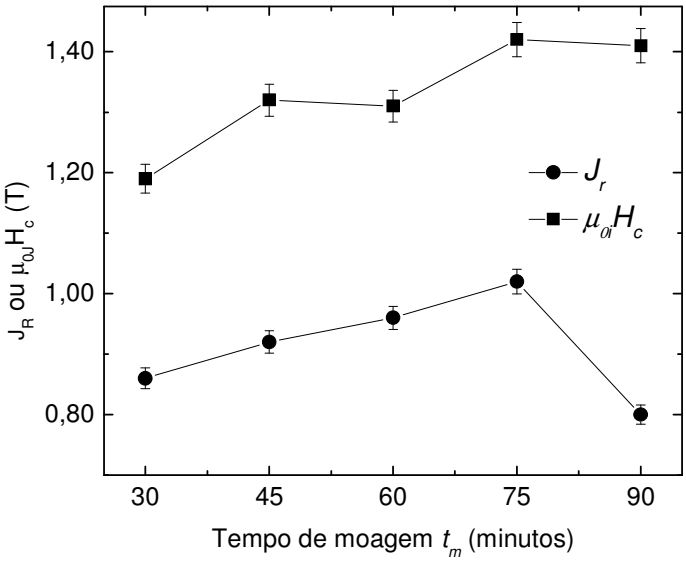


FIGURA 4.2.1 – Remanência e coercividade intrínseca em função do tempo de moagem para a liga $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ utilizando v_m = 200rpm.

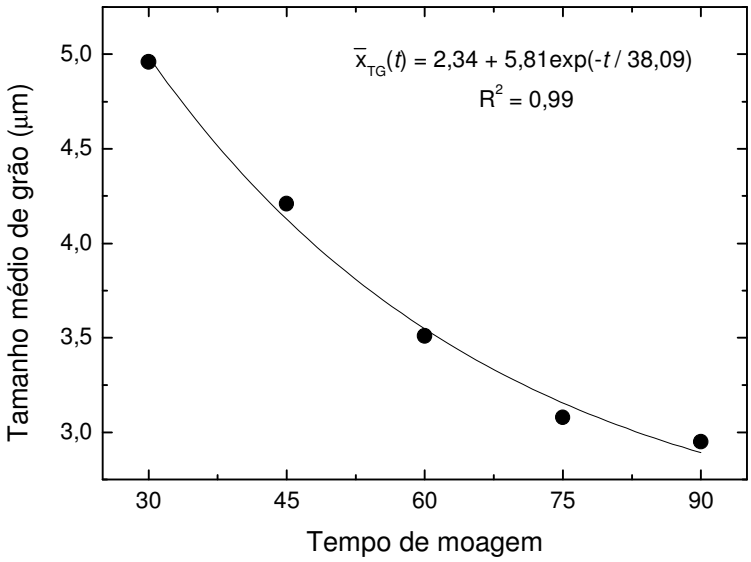
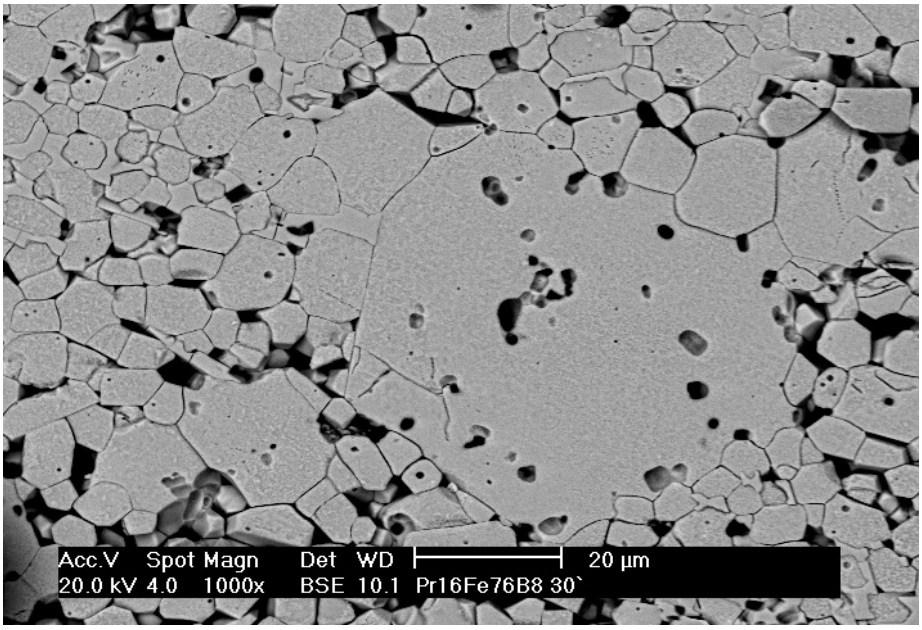
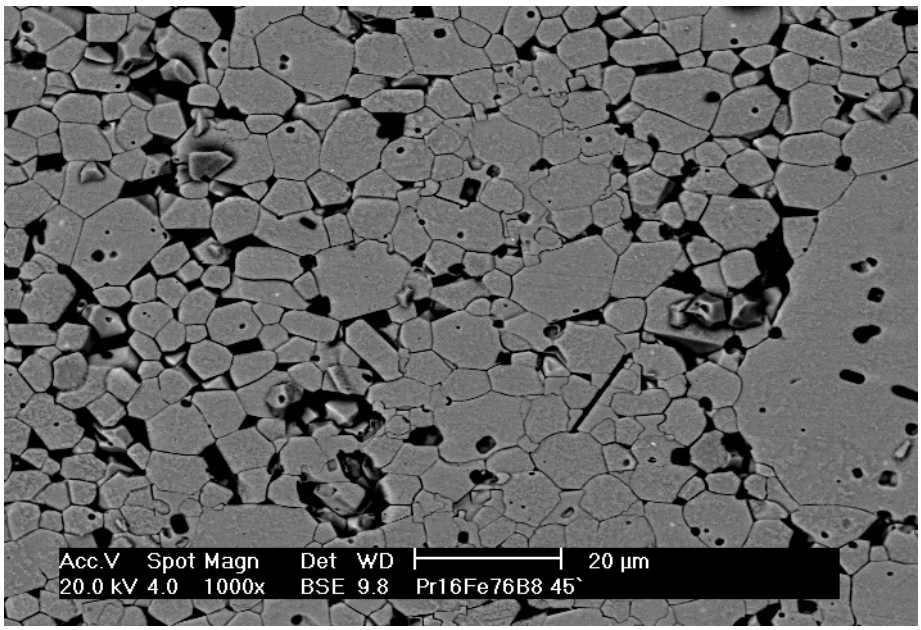


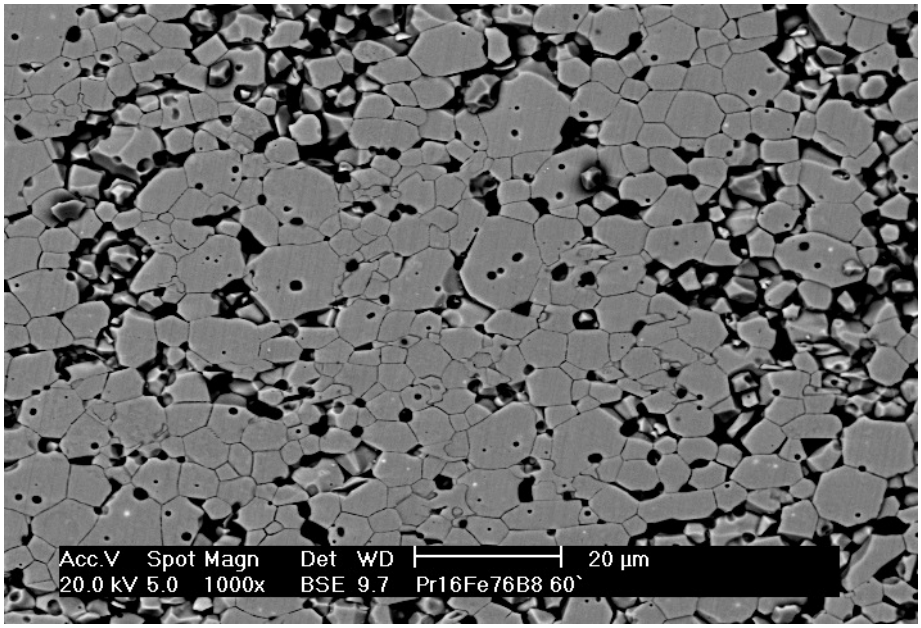
FIGURA 4.2.2 – Tamanho médio de grão dos ímãs sinterizados preparados em função do tempo de moagem com a liga decrepitada por 60 minutos utilizando v_m = 200rpm. Apresentam-se a equação e o coeficiente de correlação encontrados.


Acc.V Spot Magn Det WD 20 µm
20.0 kV 4.0 1000x BSE 10.1 Pr16Fe76B8 30`

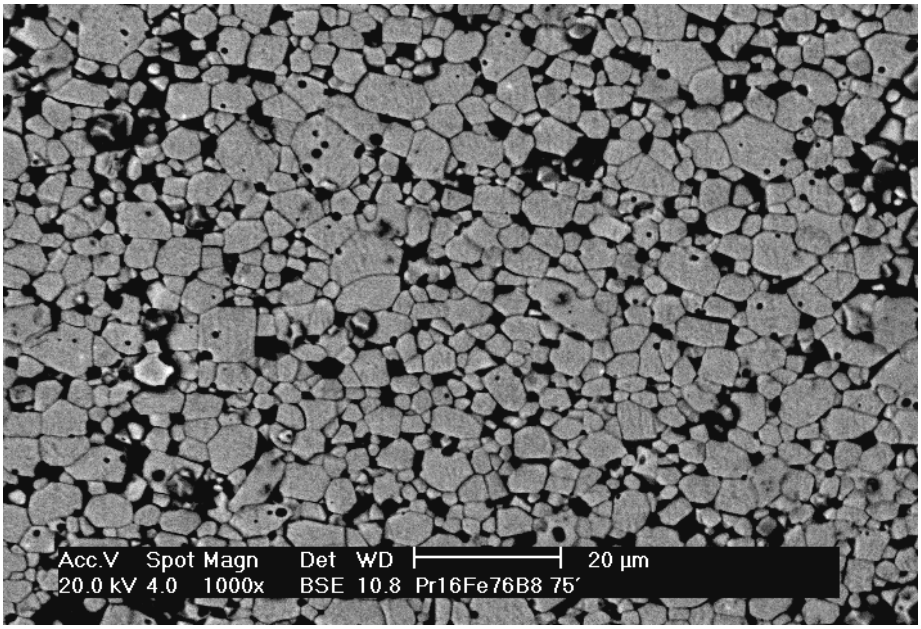
(*a*)


Acc.V Spot Magn Det WD 20 µm
20.0 kV 4.0 1000x BSE 9.8 Pr16Fe76B8 45`

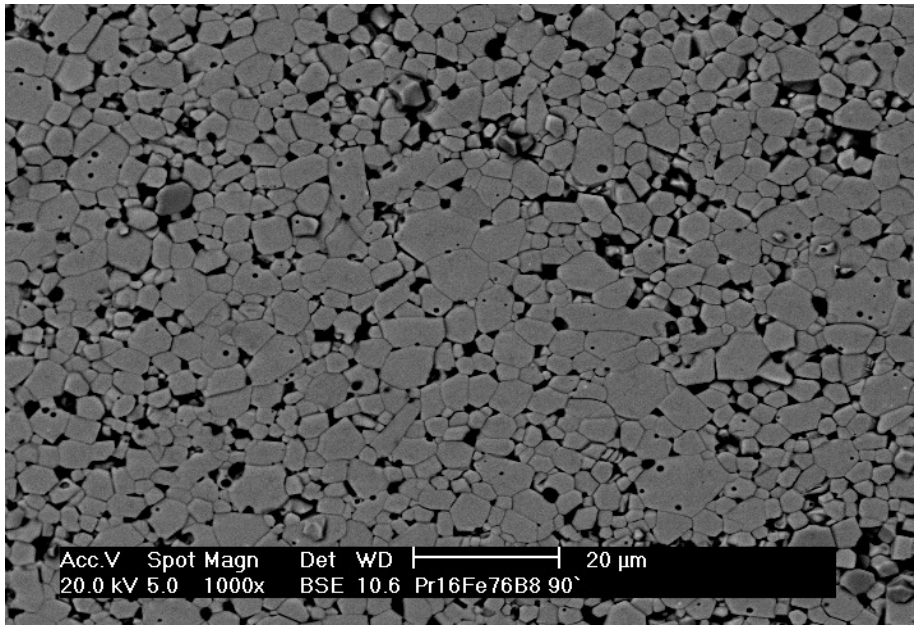
(*b*)


Acc.V Spot Magn Det WD 20 µm
20.0 kV 5.0 1000x BSE 9.7 Pr16Fe76B8 60`

(*c*)


Acc.V Spot Magn Det WD 20 µm
20.0 kV 4.0 1000x BSE 10.8 Pr16Fe76B8 75´

(*d*)



(*e*)

FIGURA 4.2.3 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados dos ímãs sinterizados de composição $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ produzidos com a liga decrepitada por 60 minutos e moída com v_m = 200rpm durante (*a*) *30 minutos,* (*b*) *45 minutos,* (*c*) *60 minutos,* (*d*) *75 minutos e* (*e*) *90 minutos. Ataque: água-régia.*

TABELA 4.2.1 – Propriedades magnéticas, fator de quadratura, parâmetros microestruturais e densidade dos ímãs sinterizados de composição $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ preparados por MAE.

v_m (rpm)	t_m (min)	J_R (T) (± 2%)	$\mu_{0J}H_c$ (T) (± 2%)	$(BH)_{max}$ (kJm^{-3}) (± 2%)	*FQ*	$\bar{x}_{TG}$ (µm)	σ_{TG} (µm)	ρ (gcm^{-3}) (± 0,5%)
150	30	0,57	0,92	55	0,35	7,67	4,59	7,10
	45	0,61	1,07	56	0,20	6,68	2,84	7,10
200	30	0,86	1,19	134	0,54	4,96	2,78	7,34
	45	0,92	1,32	162	0,65	4,21	2,80	7,35
	60	0,96	1,31	176	0,79	3,51	2,00	7,42
	75	1,02	1,42	200	0,79	3,08	1,60	7,48
	90	0,80	1,41	118	0,70	2,95	1,68	7,43
250	30	0,66	1,10	77	0,36	4,61	2,50	7,37
	45	0,82	1,43	121	0,49	3,33	1,59	7,47
300	30	0,74	1,37	96	0,51	3,58	1,80	7,46
	45	0,78	1,40	109	0,46	3,00	2,05	7,47

Até este ponto, reportaram-se os efeitos de processamento sobre as propriedades magnéticas e parâmetros microestruturais de ímãs sinterizados de composição $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ preparados por MAE. Contudo verificou-se que, embora o valor de coercividade intrínseca seja compatível com o obtido em magnetos preparados utilizando MCB, os valores de remanência e produto de energia máximo estão aquém dos obtidos quando se utiliza MCB. A remanência é diretamente proporcional à polarização de saturação J_S, ao grau de alinhamento cristalográfico <cos Θ> e à fração volumétrica *f* da fase magnética bem como do fator de empacotamento *P* do magneto (razão entre a densidade da amostra e a densidade de um ímã ideal – para a fase $Pr_2Fe_{14}B$, adota-se ρ_{teo} = 7,54 gcm^{-3} [1]). Matematicamente:

$$J_R = J_S < \cos\ \Theta > fP\,. \qquad (4.2.1)$$

Considerando que J_S e *f* são constantes (igual a 1,56T para a fase $Pr_2Fe_{14}B$ [1] e 0,82 para magnetos de composição $Pr_{16}Fe_{76}B_8$, respectivamente) e que, para o melhor magneto preparado por MAE obteve-se *P* = 0,99, verifica-se que a etapa de MAE em moinho tipo planetário influencia o parâmetro <cos Θ>.

O efeito do tempo de moagem no grau de alinhamento cristalográfico (determinado por meio da figura de pólo do plano (004)) dos ímãs preparados com v_m = 200rpm é apresentado na Figura 4.2.4. Há um aumento de <cos Θ> com o acréscimo de t_m, fato atribuído ao acréscimo na proporção de grãos monocristalinos da fase $Pr_2Fe_{14}B$. Atingiu-se o grau de alinhamento máximo para a liga cominuída durante 75 minutos, com <cos Θ> = (0,84 ± 0,02). Períodos curtos bem como baixa energia durante o processo de moagem propiciam a obtenção de pós com uma larga distribuição de tamanho de partícula e domínios com diferentes direções de magnetização [37]. Portanto, serão obtidos ímãs com baixo grau de alinhamento. Por outro lado, tempos de moagem prolongados reduzem o tamanho médio de partícula e estreitam sua distribuição, causando o efeito inverso comparado ao caso anterior. Contudo, é possível o aparecimento do efeito de aglomeração, reduzindo o grau de alinhamento cristalográfico. Sun e colaboradores [37] reportam um comportamento similar entre o parâmetro

<cos Θ> e o tamanho médio de partícula quando comparado ao encontrado neste trabalho.

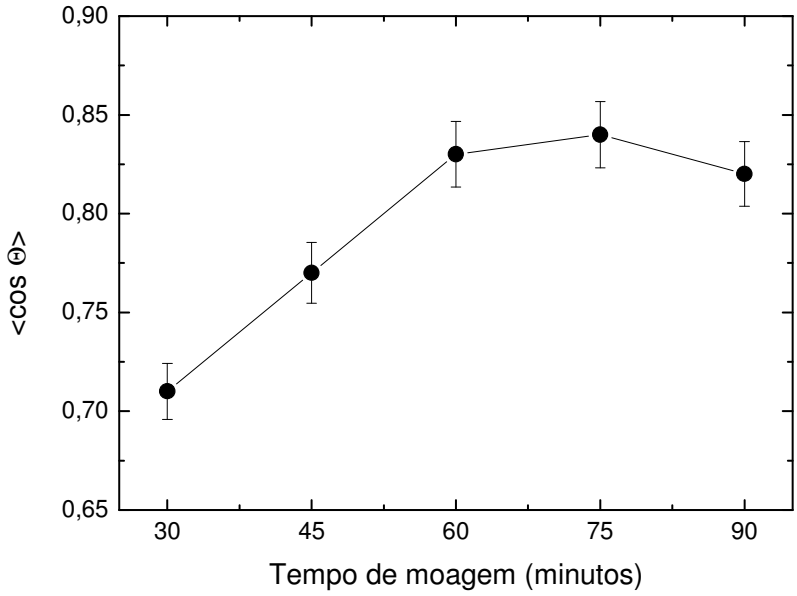
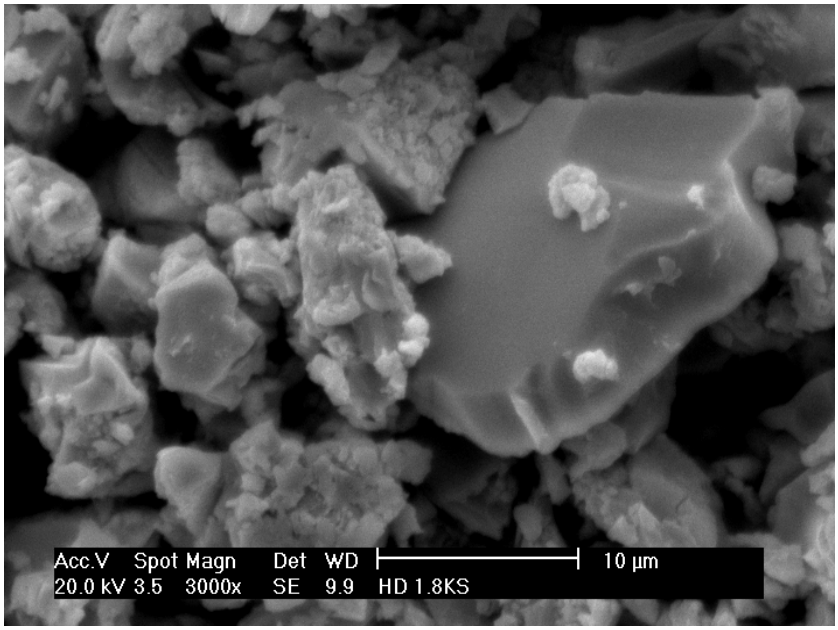
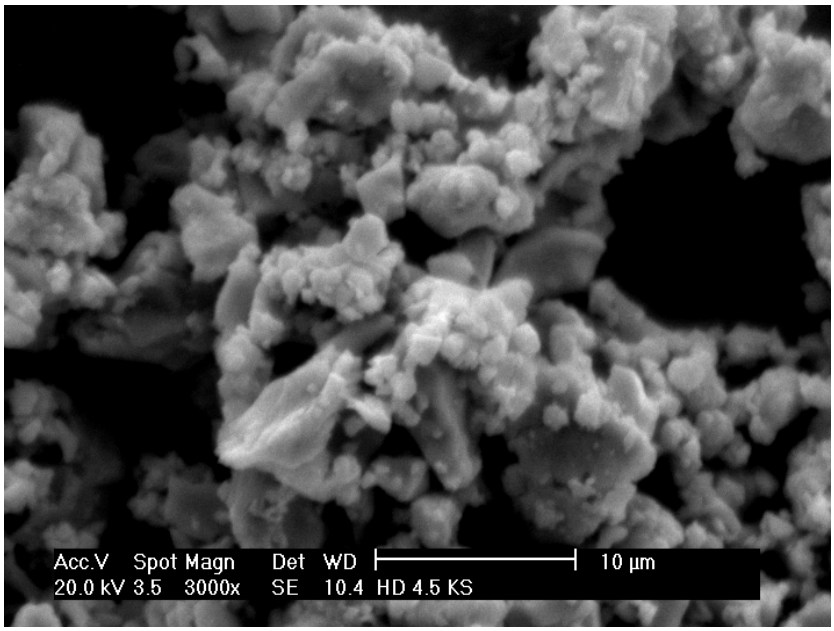


FIGURA 4.2.4 – Grau de orientação cristalográfica em função do tempo de moagem para ímãs sinterizados de composição $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ com exposição da liga ao H_2 durante 60 minutos com v_m = 200rpm.

A forma das partículas geradas na matéria prima moída durante 30 ou 75 minutos é mostrada na Figura 4.2.5 (a – b). No primeiro caso, identificam-se partículas de formato irregular com superfícies planas e em forma de placa. Tais superfícies planas indicam que a fratura da liga $Pr_{16}Fe_{76}B_8$, após a etapa de decrepitação por hidrogênio, ocorre por meio de clivagem. No segundo caso (t_m = 75 minutos), partículas arredondadas são visualizadas, embora aquelas com superfície plana ainda estejam presentes.



(*a*)



(*b*)

FIGURA 4.2.5 – Micrografias obtidas por elétrons secundários da liga $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ (a) exposta a H_2 por 60 minutos e moída durante 30 minutos e (b) exposta ao H_2 por 60 minutos e moída durante 75 minutos.

Com o objetivo de melhorar a remanência e o produto de energia máximo dos magnetos preparados com MAE, considerou-se a possibilidade de se produzir ímãs sinterizados com a matéria-prima exposta por um tempo menor ao hidrogênio. Isto se deve ao fato do hidrogênio reduzir a anisotropia magnetocristalina da fase $TR_2Fe_{14}B$. Assim, o torque sobre as partículas durante a etapa de alinhamento é menor, obtendo-se magnetos com baixo $<\cos \Theta>$, J_R e, conseqüentemente, $(BH)_{max}$. Desta forma, tornou-se necessário uma avaliação da etapa de hidrogenação da liga $Pr_{16}Fe_{76}B_8$.

A Figura 4.2.6 mostra a razão $P(t) / P_0$ no interior do vaso de pressurização durante o processo HD. Verifica-se o caráter exponencial deste evento. Com base neste resultado, o ganho de massa da $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ deve apresentar um comportamento semelhante, porém crescente (conforme mostrado por meio dos círculos preenchidos), visto que o sistema é fechado e deve existir conservação de massa. Empregando a metodologia descrita no capítulo 3, estimou-se $\%W = (0,45 \pm 0,03)\%$. Tal valor está próximo àquele reportado no capítulo 2 para a liga $Nd_{16}F_{76}B_8$ [(0,42 ± 0,02)%], constatando-se a similaridade na quantidade de hidrogênio absorvido por ambas as composições. Contudo, é necessário ressaltar que a metodologia proposta não permite identificar o número de fases que absorvem hidrogênio bem como a quantidade absorvida por cada uma delas, mas somente estimar o ganho total de massa da amostra analisada.

Avaliações experimentais demonstraram que o tempo mínimo de exposição que possibilita a preparação de um ímã sinterizado utilizando MAE é de 120 segundos. A Figura 4.2.6 mostra também o perfil de absorção de hidrogênio da liga $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ durante os 120 segundos iniciais do processo. A liga $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ exposta ao H_2 durante 60s ou 90s não possibilitou a produção dos ímãs sinterizados correspondentes. Devido ao reduzido período do tempo do processo HD, se encontrou após a etapa de moagem material em dimensões inadequadas para a preparação de magnetos sinterizados, conforme apresentado na Figura 4.2.7.

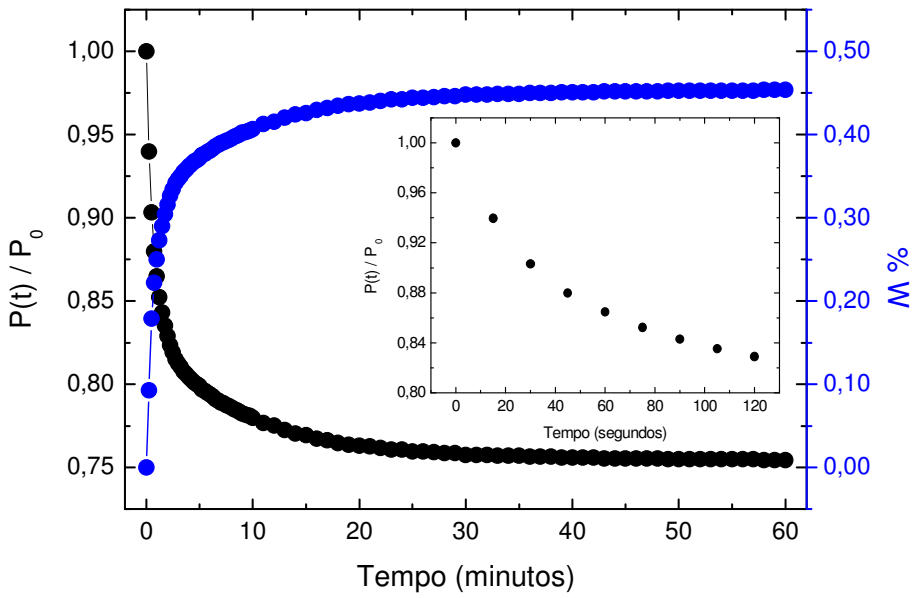


FIGURA 4.2.6 – Perfil de ganho de massa (e decréscimo de pressão no interior do sistema de hidrogenação) da liga $Pr_{16}Fe_{76}B_8$.
Massa inicial = (16,00 ± 0,02)g; pressão inicial = 0,2MPa (2bar).

FIGURA 4.2.7 – Material encontrado no interior do pote de moagem referente à liga $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ exposta ao H_2 por 90s e moída com t_m = 75 minutos e v_m = 200rpm.

A Tabela 4.2.2 lista as propriedades magnéticas, o parâmetro <cos Θ>, o tamanho médio de grão e seu respectivo desvio padrão dos magnetos sinterizados preparados com a matéria-prima exposta ao H_2 por 120 segundos

cominuída durante 75 ou 90 minutos. Buscou-se a preparação de ímãs com tempos mais prolongados, embora isto não tenha sido possível em virtude da piroficidade do material. Obteve-se o melhor resultado referente às propriedades magnéticas no segundo caso. A diminuição do tamanho médio de grão propiciou valores de coercividade intrínseca superiores àqueles verificados em magnetos obtidos com MCB, os quais requerem tempos de moagem entre 18 e 20 horas para valores satisfatórios de $\mu_{0J}H_c$ [38-39].

TABELA 4.2.2 – Propriedades magnéticas, parâmetros microestruturais e grau de alinhamento cristalográfico dos ímãs preparados com tempo de exposição ao H_2 de 2 minutos.

t_m (minutos)	J_R (T) (± 2%)	$\mu_{0J}H_c$ (T) (± 2%)	$(BH)_{max}$ (kJm^{-3}) (± 2%)	<cos Θ> (±2%)	$\bar{x}_{TG}$ (µm)	σ_{TG} (µm)	*FQ*
75	1,10	1,46	228	0,78	4,06	1,62	0,81
90	1,14	1,44	250	0,88	3,49	1,41	0,83

A forma das partículas da liga $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ decrepitada por 2 minutos e moída durante 90 minutos é mostrada na Figura 4.2.8. Esta estrutura é similar àquela apresentada na Figura 4.2.5 (b). O tamanho médio de grão deste magneto (3,49µm) é 13% maior comparado ao valor obtido para a amostra preparada utilizando o processo HD padrão (2,95µm). Este fato é atribuído à menor concentração de hidrogênio na liga decrepitada. O desvio padrão do tamanho médio de grão é 12% menor se comparado ao caso anterior, mostrando que tempos de moagem longos promovem uma melhor distribuição de tamanho de grãos.

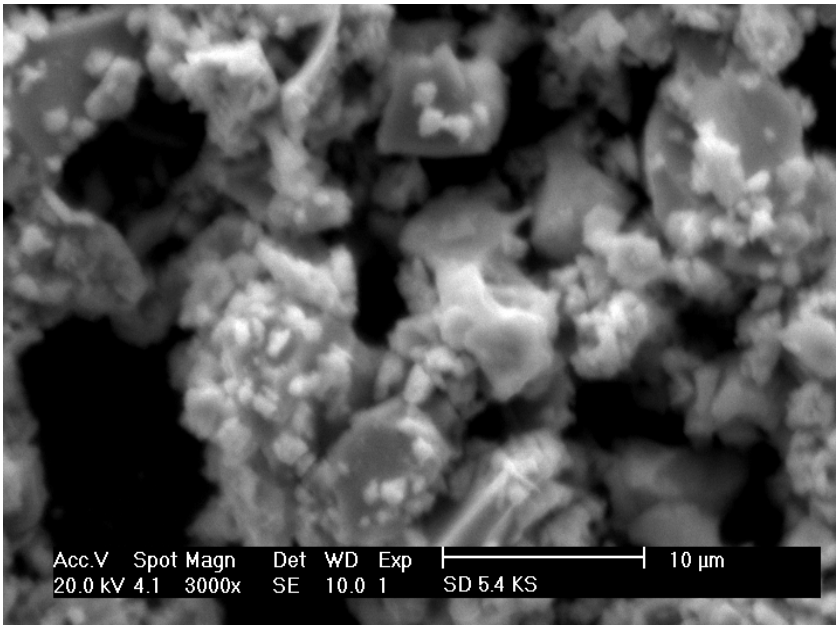


FIGURA 4.2.8 – Micrografia obtida por elétrons secundários da liga $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ exposta ao H_2 durante 2 minutos e moída durante 90 minutos para v_m = 200rpm.

Um fato interessante pode ser verificado por meio de uma correlação qualitativa entre os parâmetros microestruturais com o fator de quadratura. Obtiveram-se valores superiores de *FQ*, em geral, para os ímãs com menores valores de desvio padrão (vide tabelas 4.2.1 – página 47 – e 4.2.2). Desta forma, buscou-se uma correlação quantitativa entre a microestrutura e o fator de quadratura, utilizando magnetos sinterizados anisotrópicos de $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ e $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ preparados sob diversas condições de processamento, não necessariamente neste trabalho, como reportado na seção seguinte.

4.3 – Microestrutura e fator de quadratura: uma correlação quantitativa em ímãs sinterizados

O tamanho médio de grão é comumente utilizado para associar as propriedades magnéticas à microestrutura dos magnetos de TRFeB [40–45]. Entretanto, a distribuição do tamanho médio de grão, o formato dos grãos, heterogeneidades na superfície dos grãos, o volume de fases adicionais e sua distribuição também desempenham um papel importante no perfil da curva de desmagnetização de um ímã [46-47] e, conseqüentemente, sobre *FQ*.

Inicialmente, correlacionou-se de forma qualitativa a microestrutura e o fator

de quadratura de ímãs preparados a partir da liga magnética $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ resfriados rapidamente após a sinterização e tratados termicamente (vide amostras #1 até #3 na Tabela 4.3.1 – página 61). O acréscimo no tempo de tratamento térmico causou o aumento tanto do tamanho médio de grão da fase $Pr_2Fe_{14}B$ quanto de seu respectivo desvio padrão. O tratamento térmico controla a homogeneidade de $\bar{\times}_{TG}$ e seu acréscimo influencia negativamente *FQ*. Após 35h de tratamento térmico, σ_{TG} representa aproximadamente 81% de $\bar{\times}_{TG}$. Estatisticamente, grãos com dimensões entre 1,6 µm e 15,5 µm podem ser encontrados. Por outro lado, o tratamento térmico é um processo benéfico para a homogeneidade de forma dos grãos da fase magneticamente dura. A elongação média dos grãos $\bar{\times}_E$ reduziu em torno de 7% com tratamentos térmicos que variaram entre 2 e 35h e σ_E diminuiu aproximadamente 23%. A circularidade média dos grãos $\bar{\times}_C$ e seu desvio padrão permaneceram inalterados nestes magnetos expostos a diferentes tempos de tratamento térmico. Em geral, *FQ* reduziu com o tratamento térmico em alta temperatura (1373K – 1000ºC).

Posteriormente, avaliou-se a microestrutura ímãs sinterizados preparados com tempos de moagem bem como moinhos distintos. Utilizaram-se amostras processadas em moinho convencional de bolas (amostras #4 a #6 para ímãs de PrFeB e amostras #7 e #8 para magnetos de NdFeB) e magnetos produzidos com MAE (amostras #9 a #13 apenas para ímãs de PrFeB), mantendo a duração do processo de decrepitação por hidrogênio constante, em 60 minutos. Verifica-se, por meio da Tabela 4.3.1, a redução do tamanho médio de grão dos magnetos preparados por MCB com o acréscimo do tempo de moagem, exceto para a amostra #8, provavelmente relacionado à soldagem das partículas. A elongação e a circularidade média dos grãos permaneceram, em geral, inalteradas. Os desvios padrões de todos os parâmetros microestruturais apresentaram uma tendência de redução, indicando a melhoria das homogeneidades de forma e tamanho, ocasionando um aumento gradual do fator de quadratura. Os magnetos preparados por MAE apresentaram um comportamento similar quanto aos parâmetros microestruturais quando comparados aos ímãs processados em MCB, mesmo com a redução o tempo de exposição da liga magnética $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ ao hidrogênio, de 60 minutos para 2 minutos (amostras #14 e #15).

Valendo-se desta avaliação inicial, buscou-se uma correlação quantitativa entre os parâmetros microestruturais determinados e o fator de quadratura. Para tal, considerou-se tanto a média quanto o desvio padrão das grandezas adotadas visto que ambos os parâmetros devem ser avaliados em conjunto. Admitiu-se, inicialmente, que a correlação seria expressa por:

$$gh = 1 - \frac{\sigma_{TG}}{\overline{\times}_{TG}}, \qquad (4.3.1)$$

na qual *gh* é o parâmetro a ser comparado com *FQ* e indica o grau de homogeneidade da microestrutura. É importante ressaltar que se escolheu este tipo de expressão uma vez que o valor máximo do fator de quadratura é 1. A Figura 4.3.1 (a) mostra a comparação entre o fator de quadratura obtido utilizando a expressão (2.2.1 – página 13) e por meio da equação (4.3.1). É evidente que (4.3.1) não proporciona uma correlação adequada entre a microestrutura e o fator de quadratura e, portanto, *FQ* não depende somente do tamanho médio de grão e seu respectivo desvio padrão.

Realizaram-se também avaliações considerando somente parâmetros microestruturais que descrevem a forma dos grãos (elongação e circularidade), utilizando-se as seguintes expressões:

$$gh = 1 - \frac{\sigma_{E}}{\overline{\times}_{E}}, \qquad (4.3.2)$$

$$gh = 1 - \frac{\sigma_{C}}{\overline{\times}_{C}}. \qquad (4.3.3)$$

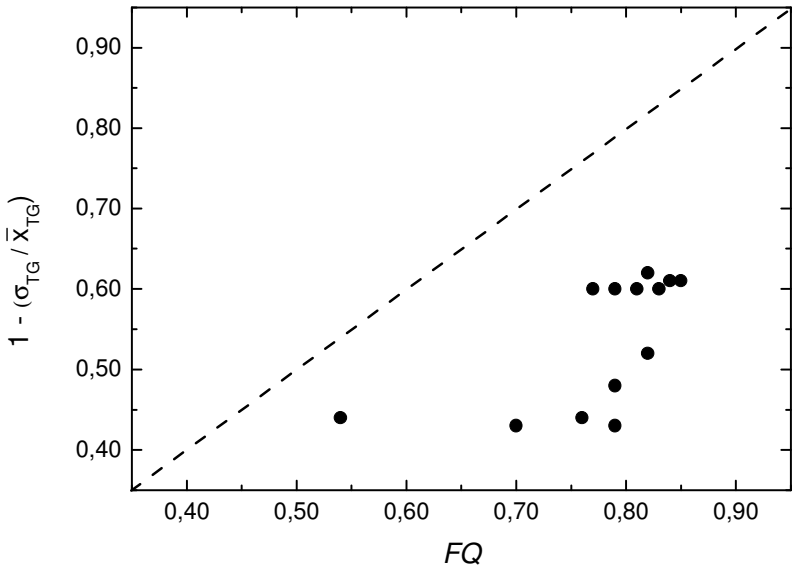
As figuras 4.3.1 (b – c) apresentam a correlação entre o grau de homogeneidade de cada expressão e o fator de quadratura. Muito embora a expressão (4.3.2) tenha gerado uma correlação interessante, a mesma não pode ser considerada satisfatória visto que, neste caso, o tamanho médio dos grãos não é considerado. Portanto, assumiu-se que seria necessário o uso de parâmetros que descrevessem o tamanho e a forma dos grãos da fase $TR_2Fe_{14}B$ na mesma

expressão.

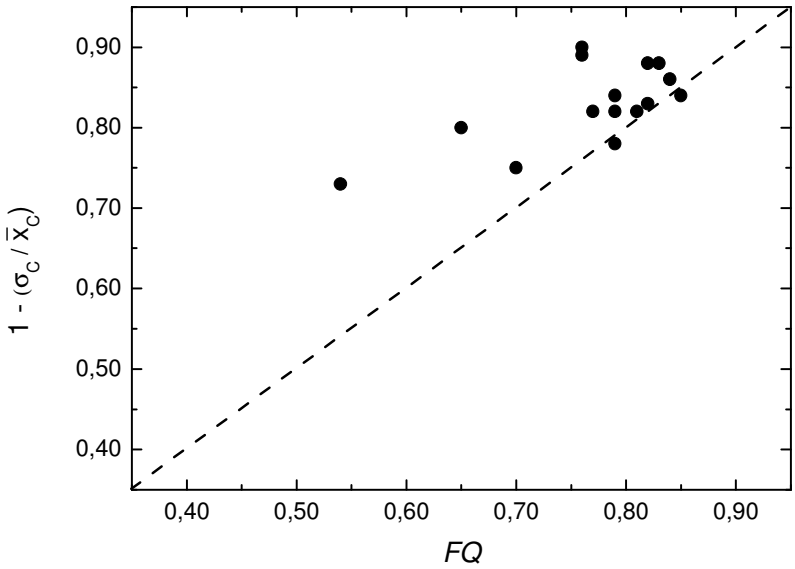
Tomando-se por base esta avaliação verificou-se, experimentalmente, que a microestrutura e o fator de quadratura poderiam ser correlacionados, em ímãs anisotrópicos, por:

$$gh = 1 - \left[\frac{\sigma_{TG}}{\bar{X}_{TG}} \left(\frac{\sigma_E}{\bar{X}_E} + \frac{\sigma_C}{\bar{X}_C} \right) \right]. \qquad (4.3.4)$$

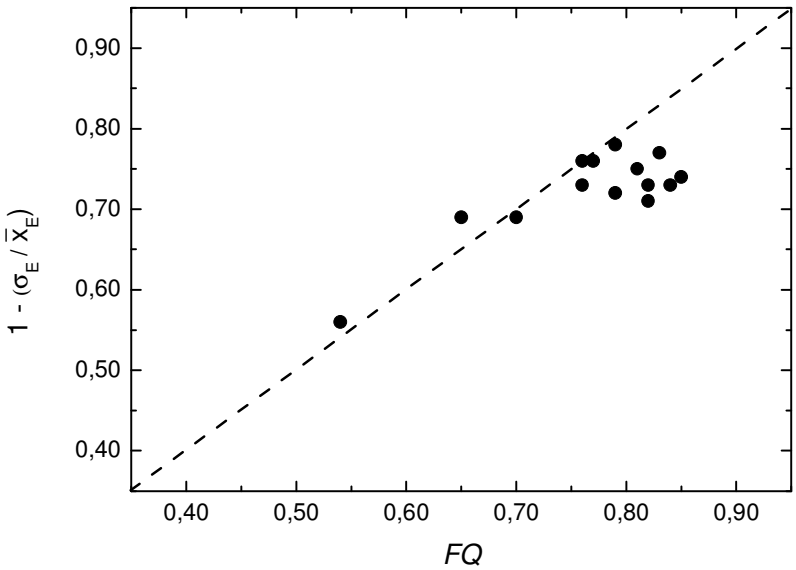
Comparando-se os valores de *FQ* e *gh* obtidos utilizando (2.2.1) e (4.3.4), os magnetos tratados termicamente entre 2 e 35h exibiram uma concordância satisfatória, com desvios inferiores a 4%. Para os magnetos preparados com tempos de moagem bem como moinhos distintos, constatou-se que os valores de *FQ* e *gh* também apresentam boa concordância e a disparidade entre eles é, em média, inferior a 5%. A Figura 4.3.1 (d) compara os fatores de quadratura obtidos utilizando (2.2.1) e (4.3.4). A regressão linear (em vermelho), a expressão encontrada e o coeficiente de correlação também são apresentados.



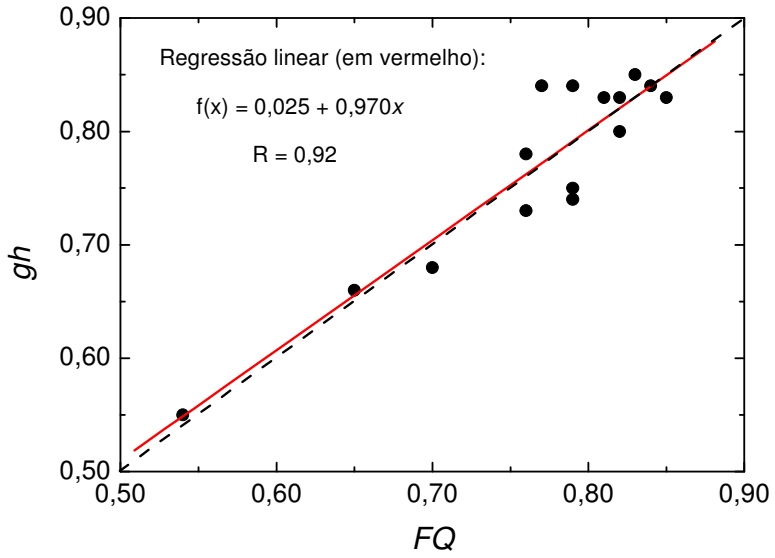
(*a*)


0,90
0,80
0,70
0,60
0,50
0,40
1 - (σC / x̄C)
0,40
0,50
0,60
0,70
0,80
0,90
FQ

(*b*)


0,90
0,80
0,70
0,60
0,50
0,40
1 - (σE / x̄E)
0,40
0,50
0,60
0,70
0,80
0,90
FQ

(*c*)



(*d*)

FIGURA 4.3.1 – Comparação entre o fator de quadratura (determinado a partir das curvas de desmagnetização) e o grau de homogeneidade obtido utilizando parâmetros microestruturais: (a) expressão (43.1), (b) expressão (4.3.2), (c) expressão (4.3.3) e (d) expressão (4.3.4).

O grau de alinhamento cristalográfico (<cos Θ>) dos magnetos apresentados neste trabalho é variável em virtude das distintas condições de processamento adotadas. Considerando três amostras como exemplo, #9, #12 e #15 com <cos Θ> igual a 0,71, 0,84 e 0,88, respectivamente, verifica-se uma tendência de maiores fatores de quadratura para ímãs com melhores valores de <cos Θ>. Um trabalho anterior verificou um comportamento similar entre o fator de quadratura e o grau de alinhamento cristalográfico para magnetos de SmCo, embora nenhuma relação quantitativa tenha sido identificada [13].

Encontraram-se disparidades entre as correlações analisadas para determinação do fator de quadratura. O valor de *gh* da amostra #16 apresentou um valor 42% inferior quando àquele calculado usando (2.2.1). Possíveis causas para esta discrepância são: i) a existência de defeitos na interface da fase matriz $Pr_2Fe_{14}B$ e as fases de contorno de grão, os quais são eliminados por meio de um tratamento térmico após a sinterização [48-49]; e/ou ii) uma união incoerente

entre as redes cristalinas destas fases, corrigidas com um tratamento térmico [50]. É necessário ressaltar que o resfriamento lento possui o mesmo efeito de um tratamento térmico cíclico ou mesmo de um tratamento térmico a 903K (630ºC) durante 1 hora [51].

As amostras #17 e #18, ambas preparadas com tempo de moagem de 9h, apresentaram fator de quadratura e grau de homogeneidade que diferem em mais de 20%. Tal fato pode estar relacionado com a distribuição volumétrica da fase (Pr, Nd)Fe_4B_4. Tempos curtos de moagem utilizando MCB podem gerar microestruturas com grandes volumes de η nos contornos de grão. A nucleação de domínios reversos tem início na superfície dos grãos da fase $TR_2Fe_{14}B$ [52]. Portanto, o número de grãos da fase matriz em contato com a fase (Pr, Nd)Fe_4B_4, bem como sua área de contato, pode influenciar o perfil da curva $J \times \mu_0 H$ e, conseqüentemente, *FQ*. A equação (4.3.4) não considera tal efeito devido às superfícies quimicamente atacadas. Vale ressaltar que tais amostras não estão representadas na Figura 4.3.1, bem como o magneto #16. Aspectos relevantes e considerações implícitas que levaram à formulação de (4.3.4) devem ser esclarecidos:

- a expressão é adimensional, em concordância com (2.2.1). Tal fato é fisicamente plausível e indica que somente o tamanho médio de grão, a circularidade ou a elongação não podem ser utilizados para descrever a homogeneidade de uma microestrutura;

- razões $\sigma/\bar{\times}$ menores aproximam *gh* da unidade. As homogeneidades de tamanho e forma de uma microestrutura devem ser consideradas analisando as razões $\sigma/\bar{\times}$, mas tais parâmetros devem ser avaliados em conjunto; e

- a homogeneidade do tamanho dos grãos é mais importante em *gh* em comparação com a homogeneidade de forma dos grãos.

TABELA 4.3.1 – Identificação das amostras, detalhes de processamento, parâmetros microestruturais e fator de quadratura de ímãs sinterizados $TR_{16}Fe_{76}B_8$ (P16 = $Pr_{16}Fe_{76}B_8$; N16 = $Nd_{16}Fe_{76}B_8$).

Identificação da amostra	**Composição / tempo de HD**	**Moagem**	**Resfriamento**	**Tratamento térmico**	$\bar{\times}_{TG} \pm \sigma_{TG}$ **(µm)**	$\bar{\times}_{E} \pm \sigma_{E}$ **(adimensional)**	$\bar{\times}_{C} \pm \sigma_{C}$ **(adimensional)**	***FQ***	***gh***
#1	P16 – 1h	MCB – 20 h	Rápido	1000ºC – 2h	5,44 ± 2,62	1,54 ± 0,44	0,81 ± 0,10	0,82	0,80
#2	P16 – 1h	MCB – 20 h	Rápido	1000ºC – 15h	6,03 ± 3,40	1,51 ± 0,41	0,81 ± 0,09	0,76	0,78
#3	P16 – 1h	MCB – 20 h	Rápido	1000ºC – 35h	8,55 ± 6,92	1,43 ± 0,34	0,83 ± 0,08	0,76	0,73
#4	P16 – 1h	MCB – 18 h	Lento	Não	5,67 ± 2,24	1,50 ± 0,36	0,56 ± 0,10	0,77	0,84
#5	P16 – 1h	MCB – 27 h	Lento	Não	4,29 ± 1,71	1,47 ± 0,32	0,61 ± 0,11	0,79	0,84
#6	P16 – 1h	MCB – 45 h	Lento	Não	4,20 ± 1,64	1,53 ± 0,41	0,66 ± 0,09	0,84	0,84
#7	N16 – 1h	MCB – 18 h	Lento	Não	3,70 ± 1,41	1,60 ± 0,44	0,53 ± 0,09	0,82	0,83
#8	N16 – 1h	MCB – 45 h	Lento	Não	5,38 ± 2,11	1,49 ± 0,39	0,56 ± 0,09	0,85	0,83
#9	P16 – 1h	MAE – 0,50 h	Lento	Não	4,96 ± 2,78	1,80 ± 0,80	0,60 ± 0,16	0,54	0,55
#10	P16 – 1h	MAE – 0,75 h	Lento	Não	4,21 ± 2,80	1,62 ± 0,50	0,66 ± 0,13	0,65	0,66
#11	P16 – 1h	MAE – 1,00 h	Lento	Não	3,51 ± 2,00	1,68 ± 0,47	0,63 ± 0,10	0,79	0,75
#12	P16 – 1h	MAE – 1,25 h	Lento	Não	3,08 ± 1,60	1,56 ± 0,44	0,55 ± 0,12	0,79	0,74
#13	P16 – 1h	MAE – 1,50 h	Lento	Não	2,95 ± 1,68	1,66 ± 0,52	0,53 ± 0,13	0,70	0,68
#14	P16 – 2 min	MAE – 1,25 h	Lento	Não	4,06 ± 1,62	1,50 ± 0,37	0,62 ± 0,11	0,81	0,83
#15	P16 – 2 min	MAE – 1,5 h	Lento	Não	3,49 ± 1,41	1,46 ± 0,34	0,64 ± 0,08	0,83	0,85
#16	P16 – 1h	MCB – 20 h	Rápido	Não	4,22 ± 2,80	1,83 ± 1,03	0,66 ± 0,14	0,84	0,49
#17	P16 – 1h	MCB – 9 h	Lento	Não	6,08 ± 2,38	1,55 ± 0,38	0,59 ± 0,11	0,62	0,83
#18	N16 – 1h	MCB – 9 h	Lento	Não	6,56 ± 2,60	1,55 ± 0,39	0,46 ± 0,10	0,60	0,81

Resfriamento Rápido: ~ -20ºC min^{-1};

Resfriamento Lento: ~ -4ºC min^{-1} até 400ºC / ~ -7ºC até 25ºC.

4.4 – Efeito da temperatura sobre o fator de quadratura

As propriedades magnéticas de um ímã são influenciadas pela temperatura. O aumento de T reduz a polarização de saturação bem como o campo de anisotropia magnetocristalina da fase $TR_2Fe_{14}B$, ocasionando uma respectiva diminuição de J_R e $\mu_{0J}H_c$. Analisando a expressão (2.2.1), espera-se que $FQ = FQ\,(T)$ em virtude da dependência de $\mu_0 H_k$ e $\mu_{0J}H_c$, em magnitudes distintas, com a temperatura.

Por outro lado propôs-se, para ímãs sinterizados anisotrópicos de $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ e $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ (com <cos Θ> superior a 0,71) que o fator de quadratura seja controlado primordialmente pelas características microestruturais do magneto, conforme expresso por (4.3.4). Portanto, de forma a se elucidar esta questão, avaliou-se o efeito da temperatura sobre o fator de quadratura.

Para tal, selecionaram-se seis classes magnéticas distintas de ímãs anisotrópicos sinterizados comerciais preparados com base na fase magnética $Nd_2Fe_{14}B$, procedentes de três fornecedores [53-55], e agrupados de acordo com seus valores de $(BH)_{max}$ e temperatura de Curie como lista a Tabela 4.4.1. Calcularam-se os valores dos fatores de quadratura empregando a expressão (2.2.1) valendo-se das curvas de desmagnetização disponíveis "on-line" para $253K \leq T \leq 423K$. Normalizaram-se os dados utilizando razão entre o valor de FQ para cada temperatura e o valor do fator de quadratura à temperatura ambiente, identificado por FQ_{norm}. Para cada classificação magnética (ímãs tipo A, B e assim sucessivamente), determinou-se um valor médio de FQ_{norm} ($\overline{FQ_{norm}}$) e seu respectivo desvio padrão.

TABELA 4.4.1 – Identificação, produto de energia máximo, temperatura de Curie e coeficientes α e β dos ímãs de NdFeB avaliados.

Tipo	$(BH)_{max}$ (kJm^{-3})	T_c (K)	α (% / K)	β (% / K)
A	309-333	583	-0,12	-0,60 – -0,63
B	349-374	583	-0,12	-0,60 – -0,63
C	374-398	583 – 593	-0,12	-0,60 – -0,61
D	252-276	603 – 633	-0,11	-0,55 – -0,58
E	268-293	603 – 633	-0,11	-0,55 – -0,58
F	309-333	603 – 633	-0,11	-0,55 – -0,58

A Figura 4.4.1 mostra o fator de quadratura médio normalizado e o desvio padrão para os ímãs sinterizados comerciais de NdFeB. Para os magnetos do tipo A, B e C, $\overline{FQ_{norm}}$ manteve-se próximo à unidade e seu respectivo σ_{FQ} apresentou um valor máximo de 0,03. Considerando a razão σ_{FQ} sobre $\overline{FQ_{norm}}$, verifica-se que o fator de quadratura, na faixa investigada de temperaturas, possui um valor similar àquele obtido à temperatura ambiente. Para os magnetos do tipo D, E e F, o acréscimo da temperatura provocou um aumento de $\overline{FQ_{norm}}$ e σ_{FQ}. Este comportamento deveria ser esperado, pois considerando os coeficientes de temperatura α e β, a coercividade intrínseca reduz mais rapidamente que a remanência, por um fator de aproximadamente cinco. A coercividade intrínseca está no denominador de (2.2.1), de tal forma que o fator de quadratura deve ser maior para temperaturas superiores à temperatura ambiente, causando também um aumento em $\overline{FQ_{norm}}$.

Contudo, é necessário ressaltar que tal comportamento considera o fator de quadratura expresso por (2.2.1). Portanto, uma mudança na metodologia que estabelece *FQ* poderia, também, modificar os resultados observados, embora a forma das curvas de desmagnetização dos ímãs avaliados seja similar na faixa de temperaturas investigada, conforme exemplo apresentado na Figura 4.4.2. Esta tendência de melhora do fator de quadratura é verificada principalmente em magnetos com T_c > 593K, a qual é influenciada pela composição química da liga. Tais comportamentos, onde o fator de quadratura mantém-se aproximadamente constante ou apresenta uma melhoria com o aumento da temperatura, concordam com trabalhos reportados na literatura [56-57], muito embora não constituam os objetivos dos mesmos.

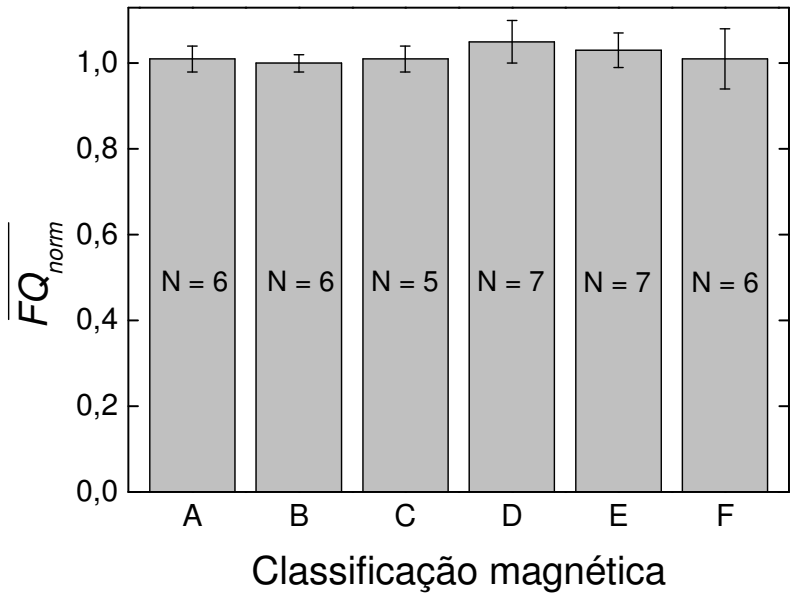


FIGURA 4.4.1 – Fator de quadratura médio normalizado e respectivos desvios padrões para os magnetos comerciais de NdFeB considerados neste trabalho. O número no interior de cada coluna refere-se à quantidade de temperaturas consideradas para determinar $\overline{FQ_{norm}}$ e σ_{FQ}.

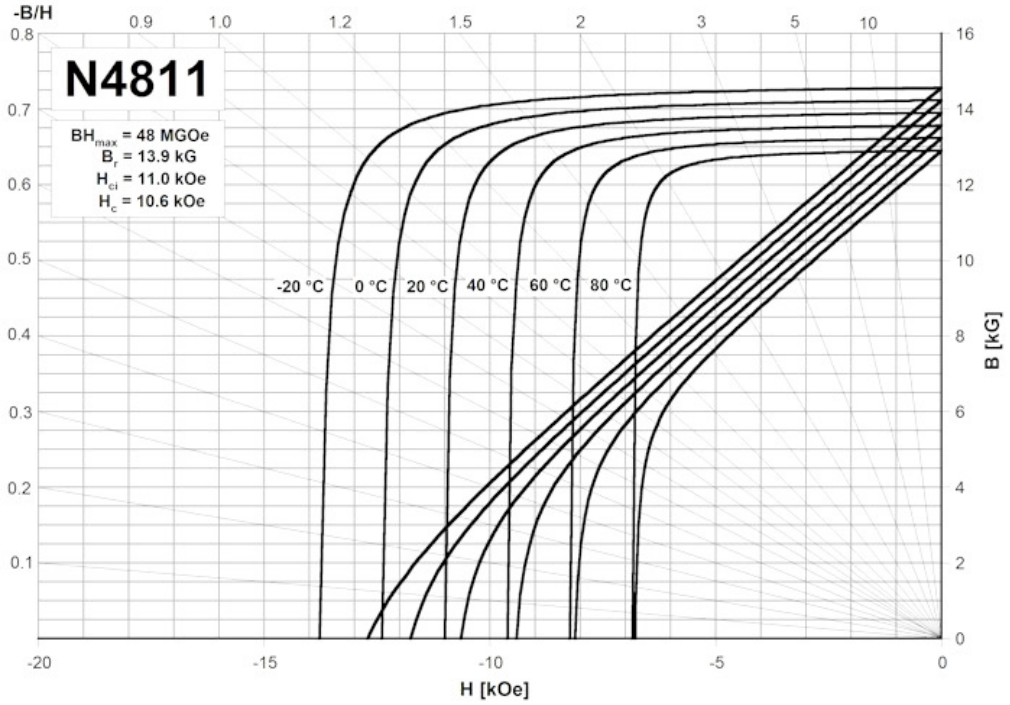


FIGURA 4.4.2 – Curvas J × μ_0H e B × μ_0H de um ímã comercial de NdFeB em diferentes temperaturas [*55*].

O comportamento do fator de quadratura abaixo e acima da temperatura ambiente é similar àquele previsto pela expressão (4.3.4), mesmo com a alteração das propriedades magnéticas devido à variação de temperatura. Conseqüentemente, espera-se que durante a caracterização magnética reportada, mudanças microestruturais não tenham ocorrido. Para confirmar esta hipótese, uma avaliação das transformações de fase, densificação e variação do tamanho e/ou forma dos grãos em ligas NdFeB torna-se necessária. Portanto é fundamental, primeiramente, verificar o diagrama de equilíbrio ternário NdFeB. Partindo-se da temperatura ambiente, a primeira reação ocorre a 928K (655 ºC)[58-59], referente à fusão da fase rica em terras raras localizada nos contornos de grão. Este valor é aproximadamente 2,2 vezes superior comparado à máxima temperatura empregada durante a caracterização pelos fornecedores (423K – 150 ºC), de tal forma que não ocorreu a fusão de qualquer fase. Esta fase líquida deve ser considerada uma vez que, após sua solidificação, circunda os grãos da fase magnética $TR_2Fe_{14}B$ e constitui uma condição indispensável para a obtenção de um elevado valor de $\mu_{0J}H_c$, o qual certamente influenciará *FQ*. Ademais, a temperatura desta reação também depende da composição química da liga. Alguns elementos, como o cobre, podem reduzi-la para 758K (485 ºC) [3], aproximadamente 1,8 vezes a temperatura máxima empregada nas caracterizações magnéticas reportadas. Adicionalmente, a fusão da fase rica em terras raras marca o início da densificação dos ímãs de NdFeB durante a etapa de sinterização [59] e, portanto, tal evento também não ocorreu.

As ligas de NdFeB, dependendo de sua composição química e/ou taxa de resfriamento durante a fabricação, podem apresentar fases secundárias deletérias à coercividade intrínseca e/ou ao fator de quadratura. Exemplos são o Fe-α e a fase η ($NdFe_4B_4$). O ferro alfa, em ímãs sinterizados de TRFeB, atua como centro de nucleação de domínios reversos, reduzindo $\mu_{0J}H_c$ e *FQ*. Para evitar sua presença, um tratamento térmico é necessário. Para a liga $Nd_{13,33}Fe_{80}B_{6,67}$, verificou-se que o período mínimo de tempo para a eliminação do Fe-α foi de 1,6h a 1358K (1085 ºC) [60]. Uma vez mais, esta temperatura é muito superior (~ 3,2 vezes) comparada à temperatura máxima das caracterizações magnéticas. Com relação à fase η, observou-se que grandes volumes nos contornos de grão podem

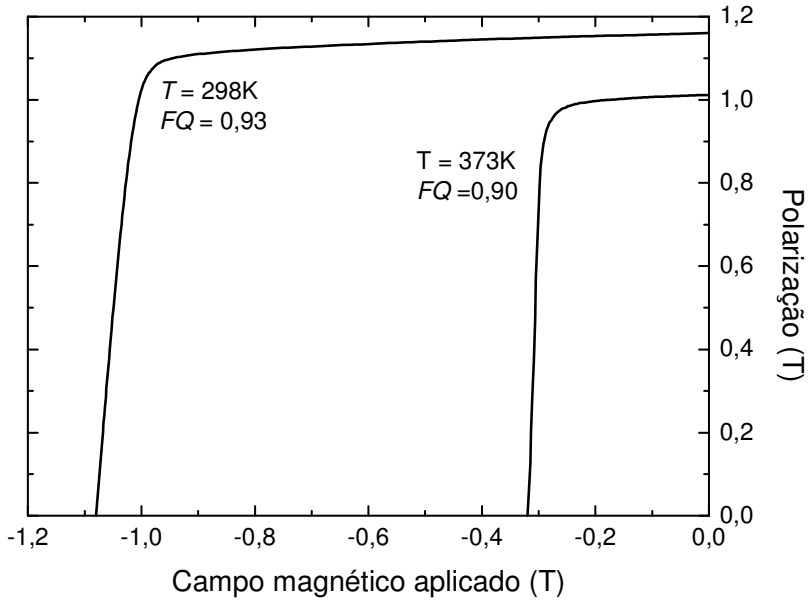
ser prejudiciais a *FQ*. Ademais, reporta-se que a fase $NdFe_4B_4$ possui uma temperatura de Curie próxima a 50K [61]. Por esta razão, há a possibilidade de sua presença contribuir para o destacado “knee” existente na curva de desmagnetização de ímãs sinterizados de NdFeB em 4,2K, em conjunto com a ocorrência da reorientação de spins da fase magneticamente dura $Nd_2Fe_{14}B$ [61].

As etapas de moagem, sinterização e tratamento térmico pós-sinterização afetam diretamente o tamanho e/ou a forma dos grãos em ímãs sinterizados e, conseqüentemente, modificam o fator de quadratura. Na análise descrita a seguir, somente processos térmicos serão considerados. Em virtude da elevada área superficial do pó após a moagem, o aquecimento do corpo verde até a temperatura de sinterização causará o crescimento e a modificação da forma dos grãos. A sinterização é geralmente realizada a temperaturas acima de 1273K (1000 ºC) de forma a reduzir a porosidade a um nível mínimo [62-64] com o intuito de garantir um elevado valor de remanência. Este valor é aproximadamente 3 vezes superior à temperatura máxima empregada nas caracterizações magnéticas. Com relação ao tratamento térmico pós-sinterização, utilizado para otimizar $\mu_{0J}H_c$, reporta-se que esta etapa deve ser realizada a uma temperatura mínima de 673K (400ºC) [65-67]. Além disso, este tratamento térmico não deve ser prolongado de forma a evitar a diminuição da coercividade intrínseca em virtude do crescimento excessivo dos grãos bem como a deterioração de *FQ* atribuído a uma distribuição heterogênea do tamanho dos grãos [68].

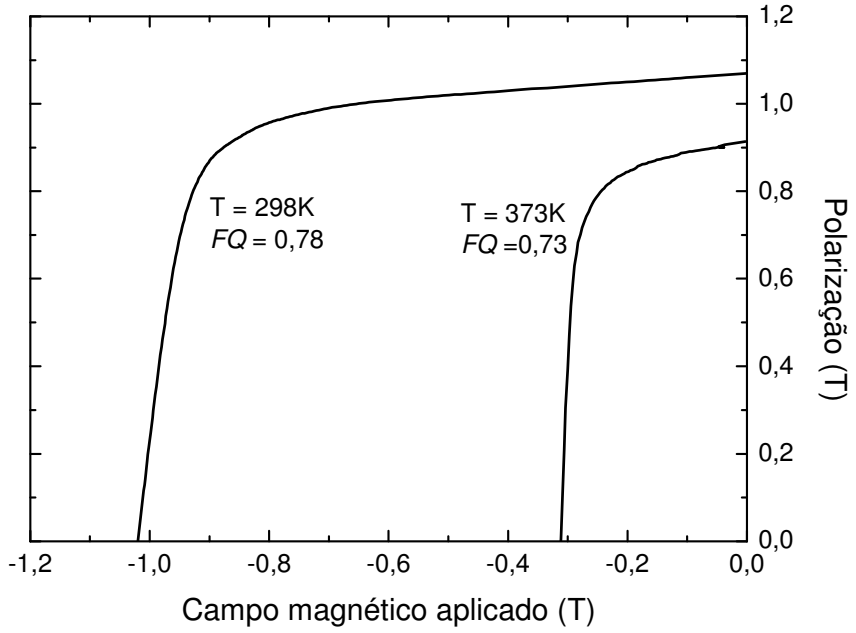
Espera-se que o fator de quadratura de magnetos sinterizados de PrFeB apresente um comportamento similar àquele verificado para ímãs de NdFeB com a variação de temperatura. Isto se deve ao fato do diagrama ternário PrFeB apresentar semelhanças ao diagrama ternário NdFeB. Comparações entre as microestruturas de amostras de NdFeB e PrFeB indicaram que ambas são similares no estado bruto de fusão e após tratamento térmico a 873K (600ºC) [69]. Entretanto, magnetos sinterizados de PrFeB são menos susceptíveis a mudanças microestruturais quando comparados aos magnetos de NdFeB em virtude de sua cinética mais lenta [59]. Ademais, o composto $Pr_2Fe_{14}B$ não apresenta o efeito de reorientação de spins abaixo da temperatura ambiente.

Para a composição $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ (T_c = 565K [1]), o fator de quadratura para

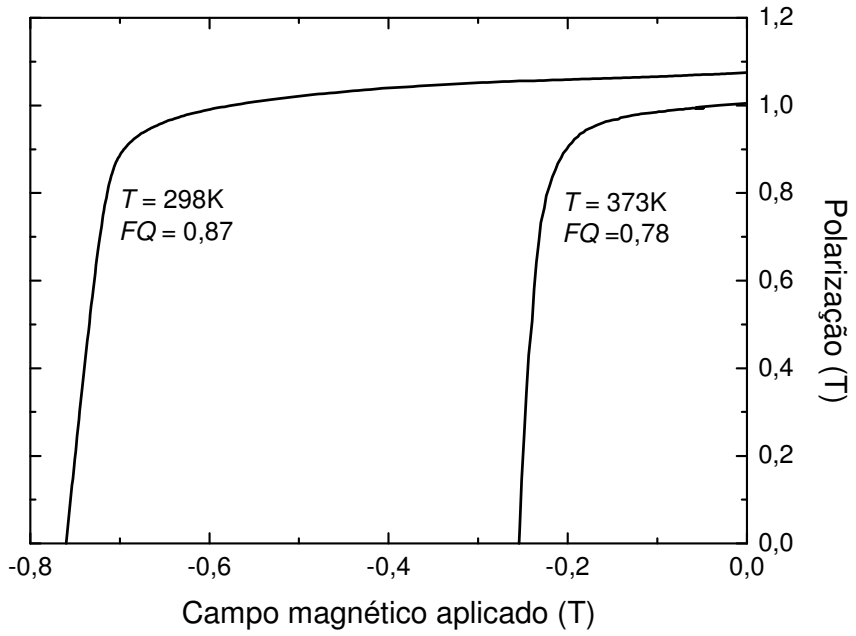
T = 373K é inferior àquele verificado a temperatura ambiente, como pode ser verificado na Figura 4.4.3 (a). Considerou-se tal discrepância dentro do erro experimental e consistente com (4.3.4), visto que mudanças microestruturais não são esperadas, como pode ser verificado por meio do diagrama de Scheil mostrado na Figura 4.4.4. Por outro lado, magnetos sinterizados contendo elementos de liga (nióbio, cobre e principalmente cobalto) apresentaram mudanças no fator de quadratura. Na composição $Pr_{15,30}Fe_{bal}Co_{3,20}B_{5,80}Cu_{0,40}Nb_{0,08}$, verificou-se uma redução do *FQ* (de 0,78 para 0,73) comparando-se as curvas intrínsecas, como mostrado na Figura 4.4.3 (b). Analisando uma segunda composição com maior teor de cobalto ($Pr_{16,60}Fe_{bal}Co_{9,60}B_{5,60}Cu_{0,80}Nb_{0,06}$), observou-se uma redução do fator de quadratura ainda mais pronunciada (vide Figura 4.4.3 (c)). Tal comportamento é oposto àquele previamente reportado para ímãs comerciais sinterizados de NdFeB.



(*a*)



(*b*)



(*c*)

FIGURA 4.4.3 – Curvas J×μ_0H dos ímãs sinterizados: (a) $Pr_{16}Fe_{76}B_8$, (b)$Pr_{15,30}Fe_{bal}Co_{3,20}B_{5,80}Cu_{0,40}Nb_{0,08}$ e (c) $Pr_{16,60}Fe_{bal}Co_{9,60}B_{5,60}Cu_{0,80}Nb_{0,06}$.

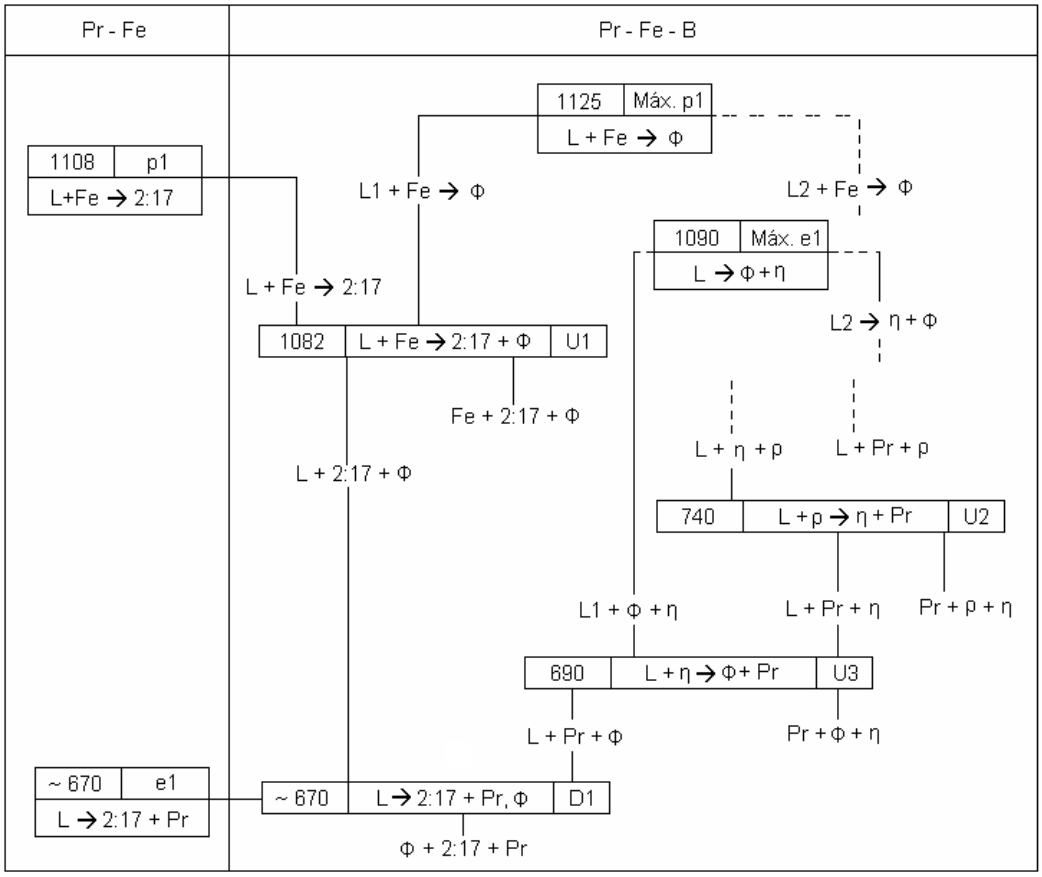
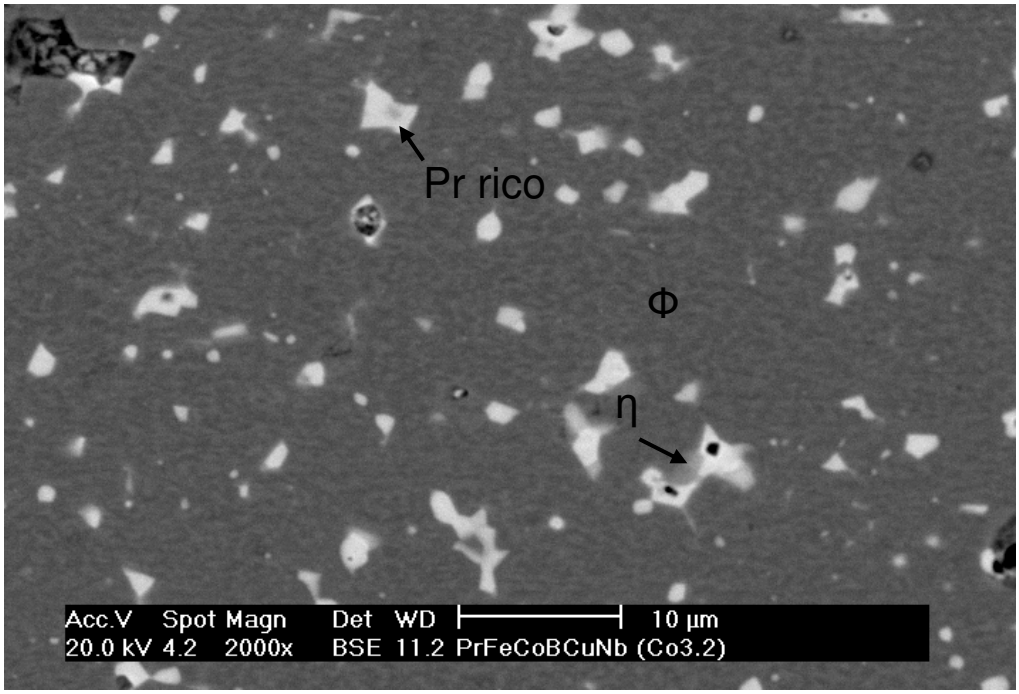


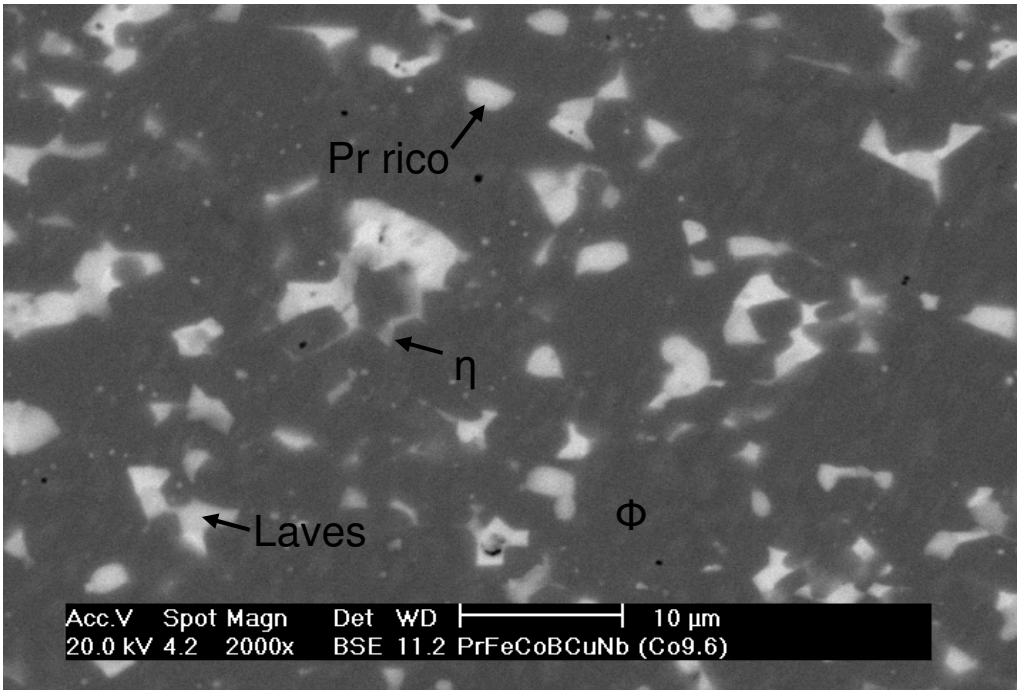
FIGURA 4.4.4 – Diagrama de Scheil para a liga PrFe e PrFeB [69]*. As temperaturas estão expressas em graus centígrados.*

As microestruturas dos ímãs sinterizados com cobalto em sua composição são mostradas na Figura 4.4.5 (a – b). Uma análise das fases existentes indicou que o magneto $Pr_{15,30}Fe_{bal}Co_{3,20}B_{5,80}Cu_{0,40}Nb_{0,08}$ possui três fases: $Pr_2(Fe, Co)_{14}B$, a fase rica em praseodímio localizada nos contornos de grão e a fase $Pr(Fe, Co)_4B_4$. Com relação ao ímã de $Pr_{16,60}Fe_{bal}Co_{9,60}B_{5,60}Cu_{0,80}Nb_{0,06}$, encontrou-se uma quarta fase (Laves). A presença desta fase pode ser responsável pela redução mais acentuada do fator de quadratura para a composição analisada, embora estudos adicionais sejam necessários para um melhor entendimento do fenômeno físico presente.

Por fim, vale salientar que discrepância do fator de quadratura nos magnetos de PrFeB para $T > T_{ambiente}$ ocorreu em amostras cuja temperatura de Curie é superior àquela do composto $Pr_2Fe_{14}B$, similar ao observado nos ímãs sinterizados de NdFeB.



(*a*)



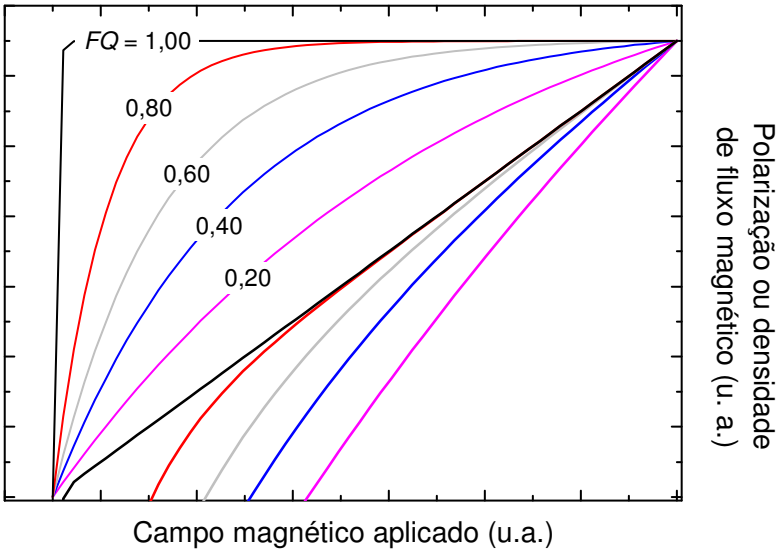
(*b*)

FIGURA 4.4.5 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados dos magnetos (a) $Pr_{15,30}Fe_{bal}Co_{3,20}B_{5,80}Cu_{0,40}Nb_{0,08}$ e (b) $Pr_{16,60}Fe_{bal}Co_{9,60}B_{5,60}Cu_{0,80}Nb_{0,06}$. As fases presentes estão identificadas.

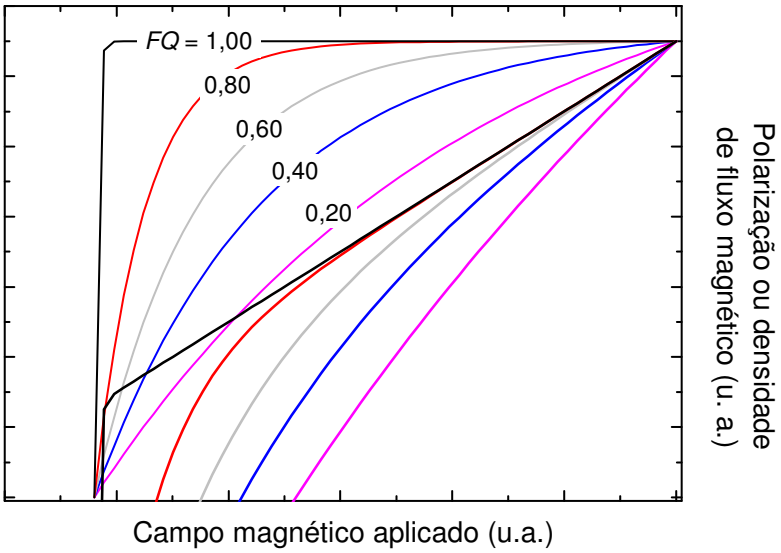
4.5 – Correlação entre fator de quadratura e $(BH)_{máx}$

Iniciou-se a avaliação da correlação entre o fator de quadratura e o produto de energia máximo considerando curvas de desmagnetização intrínsecas ($J \times \mu_0 H$) e indutivas ($B \times \mu_0 H$) hipotéticas. A Figura 4.5.1 (a – e) mostra tais curvas para valores distintos de J_R, $\mu_{0J}H_c$ e FQ. As curvas indutivas para $\mu_{0J}H_c > J_R$ podem ser consideradas linhas retas, independentemente do valor de FQ. Por outro lado, a mesma análise não pode ser aplicada para as curvas indutivas com $J_R \geq \mu_{0J}H_c$. Nestes casos, as curvas indutivas apresentam um "desvio", que se torna mais evidente com o acréscimo do fator de quadratura. É importante notar que, para uma curva $J \times \mu_0 H$ perfeitamente retangular e $\mu_{0J}H_c > J_R$, a coercividade indutiva é menor quando comparada ao valor da coercividade intrínseca, de tal forma que o fator de quadratura não atingirá o valor unitário. Portanto, a metodologia para a determinação do FQ, expressa por meio de (2.2.4 – vide página 15), não é adequada.

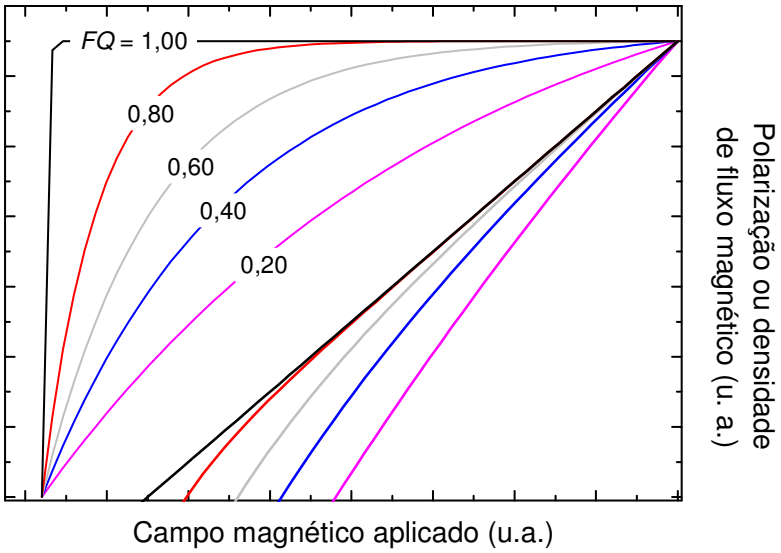
De forma a se correlacionar quantitativamente $(BH)_{max}$ e FQ, é conveniente normalizar o produto de energia máximo. Para tal, empregou-se a razão $(BH)_{max}$ / $(BH)_{max\ limite}$, onde $(BH)_{max\ limite}$ é expresso por (1.1.2 – vide página 2).



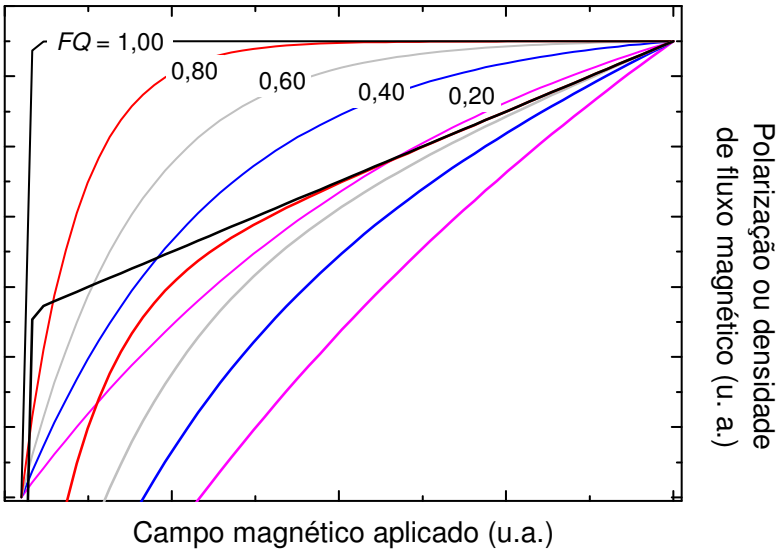
(*a*)


FQ = 1,00
0,80
0,60
0,40
0,20
Polarização ou densidade de fluxo magnético (u. a.)
Campo magnético aplicado (u.a.)

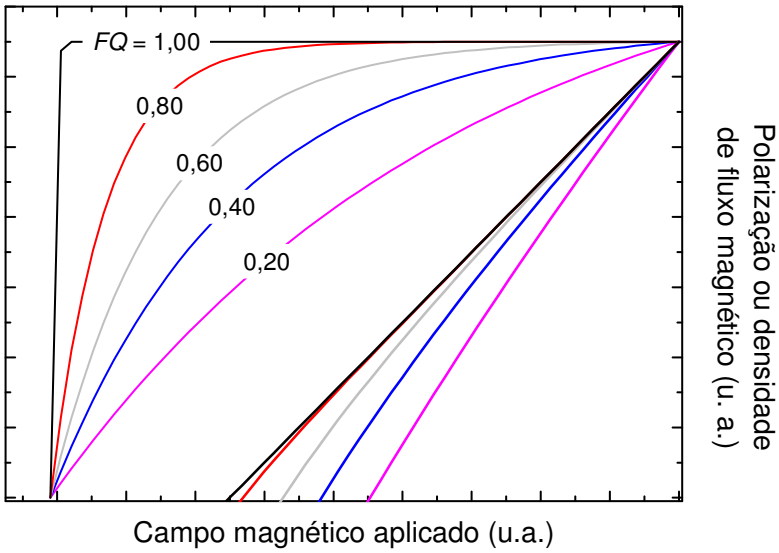
(*b*)


FQ = 1,00
0,80
0,60
0,40
0,20
Polarização ou densidade de fluxo magnético (u. a.)
Campo magnético aplicado (u.a.)

(*c*)



(*d*)



(*e*)

FIGURA 4.5.1 – Curvas J × μ_0H e B × μ_0H para cinco situações distintas: (a) $\mu_{0J}H_c = J_R$, (b) $\mu_{0J}H_c = 0{,}8J_R$, (c) $\mu_{0J}H_c = 1{,}2J_R$; (d) $\mu_{0J}H_c = 0{,}6J_R$ e (e) $\mu_{0J}H_c = 1{,}4J_R$.

A Figura 4.5.2 mostra o produto de energia máximo normalizado em função do fator de quadratura para diversos valores de J_R e $\mu_{0J}H_c$. Analisando este gráfico, verifica-se que quanto maior a razão $\mu_{0J}H_c$ / J_R, menor é a influência de FQ sobre $(BH)_{max}$. Tome como exemplos FQ = 0,60 e FQ = 0,80. Para $\mu_{0J}H_c$ = 0,7 J_R, tem-se o valor de $(BH)_{max}$ / $(BH)_{max\ limite}$ aumentando de 0,87 para 0,98. Para $\mu_{0J}H_c$ = 1,3 J_R, verifica-se que $(BH)_{max}$ / $(BH)_{max\ limite}$ aumenta de 0,96 para 0,99.

A Figura 4.5.3 mostra os valor de R (coeficiente de correlação) dos ajustes linear e exponencial para a correlação entre $(BH)_{max}$ / $(BH)_{max\ limite}$ e FQ. Note que o valor de R varia com a razão entre $\mu_{0J}H_c$ / J_R, embora esta variação seja inferior para o ajuste exponencial. Portanto, propõe-se que o produto de energia máximo e o fator de quadratura sejam correlacionados por:

$$(BH)_{max\ calc} = (BH)_{max\ limite}\ [1-\exp(-kFQ)], \qquad (4.5.1)$$

na qual k depende da razão $\mu_{0J}H_c$ / J_R, conforme ilustrado na Figura 4.5.4. A Tabela 4.5.1 apresenta uma comparação entre os valores calculados e experimentais do produto de energia máximo. Escolheram-se da literatura ímãs sinterizados com 0,71 ≤ $\mu_{0J}H_c$ / J_R ≤ 1,37. Como pode ser verificado, obteve-se uma concordância satisfatória. Em geral, a discrepância entre os valores calculados e experimentais é, em média, de 5%. Ademais, observou-se que a variação entre $(BH)_{max}$ e $(BH)_{max\ calc}$ mostra uma tendência de redução com o aumento da razão $\mu_{0J}H_c$ / J_R.

Por fim, vale lembrar que esta análise pode ser aplicada em ímãs sinterizados com qualquer composição química uma vez que se considerou apenas as propriedades magnéticas do magneto.

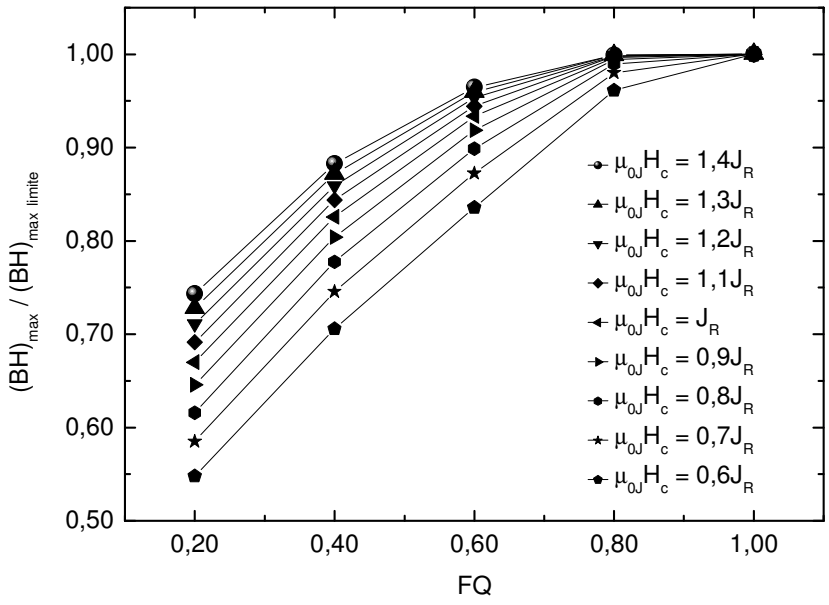


FIGURA 4.5.2 – Razão $(BH)_{max}$ / $(BH)_{max\ limite}$ em função de FQ. Os pontos estão conectados para auxiliar a visualização.

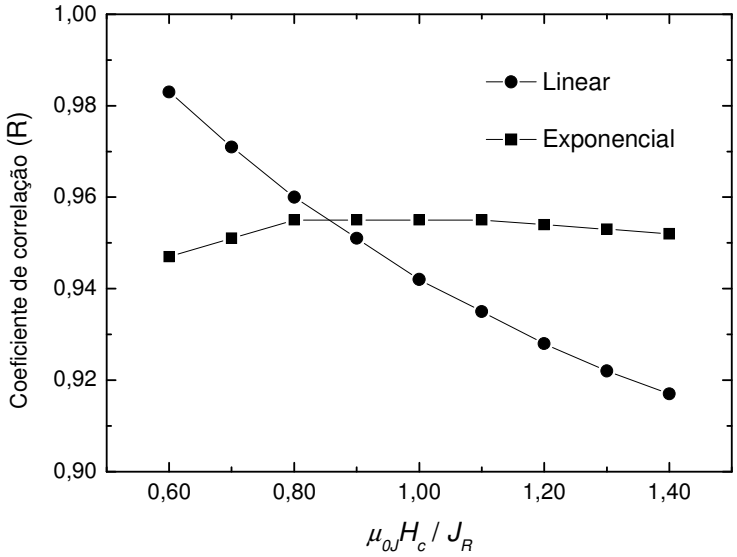


FIGURA 4.5.3 – Coeficientes de correlação para ajustes linear e exponencial entre $(BH)_{max}$ / $(BH)_{max\ limite}$ e FQ.

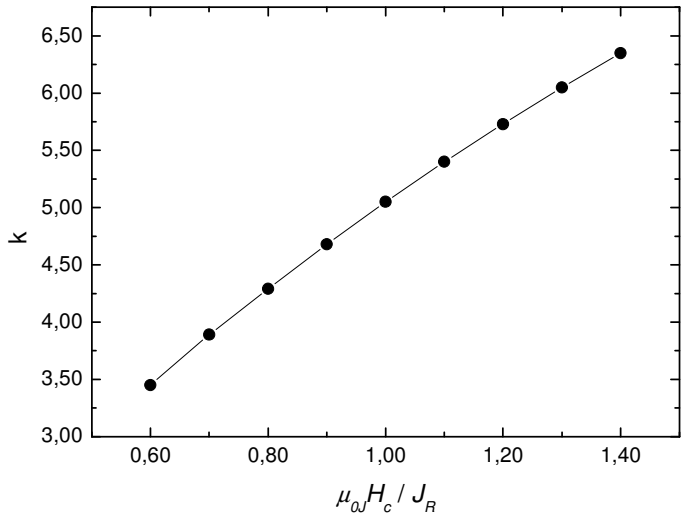


FIGURA 4.5.4 – Parâmetro k em função de $\mu_{0J}H_c$ / J_R.

TABELA 4.5.1 – Produtos de energia máximo calculado e experimental para ímãs com diversos valores de $\mu_{0J}H_c$ / J_R.

$\mu_{0J}H_c$ / J_R	*FQ*	$(BH)_{max}$ (kJm^{-3}) (± 2%)	$(BH)_{max\ calc}$ (kJm^{-3})	Ref.
0,71	0,85	230	240	[15]
0,83	0,73	253	275	[70]
0,87	0,79	286	288	[70]
0,94	0,40	164	174	[68]
1,03	0,75	262	271	[70]
1,06	0,73	255	266	[68]
1,10	0,93	268	282	[68]
1,20	0,79	227	238	[70]
1,22	0,84	248	257	[70]
1,29	0,93	280	276	[70]
1,37	0,77	234	234	[70]

4.6 – Qual o valor mínimo do fator de quadratura?

Considera-se que o fator de quadratura assuma valores entre 0 e 1 [71]. Para se confirmar tal informação, é desejável iniciar esta avaliação com a expressão (4.5.1). Para $FQ = 0$, encontrar-se-á $(BH)_{calc} = 0$. O fator de quadratura é um conceito que é obtido a partir da curva de desmagnetização de um ímã e a inexistência do segundo quadrante do ciclo de histerese implica que não há *FQ*. Contudo, tal fato não tem sentido físico visto que um ímã sinterizado magnetizado deve apresentar um produto de energia máximo não nulo. Portanto, o valor mínimo do fator de quadratura de um magneto sinterizado deve ser diferente de zero.

De forma a se determinar tal valor, é necessário conhecer os fatores que influenciam o segundo quadrante do ciclo de histerese. Reporta-se na literatura que a distribuição do tamanho dos grãos, a forma dos grãos, heterogeneidades na superfície dos grãos, regiões de contornos de grãos, o volume de fases adicionais e sua distribuição volumétrica desempenham um papel significante no perfil da curva de desmagnetização, embora todos possam ser controlados para se obter um elevado fator de quadratura. Entretanto, um parâmetro que ainda deve ser considerado é o alinhamento cristalográfico da fase magneticamente dura. Muito embora seja possível a preparação de um ímã sinterizado com uma microestrutura otimizada, uma amostra com uma reduzida orientação cristalográfica apresentará uma curva de desmagnetização com um reduzido *FQ* em virtude da orientação randômica dos grãos da fase magnética. Portanto, este é o tipo de ímã sinterizado que possivelmente apresentará o menor valor de fator de quadratura.

Consideraram-se diversos magnetos sinterizados com distintas composições, que são listados na Tabela 4.6.1. Em geral, neste tipo de amostra, a coercividade intrínseca é maior quando comparada à remanência, embora tal informação não possa ser considerada uma regra. Utilizando a expressão (4.5.1 – vide página 74) calculou-se *FQ*, o qual também é listado na Tabela 4.6.1. Os fatores de quadratura dos magnetos isotrópicos não apresentam um valor mínimo, mas variam entre 0,27 e 0,31.

De forma a se confirmar tais valores reduzidos de *FQ*, prepararam-se ímãs

sinterizados de $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ com distintos tempos de moagem. As propriedades magnéticas e os fatores de quadratura são reportados na Tabela 4.6.2. A redução do tamanho de grão propiciou uma melhoria na coercividade intrínseca, embora a remanência tenha permanecido em torno de 0,60 T, valor este próximo àquele esperado teoricamente para a composição $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ ($J_{R\ isotrópico}$ = 0,64 T). Este valor pode ser encontrado a partir da multiplicação da polarização de saturação da fase $Pr_2Fe_{14}B$ (= 1,56 T para 295K [1]), alinhamento cristalográfico (= 0,50 para uma amostra isotrópica), a fração volumétrica da fase magnética (f = 0,82 para a composição avaliada [38]) e o fator de empacotamento (=1 para um ímã ideal). Com relação aos fatores de quadratura, obtidos empregando-se as expressões (2.2.1) e (4.5.1), ambos os valores são comparáveis àqueles determinados para os casos prévios (vide Tabela 4.6.1). Entre as amostras reportadas na Tabela 4.6.2, o fator de quadratura apresenta uma redução com o aumento da coercividade intrínseca, fato este relacionado com a definição de (2.2.1). Portanto, espera-se que o fator de quadratura mínimo, caso um único valor exista, será alcançado quando $\mu_{0J}H_c$ apresentar seu máximo valor, o qual depende de fatores como anisotropia magnetocristalina, tamanho médio de grão e a distribuição de fases não magnéticas. As curvas de desmagnetização de tais amostras são apresentadas na Figura 4.6.1.

TABELA 4.6.1 – Propriedades magnéticas e fatores de quadratura (utilizando a expressão (4.5.1) de ímãs sinterizados isotrópicos com distintos valores de J_R e $\mu_{0J}H_c$.

Composição	J_R **(T)**	$\mu_{0J}H_c$ **(T)**	$(BH)_{max}$ **(kJm^{-3})**	***FQ* (4.5.1)**	**Ref.**
$Nd_{15}Fe_{77}B_8$	0,64	0,85	69	0,31	[72]
$Nd_{15}Fe_{68}B_{17}$	0,48	0,72	37	0,24	[72]
$Nd_{15}Fe_{75,5}B_8W_1Cu_{0,5}$	0,53	0,38	41	0,27	[72]
$Nd_{12,7}Dy_{0,03}Fe_{80,7}TM_{0,8}B_{5,8}$	0,77	1,32	102	0,33	[73]

TABELA 4.6.2 – Propriedades magnéticas e fatores de quadratura (utilizando as expressões (2.2.1) e (4.5.1)) de ímãs sinterizados isotrópicos com composição $Pr_{16}Fe_{76}B_8$.

Tempo de moagem (horas)	J_R (T) ± 2%	$\mu_{0J}H_c$ (T) ± 2%	$(BH)_{max}$ (kJm^{-3}) ± 2%	*FQ* (2.2.1)	*FQ* (4.5.1)
2	0,58	0,72	53	0,31	0,27
5	0,59	0,88	56	0,31	0,25
15	0,60	1,20	60	0,29	0,22

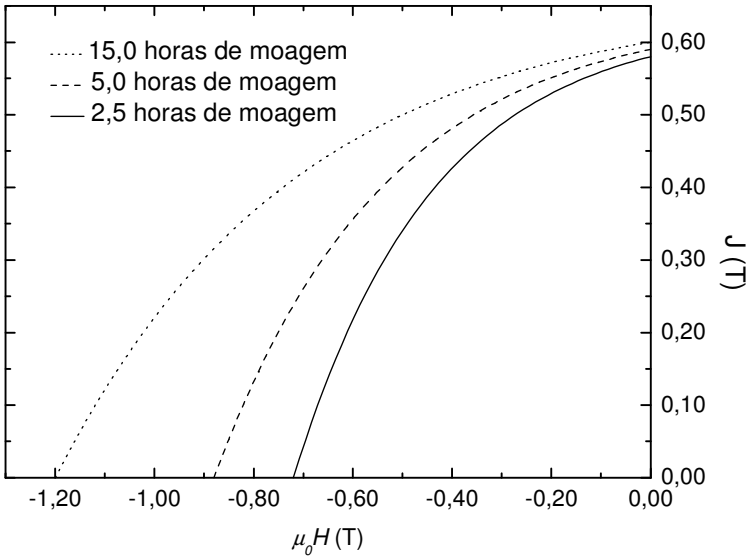


FIGURA 4.6.1 – Curvas de desmagnetização dos ímãs isotrópicos $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ preparados neste trabalho.

4.7 – Conclusões do capítulo

Neste capítulo abordou-se inicialmente a preparação de ímãs sinterizados de $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ utilizando moagem de alta energia, discutindo-se os efeitos da velocidade rotacional do pote moedor bem como do tempo de moagem. Em ambos os casos, a redução do tamanho de grão segue um perfil exponencial. Por fim, demonstrou-se que é possível a preparação de ímãs utilizando MAE com propriedades magnéticas semelhantes àqueles processados via MCB.

Posteriormente, apresentou-se uma correlação quantitativa inédita entre a microestrutura e o fator de quadratura em ímãs anisotrópicos sinterizados de $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ e $Nd_{16}Fe_{76}B_8$. Apresentou-se uma expressão, determinada experimentalmente, a qual utiliza o tamanho médio, a elongação (razão de aspecto) e a circularidade médias dos grãos e seus respectivos desvios padrões, discutindo-se os efeitos microestruturais sobre *FQ*.

Em seguida, discutiu-se o efeito da temperatura sobre o fator de quadratura em magnetos anisotrópicos de NdFeB, verificando-se que *FQ* é controlado, principalmente, pela microestrutura. Para o caso de ímãs anisotrópicos sinterizados de PrFeB sem aditivos, constatou-se que o comportamento de *FQ* versus *T* é similar àquele reportado para ímãs de NdFeB. Contudo a adição de aditivos, especialmente Co, reduz o fator de quadratura para $T > T_{ambiente}$.

Avaliou-se também o efeito do fator de quadratura sobre o produto de energia máximo, demonstrando-se que ambos podem ser correlacionados por meio de uma relação exponencial. Adicionalmente, observou-se que quanto maior a razão $\mu_{0J}H_c / J_R$, menor a influência de *FQ* sobre $(BH)_{max}$.

Por fim, discutiu-se sobre o valor mínimo do fator de quadratura que pode ser atingido em ímãs sinterizados de TRFeB. Constatou-se que tal parâmetro não pode ser nulo e, possivelmente, situa-se na faixa $0{,}20 \leq FQ \leq 0{,}30$ em amostras isotrópicas.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES FINAIS

Apresentou-se uma avaliação dos efeitos do tempo de moagem, utilizando moinho tipo planetário, sobre a microestrutura e as propriedades magnéticas de ímãs sinterizados com composição $Pr_{16}Fe_{76}B_8$. Verificou-se um decréscimo no tamanho médio de grão, o qual segue um perfil de redução exponencial. Encontrou-se a mesma relação mantendo-se o tempo de moagem constante e modificando-se a velocidade rotacional do pote de moagem. Obtiveram-se as melhores propriedades magnéticas para o magneto preparado a partir da liga moída durante 75 minutos para v_m = 200rpm, com J_R = (1,02 ± 0,02) T, $\mu_{0J}H_c$ = (1,42 ± 0,03) T e $(BH)_{máx}$ = (200 ± 4) kJm^{-3}.

Em virtude dos baixos valores de remanência atingidos, mesmo para a melhor condição de processamento encontrada empregando MAE, buscou-se a caracterização do grau de alinhamento dos magnetos (<cos Θ>). Confirmou-se que esta era a causa do baixo valor de J_R. A forma adotada para superar esta limitação foi a redução no tempo de exposição da liga $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ ao hidrogênio, de 60 minutos para 2 minutos. Adicionalmente, com o acréscimo no tempo de moagem para 90 minutos, obtiveram-se ímãs sinterizados com J_R = (1,14 ± 0,02) T, $\mu_{0J}H_c$ = (1,44 ± 0,03) T, $(BH)_{max}$ = (250 ± 5) kJm^{-3} e <cos Θ> = (0,88 ± 0,02). Desta forma, atingiu-se uma redução de aproximadamente 67% no tempo de processamento de um ímã sinterizado utilizando MAE quando comparado às amostras produzidas empregando MCB, mantendo-se inalterada a remanência e o produto de energia máximo e aumentando-se em, no mínimo, 10% a coercividade intrínseca.

Propôs-se uma correlação quantitativa inédita entre o fator de quadratura e o grau de homogeneidade da microestrutura de ímãs sinterizados anisotrópicos com a composição $TR_{16}Fe_{76}B_8$ (TR = Nd ou Pr). A expressão utiliza o tamanho médio, a elongação e a circularidade médias dos grãos bem como seus respectivos desvios padrões. Encontrou-se uma concordância satisfatória na

comparação entre o fator de quadratura obtido por meio do método microestrutural e aquele calculado a partir da curva de desmagnetização para magnetos com apenas três fases e apropriadamente processados (considerados próximos a ímãs ideais). Melhorou-se o fator de quadratura em magnetos com uma microestrutura constituída por grãos mais arredondados e com uma estreita distribuição de tamanho de grãos. A homogeneidade do tamanho dos grãos desempenha um papel mais importante sobre o fator de quadratura quando comparado à homogeneidade de forma dos grãos. Um tratamento térmico apropriado melhora a homogeneidade de forma, às custas da homogeneidade de tamanho. Por outro lado, o acréscimo no tempo de moagem provoca uma melhora na homogeneidade de tamanho e, respectivamente, em *FQ*, apresentando uma menor influência sobre homogeneidade de forma. Portanto, a combinação de moagem e tratamento térmico apropriados possibilita o desenvolvimento de uma microestrutura com um alto fator de quadratura. Em ímãs não ideais, atribuem-se as disparidades encontradas à possível existência de defeitos na interface $TR_2Fe_{14}B$-fases dos contornos de grão e/ou união incoerente entre as redes cristalinas de tais fases. A presença de fases secundárias e suas respectivas distribuições volumétricas podem, também, causar discrepâncias entre os fatores de quadratura de magnetos preparados empregando MCB por um curto período de tempo. Vale ressaltar que as homogeneidades de tamanho e forma de uma microestrutura são consideradas analisando as razões $\sigma/\bar{\times}$, mas tais parâmetros devem ser avaliados em conjunto.

Tomando-se por base o comportamento do fator de quadratura com a variação de temperatura, verificou-se que o *FQ* de ímãs sinterizados anisotrópicos de NdFeB é controlado, principalmente, por sua microestrutura. Para temperaturas inferiores a um valor onde mudanças microestruturais não ocorrem, o fator de quadratura permanece basicamente inalterado. Observou-se uma tendência de melhora de *FQ* com o acréscimo da temperatura para magnetos com temperatura de Curie superior a 593K (320 ºC), propriedade esta que depende da composição química da liga.

Propôs-se uma correlação quantitativa entre o fator de quadratura e o

produto de energia máximo de ímãs sinterizados de TRFeB. A discrepância encontrada entre os valores calculados e experimentais manteve-se, em média, inferior a 5%.

Por fim, avaliou-se qual seria o valor mínimo do fator de quadratura em ímãs sinterizados, constatando-se que magnetos isotrópicos devem apresentar o menor valor para tal parâmetro em virtude do reduzido grau de alinhamento cristalográfico. Ademais, verificou-se que para este tipo de amostra, em geral, $0{,}20 \leq FQ \leq 0{,}30$.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugerem-se como temas para trabalhos futuros:

- buscar um melhor entendimento do efeito do cobalto sobre o fator de quadratura em ímãs sinterizados do tipo PrFeB para temperaturas superiores à temperatura ambiente;

- estudar o efeito do alinhamento cristalográfico sobre o fator de quadratura em ímãs sinterizados de PrFeB;

- avaliar a influência dos defeitos no fator de quadratura de magnetos sinterizados de TRFeB.

APÊNDICE A – QUANTIFICAÇÃO DO ALINHAMENTO CRISTALOGRÁFICO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A técnica de difração de raios-X tem sido aplicada com sucesso para estimar o grau de textura cristalográfica em ímãs. A análise quantitativa em amostras de SmCo e NdFeB foi obtida, inicialmente, por Givord e colaboradores [74]. A distribuição estatística do alinhamento dos grãos foi realizada a partir de um gráfico apresentando a relação entre a razão da intensidade de uma reflexão (*hkl*) de um magneto anisotrópico e aquela observada em uma amostra isotrópica versus ψ (ângulo formado entre um certo plano (*hkl*) e um plano (*00l*)). Zhou e colaboradores [75] estimaram o grau de alinhamento de ímãs sinterizados de NdFeB correlacionando a intensidade do pico (*006*) com a remanência. Ferrante e colaboradores [76] avaliaram o alinhamento magnético de ímãs de (Nd, Pr)FeB "hot-rolled" também utilizando esta técnica. Recentemente, mostrou-se que o índice de alinhamento $\langle\cos\Theta\rangle$, determinado a partir da análise da figura de pólo (*004*) é ideal para representar o grau de alinhamento de ímãs de PrFeB [77-79]. Este parâmetro é conveniente para utilização em expressões matemáticas que quantificam a remanência [78]. Neste apêndice, será descrito um método de obtenção de $\langle\cos\Theta\rangle$ com base nas reflexões dos planos da fase $TR_2Fe_{14}B$ de magnetos isotrópicos e anisotrópicos.

A1. O método

A Tabela A1.1 mostra a razão entre as intensidades normalizadas da fase matriz em ímãs com textura (I) e as intensidades normalizadas da fase Φ em magnetos isotrópicos (I_0). Realizou-se tal procedimento para planos onde o ângulo formado entre o plano em questão e um plano (*00l*) variasse entre 0º e 90º (0 – 1,57 rad). Testaram-se diversas funções para se verificar o melhor ajuste com os resultados experimentais, constatando-se que a regressão gaussiana apresentou a melhor concordância. A Figura A1.1 apresenta a melhor

concordância para o ímã sinterizado de $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ cujas intensidades são listadas na Tabela A1.1.

Para a determinação do parâmetro <cos Θ> com base no difratograma de raios-X, integrou-se a função gaussiana utilizando a expressão [33]:

$$< \cos\Theta >= \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\alpha)\sin(\alpha)\cos(\alpha)d\alpha}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\alpha)\sin(\alpha)d\alpha} \qquad \text{(A1.1)}$$

onde *α* é o ângulo formado entre o eixo *c* da estrutura tetragonal da fase $Pr_2Fe_{14}B$ e a direção do campo magnético empregado na orientação da amostra.

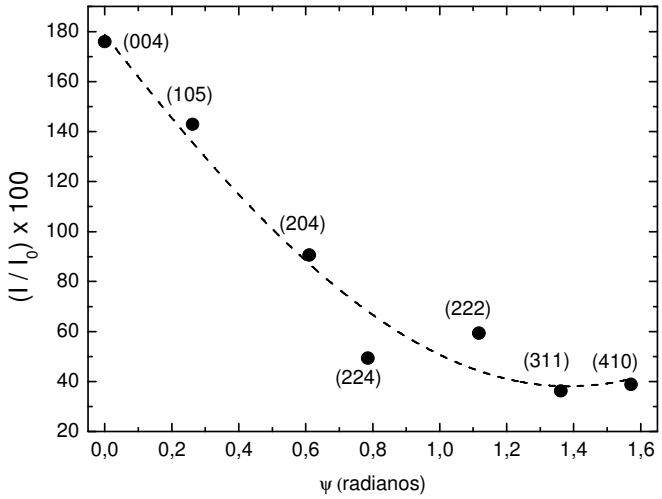


FIGURA A1.1 – Razão entre a intensidade normalizada experimental de um magneto anisotrópico e a intensidade relativa de uma amostra sem textura em função de ψ. Os planos cristalinos estão identificados.

TABELA A1.1 – Intensidades normalizadas dos planos da fase $Pr_2Fe_{14}B$ em um ímã isotrópico (I_0) e anisotrópico (I – <cos Θ> = 0,71 ± 0,02).

Plano	**Ψ (º)**	**I_0 (%)**	**I (%)**	**(I / I_0) x 100**
(004)	0	20	35	175
(105)	15	70	100	143
(204)	35	50	45	90
(224)	45	80	39	49
(222)	64	50	30	60
(311)	78	80	29	36
(410)	90	100	39	39

Neste ponto vale a pena ressaltar que a função encontrada a partir da distribuição gaussiana não deve ser integrada até 90º, mas somente até o ponto em que a função atinge seu valor mínimo. A partir deste ponto, os dados não apresentam sentido físico considerando que o acréscimo da intensidade ocorre provavelmente devido à difração de planos cristalinos que apresentam um pequeno desvio angular daqueles que satisfazem a condição de Bragg. Se a integração é realizada até 90º, uma textura cristalográfica inferior comparada à real será obtida. A integração de (A1.1) com 90º como limite superior de integração deve ser realizada caso a intensidade não atinja um mínimo antes deste ponto. Portanto, o limite de integração superior é variável e depende do grau de alinhamento cristalográfico, como apresentado na Figura A1.2.

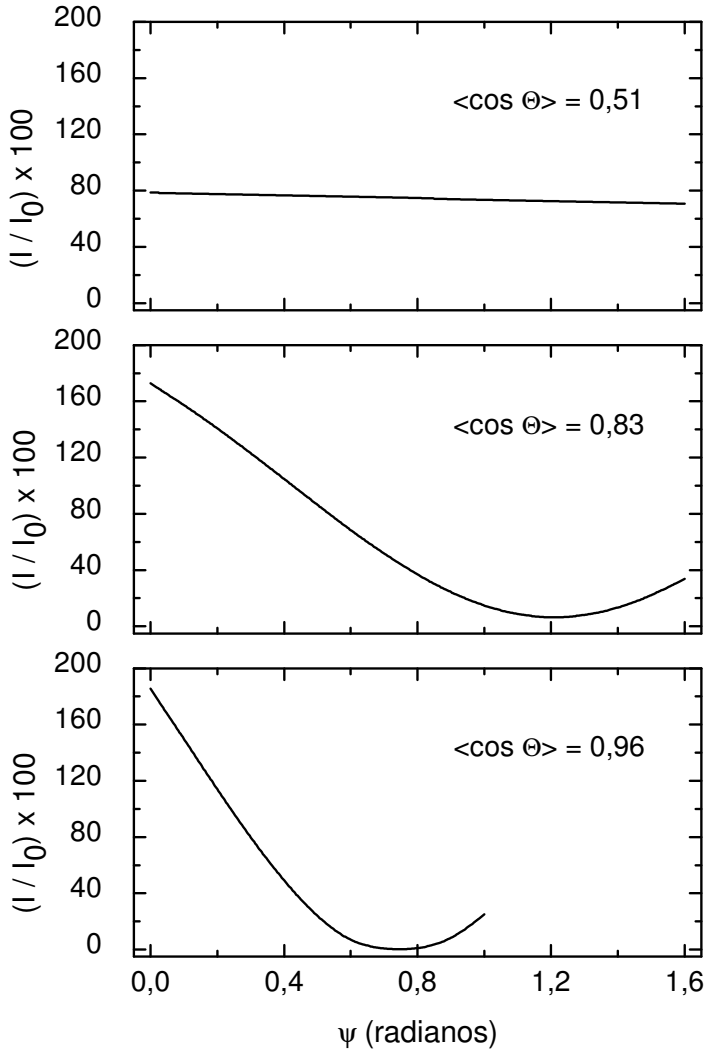


FIGURA A1.2 – Razão entre a intensidade normalizada experimental de ímãs anisotrópicos e a intensidade relativa de uma amostra isotrópica em função de ψ.

A1.2. Comparação dos resultados obtidos via figura de pólo e difração de raios-X

A comparação entre os graus de alinhamento cristalográficos obtidos por meio de difração de raios-X e figura de pólo do plano (*004*) é mostrada na Figura A1.3. Como pode ser verificado, os valores apresentaram uma concordância satisfatória, com uma variação da ordem de 3%.

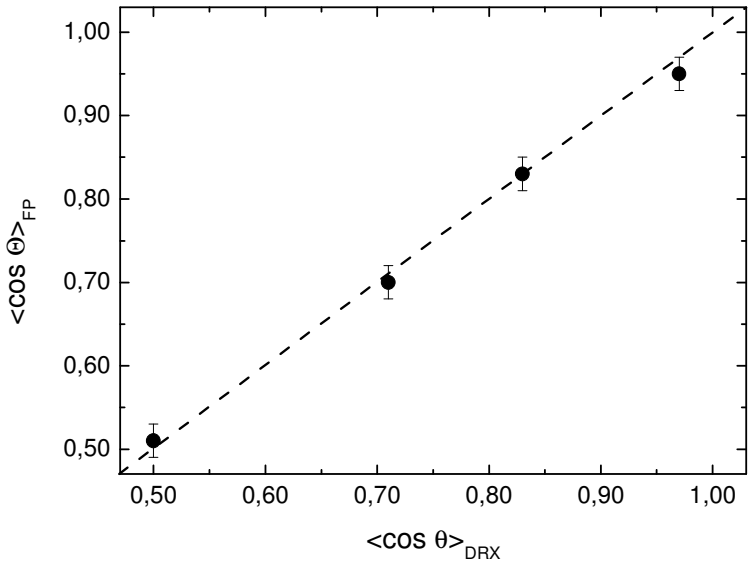


FIGURA A1.3 – Comparação dos alinhamentos cristalográficos obtidos por figura de pólo e difração de raios-X.

A1.3. Por que a difração de raios-X pode substituir a figura de pólo?

A construção de uma figura de pólo baseia-se na reflexão de um plano paralelo à superfície da amostra e ortogonal ao eixo de fácil magnetização de forma a caracterizar o alinhamento cristalográfico de um ímã. Um plano (*00l*) é normalmente empregado. Deve-se alterar a posição da amostra durante a análise variando-se dois ângulos ($0º \leq \alpha \leq 90º$ e $0º \leq \beta \leq 360º$) para avaliar a distribuição de orientação do plano citado. Considerando que a distribuição de qualquer plano cristalino apresentará uma simetria radial em virtude da aplicação do campo magnético, a difração de raios-X e a técnica de figura de pólo atuam de forma similar. Não será necessário utilizar o ângulo β devido à simetria ao passo que o ângulo α deve ser substituído pelo ângulo interplanar ψ.

A1.4. Vantagens e limitações

A técnica de difração de raios-X, comparada à técnica de figura de pólo, apresenta as seguintes vantagens e/ou limitações:

- o alinhamento cristalográfico de qualquer fase magnética em um ímã

pode ser obtido. Os planos cristalinos desta fase devem ser corretamente identificados e devem, necessariamente, apresentar uma distribuição com simetria radial;

- a análise por meio de difração de raios-X é mais rápida quando comparada à figura de pólo, essencial para o monitoramento do alinhamento cristalográfico durante a produção de ímãs; e

- não é necessário nenhum arranjo especial para a quantificação do alinhamento cristalográfico por meio da difração de raios-X.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] HERBST, J.F. $R_2Fe_{14}B$ materials: Intrinsic properties and technological aspects. ***Reviews of Modern Physics***, v. 63 (4), p. 819-898, 1991.

[2] ENZ, U. ***Ferromagnetic materials***, Amsterdam, North Holland, 1982.

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

[4] FIDLER, J.; SCHREFL, T.; HOEFINGER, S.; HAJDUGA, M. Recent developments in hard magnetic bulk materials. ***Journal of Physics: Condensed Matter***, v. 16, p. S455-S470, 2004.

[5] LUO, Y. 25 years of development of NdFeB magnet industry. In: 20th Rare Earth Permanent Magnets and Their Applications, September 8-10, 2008, Knossos. ***Proceedings…*** Knossos, 2008. p. 27-36.

[6] CULLITY, B.D. ***Introduction to magnetic materials***, Massachussetts, Addison-Wesley, 1972.

[7] JILES, D. ***Introduction to magnetism and magnetic materials***, London, Chapman and Hall, 1991.

[8] FARIA, R.N.; LIMA, L.F.C.P. ***Introdução ao magnetismo dos materiais***, São Paulo, Livraria da Física, 2005.

[9] ZHANG, X.-J. ***A Study of Coercivity Behaviour of $Nd_2Fe_{14}B$-typer Alloys via Gas Processing (O_2 and H_2)***. 1991. Tese (Doutorado) – University of Birmingham, Birmingham, UK.

[10] KATTER, M. Angular dependence of the demagnetization stability of sintered NdFeB magnets. ***IEEE Transactions on Magnetics***, v. 41 (10), p. 3853-3855, 2005.

[11] YOSHIKAWA, N.; KASAI, Y.; WATANABE, T.; SHIBATA, S.; PANCHANATHAN, V.; CROAT, J.J. Effect of additive elements on magnetic properties and irreversible loss of hot-worked Nd-Fe-Co-B magnets. ***Journal of Applied Physics***, v. 69 (8), p. 6049-6051, 1991.

[12] BRANAGAN, D. J.; KRAMER, M. J.; TANG, Y. L.; McCALLUM, R. W. Maximizing loop squareness by minimizing gradients in the microstructure. ***Journal of Applied Physics***, v. 85 (8), p. 5923-5925, 1999.

[13] MARTIN, D.L.; MILDRUM, H.F.; TROUT, S.R. Squareness ratio for various rare earth permanent magnets. In: 8th International Workshop on Rare Earth Permanent Magnets and Their Applications, 1985, Dayton. ***Proceedings…*** Dayton, 1985. p. 269-278.

[14] YAMAMOTO, K.; NISHIGOURI, T.; SHIMAO, M.; KUSUNOKI, M.; MINOWA, T. Effect of Zr on the low oxygen NdFeB sintered magnets. In: 17th International Workshop on Rare Earth Permanent Magnets and Their Applications, 2002, Delaware. ***Proceedings…*** Delaware, 2002, p. 648-655.

[15] MENDES, T.; SILVA, S.C.; PÉRIGO, E.A; FARIA, R.N.; TAKIISHI, H. The effect of alloying elements on PrFeCoBNb HD sintered magnets – microstructure and magnetic properties. In 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2008, Porto de Galinhas. ***Proceedings…*** Porto de Galinhas, 2008. Submetido para publicação.

[16] TAKATA, M.; VUONG, N. V.; THUY, D. M.; HIEU, N. T.; TU, L. T. Nd-Fe-B melt spun powder quality estimation based on Stoner-Wohlfarth model. ***Communications in Physics***, v. 14 (1), p. 36-41, 2004.

[17] HERBST, J.F.; CROAT, J.J.; PINKERTON, F.E.; YELON, W.B. Relationships between crystal structure and magnetic properties in $Nd_2Fe_{14}B$. ***Physical Review B***, v. 29 (7), p. 4176-4178, 1984.

[18] CORFIELD, M.R.; HARRIS, I.R.; WILLIAMS, A.J. Influence of oxygen content on grain growth in Pr-Fe-B/Nd-Fe-B sintered magnets. ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 463 (1-2), p. 180-188, 2008.

[19] MAKI, T.; HIROSAWA, S. Analysis of squareness in demagnetization curve of Nd-Fe-B magnet produced by the hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination process. ***Journal of Applied Physics***, v. 103 (4), art. No. 043904, 2008.

[20] KIANVASH, A.; HARRIS, I. R. Hydrogen decrepitation as a method of powder preparation of a 2:17-type, $Sm(Co, Cu, Fe, Zr)_{8.92}$ magnetic alloy. ***Journal of Materials Science***, v. 20 (2), p. 682-688, 1985.

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

[22] HARRIS, I. R.; NOBLE, C.; BAILEY, T. The hydrogen decrepitation of an $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ magnetic alloy. ***Journal of the Less Common Metals***, v. 106, L1 – L4, 1985.

[23] POURARIAN, F.; HUANG, M.Q.; WALLACE, W.E. Influence of hydrogen on the magnetic characteristics of $R_2Fe_{14}B$ (R = Ce, Pr, Nd, Sm or Y) systems. ***Journal of the Less-Common Metals,*** v. 120, p. 63-70, 1986.

[24] HARRIS, I.R., McGUINESS P.J. Hydrogen: its use in the processing of NdFeB-type magnets and in the characterization of NdFeB-type alloys and magnets. In: 11th International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Pittsburgh, ***Proceedings…*** Pittsburgh, 1990, p. 29-47.

[25] HARRIS, I.R.; McGUINESS, P.J.; JONES, D.G.R., ABELL, J.S. Nd-Fe-B Permanent Magnets: Hydrogen Absorption/Desorption Studies (HADS) on $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ and $Nd_2Fe_{14}B$. ***Physica Scripta***, v. T19, p. 435-440, 1987.

[26] ISNARD, O.; YELON, W.B.; MIRAGLIA, S.; FRUCHART, D. Neutron-diffraction study of the insertion scheme of hydrogen in $Nd_2Fe_{14}B$. ***Journal of Applied Physics***, v. 78 (3), p. 1892-1898, 1995.

[27] MOTTRAM, R.S.; YARTYS, V.; GUEGAN, P.W.; HARRIS, I.R. Application of hydrogen vibration milling in the processing of NdFeB and (Nd, Pr)FeB permanent magnets. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 24 (2-3), p. 257-261, 1999.

[28] KIANVASH, A.; HARRIS, I.R. The production of a $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ sintered magnet by the hydrogen decrepitation/hydrogen vibration milling route. ***Journal of Alloys and Compounds,*** v. 282 (1-2), p. 213-219, 1999.

[29] TAKIISHI, H.; LIMA, L. F. C. P.; FARIA, R. N. The production of rare-earth-sintered magnets by a low-cost powder technique. ***Powder Technology***, v. 127 (3), p. 223-225, 2002.

[30] NUSSENZVEIG, H. M. ***Curso de Física Básica – fluidos, oscilações e ondas e calor,*** Edgard Blücher, 2002.

[31] UTHSCSA ImageTool for Windows, version 3.00: digital image processing software. UTHSCSA, 2002.

[32] BAXES, G.A. Digital image processing: Principles and applications, New York, John Wiley & Sons, 1994.

[33] HERBST, J.F.; TRACY, J.C. On estimating remanent magnetization from x-ray pole figure data. ***Journal of Applied Physics***, v. 50 (6), p. 4283-4284, 1979.

[34] MOTTRAM, R.S.; WILLIAMS, A.J.; HARRIS, I.R. Blending additions of aluminium and cobalt to $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ milled powder to produce sintered magnets. ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, v. 222 (3), p. 305-313, 2000.

[35] MOTTRAM, R.S.; WILLIAMS, A.J.; HARRIS, I.R. The effects of blending additions of copper and cobalt to $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ milled powder to produce sintered magnets. ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, v. 234 (1), p. 80-89, 2001.

[36] THÜMMLER, F. ***An introduction to powder metallurgy,*** London, Institute of Materials, 1993.

[37] SUN, Y.; GAO, R.W.; HAN, G.B.; BAI, G.; LIU, T.; WANG, B. Effects of powder flowability on the alignment degree and magnetic properties for NdFeB sintered magnets. ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, v. 299, p. 82-86, 2006.

[38] FARIA, R.N. The influence of zirconium addition and process parameters on the magnetic properties of Pr-Fe-B sintered magnets. ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials,*** v. 238 (1), p. 56-64, 2002.

[39] CASTRO, A.R.M.; SERNA, M.M.; FARIA, R.N.; LIMA, N.B. Comparison of the Kerr effect and X-ray pole figure methods for determining crystallographic texture in PrFeB magnets. ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials,*** v. 280 (2-3), p. 273-280, 2004.

[40] NOTHNAGEL, P.; MÜLLER, K. –H.; ECKERT, D.; HANDSTEIN, A. The influence of particle size on the coercivity of sintered NdFeB magnets. ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, v. 101, p. 379-381, 1991.

[41] SZYMURA, S.; WYSLOCKI, J.J.; RABINOVICH, YU. M.; BALA, H. Domain structure, magnetic and mechanical properties of Nd-Fe-B magnets with different grain size. ***Physica Status Solidi (A) Applied Research***, v. 141 (2), p. 435-443, 1994.

[42] UESTUENER, K.; KATTER, M.; RODEWALD, W. Dependence of the mean grain size and coercivity of sintered Nd–Fe–B magnets on the initial powder particle size. ***IEEE Transactions on Magnetics***, v. 42 (10), p. 2897-2899, 2006.

[43] CHRISTODOULOU, C.N.; SCHLUP, J.; HADJIPANAYIS, G.C. Oxidation of Fe-R-B powders during preparation of permanent magnets. ***Journal of Applied Physics***, v. 61, p. 3760-3762, 1987.

[44] HANDSTEIN, A.; SCHNEIDER, J.; MÜLLER, K. –H.; KREWENKA, R.; GRÖSSINGER, R; KIRCHMAYR, H.R. Temperature dependence of magnetic properties of sintered Nd-Fe-B magnets modified with Dy. ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, v. 83 (1-3), p. 199-200, 1990.

[45] RODEWALD, W.; WALL, B.; FERNENGEL, W. Grain growth kinetics in sintered Nd-Fe-B magnets. ***IEEE Transactions on Magnetics***, v. 33 (5), p. 3841-3843, 1997.

[46] BINNER, A.; SCHNEIDER, J.; STILLER, C. Effect of structural features in NdFeB-based magnets on the demagnetization process. ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, v. 101 (1-3), p. 427-429, 1991.

[47] TSUBOKAWA, T.; SHIMIZU, R.; HIROSAWA, S.; SAGAWA, M. Effect of heat treatment on grain-boundary microstructure in Nd-Fe-B sintered magnet, ***Journal of Applied Physics***, v. 63, p. 3319-3320, 1988.

[48] POPOV, A.G.; PUZANOVA, T.Z.; GAVIKO, V.S.; VASILENKO, D.Y.; VYATKIN, V.P. Formation of a high-coercive state in sintered Nd-Fe-B-Ga magnets by thermocycling. ***The Physics of Metals and Metallography,*** v. 101 (6), p. 538-546, 2006.

[49] VIAL. F.; JOLY, F.; NEVALAINEN, E.; SAGAWA, M.; HIRAGA, K.; PARK, K.T. Improvement of coercivity of sintered NdFeB permanent magnets by heat treatment. ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, v. 242-245, p. 1329-1334, 2002.

[50] MAKITA, K.; YAMASHITA, O. Phase boundary structure in Nd-Fe-B sintered magnets. ***Applied Physics Letters***, v. 74 (14), p. 2056-2058, 1999.

[51] McGUINESS, P.J. ***The study of NdFeB hydrides and their application to the production of permanent magnets***. Tese (Doutorado) – University of Birmingham, Birmingham, UK. 1989.

[52] PASTUSHENKOV, J.; DURST, K.D.; KRONMÜLLER, H. Domain observations under applied fields of sintered Fe77Nd15B8 permanent magnets. ***Physica Status Solidi (a)***, v. 104, p. 487-495, 1987.

[53] BOOK ANNOUNCEMENT. Produced by Xinchang Magnet Industry Co. Ltd. Disponível em <http://www.magnet-product.com/demag_curves.htm>. Acesso em 02 jul. 2008.

[54] BOOK ANNOUNCEMENT. Produced by MMC Corp. Disponível em <http://www.mmcmagnetics.com/ourproducts/main_NdFeB.htm#sintered>. Acesso em 02 jul. 2008.

[55] BOOK ANNOUNCEMENT. Produced by Dexter Magnetic Technologies. Disponível em <http://www.dextermag.com/Neodymium-Iron-Boron.aspx>. Acesso em 02 jul. 2008.

[56] LI, D.; MILDRUM, H. F.; STRNAT, K. J. Permanent magnet properties of sintered Nd-Fe-B between -40 and +200ºC. ***Journal of Applied Physics.*** v. 57 (1), p. 4140-4142, 1985.

[57] MA, B. M.; NARASIMHAN, K. S. V. L. Temperature dependence of magnetic properties of Nd-Fe-B magnets. ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, v. 54-57, p. 559-562, 1986.

[58] SCHNEIDER, G.; LANDGRAF, F.J.G.; MISSEL, F. P. Additional ferromagnetic phases in the Fe---Nd---B system and the effect of a 600℃ annealing. ***Journal of the Less Common Metals***, v. 153 (1),

p. 169-180, 1989.

[59] TAYLOR, M.G.; DAVIES, B.E., HARRIS, I.R. A comparative study of the sintering behaviour of NdFeB and PrFeB for permanent magnet applications. ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, v. 242-245 (2), p.1375-1377, 2002.

[60] CHANG, W.C.; CHIN, T.S.; LIU, K.S. The dissolution kinetics of free iron in Nd-Fe-B permanent magnet alloys. ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, v. 80 (2-3), p. 352-358, 1989.

[61] KUNTZE, K.; KOHAKE, D.; BERANEK, R.; STIELER, S.; HEIDEN, C. Temperature dependence of magnetization reversal of sintered Nd-Fe-B magnets. ***Journal de Physique***, v. C6 (9) Tome 46, p. 253-257, 1985.

[62] GABAY, A.M.; ZHANG, Y.; HADJIPANAYIS, G.C. Effect of very small additions on the coercivity of Dy-free Nd–Fe–(Co)–B-sintered magnets. ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, v. 238 (2-3), p. 226-232, 2002.

[63] MADAAH HOSSEINI, H.R.; KIANVASH, A. The role of milling atmosphere on microstructure and magnetic properties of a $Nd_{12.8}Fe_{79.8}B_{7.4}$-type sintered magnet. ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, v. 281 (1), 92-96, 2004.

[64] YAN, M.; YU, L.Q.; LUO, W.; WANG, W.; ZHANG, W.Y.; WEN, Y.H. Change of microstructure and magnetic properties of sintered Nd–Fe–B induced by annealing. ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, v. 301 (1), p. 1-5, 2006.

[65] MENUSHENKOV, V.P.; SAVCHENKO, A.G. Effects of post-sintering annealing on magnetic properties of Nd–Fe–B sintered magnets. ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, v. 258-259, p. 558-560, 2003.

[66] KATO, H.; MIYAZAKI, T.; SAGAWA, M.; KOYAMA, K. Coercivity enhancements by high-magnetic field annealing in sintered Nd-Fe-B magnets. ***Applied Physics Letters***, v. 84, p. 4230-4232, 2004.

[67] WANG, H.; LI, A.; GUO, Y.; ZHU, M.; LI, W. The effect of element doping and heat treatment on the impact resistance of Nd-Fe-B sintered magnets. ***Journal of Applied Physics***, vol. 103, 07E119, 2008.

[68] CORFIELD, M.R.; WILLIAMS, A.J.; HARRIS, I.R. The effects of long term annealing at 1000℃ for 24 h on the microstructure and magnetic properties of Pr–Fe–B/Nd–Fe–B magnets based on $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ and $Pr_{16}Fe_{76}B_8$. ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 296 (1-2), p. 138-147, 2000.

[69] NEIVA, A.C.; TSCHIPTSCHIN, A.P.; MISSEL, F.P. Phase diagram of the Pr-Fe-B system. ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 217 (2),

p. 273-282, 1995.

[70] FARIA, R.N.; WILLIAMS, A.J.; ABELL, J.S.; HARRIS, I.R. Magnetic properties of Pr-Fe-B sintered magnets produced from hydride powder and from partially and totally desorbed hydride powder. In: 14th International Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications, September 1-4, 1996, São Paulo. ***Proceedings…*** São Paulo, 1996. p. 570-579.

[71] BOOK ANNOUNCEMENT. Produced by The University of Birmingham. Disponível em <http://www.magnets.bham.ac.uk/magnetic_materials/hysteresis.htm>. Acesso em 03 jan. 2009.

[72] SUMITOMO SPECIAL METALS CO, LTD. Setsuo Fujimura et al. ***Isotropic permanent magnets and process for producing same.*** US patent 4.840.684, 30 dec. 1983, 20 jun. 1989.

[73] KHLOPKOV, K.; GUTFLEISCH, O; ECKERT, D.; HINZ, D.; WALL, B.; RODEWALD, W.; MÜLLER, K.-H.; SCHULTZ, L. Local texture in Nd-Fe-B sintered magnets with maximised energy density. ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 365 (1-2), p. 259-265, 2004.

[74] GIVORD, D.; LIÉNARD, A.; PERRIER, R.; TENAUD, P.; VIADIEU, T. Determination of the degree of crystallites orientation in permanent magnets by X-ray scattering and magnetic measurements.. ***Journal de Physique (Paris)***, v. 46 (9), p. 313-317, 1985.

[75] ZHOU, S.Z.; ZHOU, Y.X.; GRAHAM JR., C.D. X-ray diffraction determination of alignment in FeNdB magnets. ***Journal of Applied Physics***, v. 63, p. 3534-3536, 1988.

[76] FERRANTE, M; DE FREITAS, E.; SINKA, V. Process technology, properties, and microstructure of hot rolled rare earth-transition metal-boron permanent magnets. ***Materials Science and Technology***, v. 15 (5), p. 501-509, 1999.

[77] FARIA, R.N.; CASTRO, A.R.M.; LIMA, N.B. Relation between grain alignment and magnetic properties of Pr-Fe-B sintered magnets. ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, v. 238, p. 38-46, 2002.

[78] CASTRO, A.R.M.; GALEGO, E.; LIMA, N.B.; FARIA, R.N. X-ray pole figure analysis of sintered PrFeB magnets. ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, v. 278 (1-2), p. 39-45, 2004.

[79] CASTRO, A.R.M.; SERNA, M.M.; FARIA, R.N.; LIMA, N.B. Comparison of the Kerr effect and X-ray pole figure methods for determining crystallographic texture in PrFeB magnets. ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, v. 280 (2-3), p. 273-280, 2004.