



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

**Obtenção de ligas magnéticas à base de Pr-Fe-B por resfriamento
super-rápido para a fabricação de ímãs permanentes de terras-raras**

MARCO ANTONIO MEIRA

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

**Orientador:
Prof. Dr. Hidetoshi Takiishi**

**São Paulo
2021**

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

**Obtenção de ligas magnéticas à base de Pr-Fe-B por resfriamento
super-rápido para a fabricação de ímãs permanentes de terras-raras**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

MARCO ANTONIO MEIRA

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

**Orientador:
Prof. Dr. Hidetoshi Takiishi**

**São Paulo
2021**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

MEIRA, M. A. ***Obtenção de ligas magnéticas à base de Pr-Fe-B por resfriamento super-rápido para a fabricação de ímãs permanentes de terras-raras***. 2021. 135 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN, com os dados fornecidos pelo autor.

Meira, Marco Antonio

Obtenção de ligas magnéticas à base de Pr-Fe-B por resfriamento super-rápido para a fabricação de ímãs permanentes de terras-raras / Marco Antonio Meira; orientador Hidetoshi Takiishi. -- São Paulo, 2021.
135 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2021.

1. Processo *melt spinning*. 2. Ímãs permanentes à base de Pr-Fe-B. 3. Coercividade intrínseca. 4. Método de Rietveld GSAS. I. Takiishi, Hidetoshi, orient. II. Título.

MARCO ANTONIO MEIRA

Obtenção de ligas magnéticas à base de Pr-Fe-B por resfriamento super-rápido para a fabricação de ímãs permanentes de terras-raras

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Data: 17/12/2021

Banca Examinadora

Prof. Dr. Hidetoshi Takiishi
Orientador

Profa. Dra. Suzilene Real Janasi
Brats Ind. Com. Ltda

Profa. Dra. Margarida Juri Saeki
Instituto de Biociências - UNESP

Dedico esse trabalho à minha esposa Solange e aos meus filhos, Luana e Pedro
pelo apoio incondicional, amor, compreensão e pelo tempo que
passamos juntos nesta jornada...

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Hidetoshi Takiishi pela confiança, ensinamentos, amizade e pela ótima orientação.

À Dra. Suelanny Carvalho da Silva pelo apoio, comprometimento e amizade.

À Dra. Suzilene Real Janasi pelo incentivo, comprometimento e amizade.

Aos amigos do CECTM – IPEN pelo apoio e colaboração durante este trabalho, Msc. Jorge Costa Silva Filho, Dr. Luis Antônio Gênova, Marcela Enaile de Melo Faria, Dra. Maria Nazareth Rocha Vieira Perdigão e Dr. Rodolfo Politano.

Ao Prof. Dr. Antônio Domingues dos Santos, coordenador do Laboratório de Materiais Magnéticos (LMM) do IFUSP pelo apoio e incentivo, assim como a todos os amigos do LMM, Carmen Silvia de Moya Partiti, Daniel Reinaldo Cornejo, Luis Carlos Camargo Miranda Nagamine, Marcelo Shiroma Lancarotte, Paulo Sérgio Martins da Silva e Renato Cohen pelo incentivo e colaboração durante este trabalho. Aos amigos do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do IFUSP, Alan de Almeida Amorim, Gilberto Francisco dos Santos, José Geraldo Chagas, Luciano Mendes Bispo dos Santos, Olímpio Ribeiro da Fonseca Neto e Vagner Aparecido Braghin.

Ao Prof. Dr. Luis Gallego Martinez do CECTM, pela ótima assistência nas análises de FRX e DRX.

Ao Dr. Sérgio Antônio Romero do LMM por sua grande colaboração nas caracterizações magnéticas por MAV.

Ao IPEN, por toda a infraestrutura oferecida, tanto em equipamentos quanto aos profissionais. A todos que me ajudaram direta ou indiretamente durante o meu trabalho.

Ao Laboratório de Materiais Magnéticos (LMM) do IFUSP por toda a infraestrutura disponibilizada.

A toda minha família pelo amor, paciência e incentivo durante todo o meu percurso.

RESUMO

MEIRA, M. A. **Obtenção de ligas magnéticas à base de Pr-Fe-B por resfriamento super-rápido para a fabricação de ímãs permanentes de terras-raras**. 2021. 135 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN - CNEN/SP, São Paulo.

Ímãs permanentes de terras-raras (TR) são componentes essenciais nos campos da tecnologia devido às suas excelentes propriedades magnéticas. Há duas técnicas consolidadas utilizadas na obtenção de ímãs permanentes de TR-Fe-B; a metalurgia do pó (MP), empregada na obtenção de ímãs sinterizados, anisotrópicos e de alto desempenho, a qual utiliza o processo de decrepitação por hidrogênio (HD) na pré-moagem da liga de partida e o processo *melt spinning* (MS), empregado na obtenção de pós-magnéticos de TR-Fe-B para o processamento de ímãs aglomerados ou conformados a quente isotrópicos e anisotrópicos. O controle da microestrutura da amostra fundida e resfriada rapidamente em uma atmosfera controlada é atribuído ao processo MS. O objetivo do presente trabalho foi verificar a influência do tamanho de grão nas propriedades microestruturais e magnéticas, principalmente na coercividade intrínseca (iH_c) de ímãs sinterizados à base de $Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Nb_{0,1}$, $Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Zr_{0,1}$ e $Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Nb_{0,1}(x)$, $x = Al_{0,1}$ e $Dy_{0,3}$ (% at.), obtidos por MS, HD e MP respectivamente. Pelo processo MS, através da variação dos parâmetros, obtiveram-se fitas e flocos com 30 μm de espessura e 5 mm de largura. Pelos resultados de análise de difração por raios X (DRX) através do método de refinamento de Rietveld GSAS, observou-se majoritariamente a presença da fase magnética principal Φ ($Pr_2Fe_{14}B$) com tamanho médio de cristalito (TMC) de 48 nm a 78 nm e parâmetros de rede adequados. Essas ligas exibiram perfil isotrópico e iH_c máxima = 254 kA m⁻¹. Os ímãs sinterizados obtidos exibiram fases características de ímãs de TR-Fe-B e iH_c máxima = 302 kA m⁻¹.

Palavras-chave: processo *melt spinning*, ímãs permanentes à base de Pr-Fe-B, coercividade intrínseca, método de Rietveld GSAS.

ABSTRACT

MEIRA, M. A. ***Obtainment of Pr-Fe-B based magnetic alloys by super-fast cooling for the manufacture of rare-earth permanent magnets***. 2021. 135 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN - CNEN/SP, São Paulo.

Rare-earth (RE) permanent magnets are essential components in the fields of technology due to their excellent magnetic properties. There are two consolidated techniques used in obtaining TR-Fe-B permanent magnets; powder metallurgy (PM), used to obtain sintered, anisotropic and high-performance magnets, which uses the hydrogen decrepit process (HD) in the pre-milling of the input alloy and the melt spinning process (MS), used in obtaining TR-Fe-B magnetic powders for the processing of isotropic and anisotropic hot-formed or agglomerated magnets. Control of the microstructure of the melted sample and rapidly cooled in a controlled atmosphere is attributed to the MS process. The aim of this work was to verify the influence of grain size on microstructural and magnetic properties, especially the intrinsic coercivity (iH_c) of sintered magnets based on $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Zr}_{0,1}$ and $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}(x)$, $x = \text{Al}_{0,1}$ and $\text{Dy}_{0,3}$ (at. %) obtained by MS, HD and MP respectively. By the MS process, by varying the parameters, ribbons and flakes 30 μm thick and 5 mm wide were obtained. From the results of X-ray diffraction (XRD) analysis using the Rietveld GSAS refinement method, it was mostly observed the presence of the main magnetic phase Φ ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) with mean crystallite size (TMC) from 48 nm to 78 nm and proper lattice parameters. These alloys exhibited an isotropic profile and maximum $iH_c = 254 \text{ kA m}^{-1}$. The sintered magnets obtained exhibited phases characteristic of TR-Fe-B magnets and maximum $iH_c = 302 \text{ kA m}^{-1}$.

Keywords: melt spinning process, permanent magnets based on Pr-Fe-B, intrinsic coercivity, Rietveld GSAS method.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Propriedades magnéticas dos ímãs permanentes disponíveis comercialmente.	23
Tabela 1.2 - Relação entre o preço em USD kg ⁻¹ e as propriedades magnéticas, B _r e H _c , de ímãs para motores em 2016 e valores projetados para 2022	30
Tabela 3.1 - Conversão de unidades magnéticas entre os sistemas C.G.S e S.I.	45
Tabela 3.2 - Parâmetros de rede, propriedades magnéticas e T _c de alguns compostos TR ₂ Fe ₁₄ B.	47
Tabela 3.3 - Fases principais das ligas magnéticas à base de Pr-Fe-B processadas por fusão.....	48
Tabela 4.1 - Composição química fornecida em % em massa das ligas brutas de fusão utilizadas como matéria-prima no processo MS.	69
Tabela 4.2 - Resultados normalizados da análise quantitativa por FRX da liga Pr ₁₄ Fe _{bal} Co ₁₆ B ₆ Nb _{0,1} (% at.) ou Pr _{30,079} Fe _{54,411} Co _{14,377} B _{0,989} Nb _{0,141} (% em massa) bruta de fusão.	71
Tabela 4.3 - Resultados normalizados da análise quantitativa por FRX da liga Pr ₁₄ Fe _{bal} Co ₁₆ B ₆ Zr _{0,1} (% at.) ou Pr _{30,08} Fe _{54,413} Co _{14,378} B _{0,989} Zr _{0,139} (% em massa) bruta de fusão.	71
Tabela 4.4 - Resultados normalizados da análise quantitativa por FRX da liga Pr ₁₄ Fe _{bal} Co ₁₆ B ₆ Nb _{0,1} Dy _{0,3} (% at.) ou Pr _{29,857} Fe _{54,014} Co _{14,271} B _{0,981} Nb _{0,140} Dy _{0,737} (% em massa) bruta de fusão.....	72
Tabela 4.5 - Resultados normalizados da análise quantitativa por FRX da liga Pr ₁₄ Fe _{bal} Co ₁₆ B ₆ Nb _{0,1} Al _{0,1} (% at.) ou Pr _{30,067} Fe _{54,392} Co _{14,371} B _{0,988} Nb _{0,141} Al _{0,041} (% em massa) bruta de fusão.	72
Tabela 4.6 - Parâmetros de moagem da liga Pr ₁₄ Fe _{bal} Co ₁₆ B ₆ Nb _{0,1} processada por MS com 15 m s ⁻¹ e 25,3 kPa para o processamento dos ímãs sinterizados.....	77
Tabela 4.7 - Densidade teórica (ρ _t) das ligas brutas de fusão utilizadas no processo MS.....	85

Tabela 5.1 – Rendimento das amostras do grupo I processadas por MS com velocidade da superfície da roda em 30 m s^{-1} e pressão de vazamento da amostra em 50,7 kPa.....	88
Tabela 5.2 - Rendimento das ligas do grupo II ($\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$) produzidas pelo processo MS com variação da velocidade da superfície da roda e pressão de vazamento.....	89
Tabela 5.3 – Rendimento das ligas do grupo III produzidas pelo processo MS com velocidade da superfície da roda em 15 m s^{-1} e pressão de vazamento da amostra em 25,3 kPa.....	90
Tabela 5.4 - Rendimento da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ com e sem adição extra de Pr processadas por MS com velocidade da superfície da roda em 15 m s^{-1} e pressão de vazamento da amostra em 25,3 kPa.....	90
Tabela 5.5 - Valores de TMC e a quantidade das fases Φ e Fe- α presentes obtidos pelo método de refinamento de Rietveld GSAS das amostras MS 3 e MS 5 do grupo I.	92
Tabela 5.6 - Valores do refinamento e dos parâmetros de rede das fases Φ e Fe- α presentes obtidos pelo método de Rietveld GSAS das amostras MS 3 e MS 5 do grupo I.....	93
Tabela 5.7 - Valores de TMC e a quantidade das fases Φ e Fe α presentes obtidos pelo método de refinamento de Rietveld GSAS das amostras MS 8, MS 9, MS 10 e MS 11 do grupo II.	95
Tabela 5.8 - Valores do refinamento e dos parâmetros de rede das fases Φ e Fe- α presentes obtidos pelo método de Rietveld GSAS das amostras MS 9, MS 8, MS 10 e MS 11 do grupo II.	95
Tabela 5.9 - Valores de TMC e a quantidade das fases Φ e Fe- α presentes obtidos pelo método de refinamento de Rietveld GSAS das amostras MS 20, MS 21, MS 22 e MS 23 do grupo III.	97
Tabela 5.10 - Valores do refinamento e dos parâmetros de rede das fases Φ e Fe- α presentes obtidos pelo método de Rietveld GSAS das amostras MS 23, MS 20, MS 21 e MS 22 do grupo III.....	98
Tabela 5.11 - Valores de TMC e a quantidade das fases Φ e Fe- α presentes obtidos pelo método de refinamento de Rietveld GSAS presentes nas amostras MS 10 do grupo I e MS 12, MS 13 e MS 14 do grupo IV...	99

Tabela 5.12 - Valores do refinamento e dos parâmetros de rede das fases Φ e $Fe-\alpha$ das amostras MS 10 do grupo I e MS 12, MS 13 e MS 14 do grupo IV obtidos pelo método de refinamento de Rietveld GSAS.....	100
Tabela 5.13 – Valores de J_r e iH_c das amostras MS 3, MS 4, MS 5 e MS 6 do grupo I obtidos por MAV.....	102
Tabela 5.14 - Valores de J_r e iH_c das amostras MS 9, MS 8, MS 10 e MS 11 do grupo II obtidos por MAV.....	104
Tabela 5.15 - Valores de J_r e iH_c das amostras MS 20, MS 21, MS 22 e MS 23 do grupo III obtidos por MAV.	106
Tabela 5.16 - Valores de J_r e iH_c das amostras MS 10 do grupo II e MS 14, MS 13 e MS 12 do grupo IV obtidos por MAV.	108
Tabela 5.17 - Valores de J_r e iH_c obtidos das amostras MS 10 do grupo I e MS 23 do grupo III (liga $Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Nb_{0,1}$) sem e com TT de 1100 °C por 1h, 2,5h e 5h com taxa aquecimento de 5 °C min^{-1} e patamar de 1100 °C em vácuo de 7,5 mPa seguido de resfriamento lento.	110
Tabela 5.18 – Valores de J_r , iH_c , BH_c , $(BH)_{m\acute{a}x.}$ e FQ obtidos por permeâmetro com campo magnético máximo pulsado de 6 T dos ímãs sinterizados produzidos MS1, MS2 e MS3 a partir da liga $Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Nb_{0,1}$ (processada por MS com 15 $m\ s^{-1}$ e 25,3 kPa).	113
Tabela 5.19 - Valores das densidades ρ e ρ_r dos ímãs sinterizados obtidos pelo método de Arquimedes.	114

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Aumento do $(BH)_{\text{máx}}$. em relação ao volume dos materiais utilizados na fabricação de ímãs permanentes desenvolvidos no século XX. ...	23
Figura 1.2 - Turbina eólica Clipper de 2,5 MW com quatro geradores de ímãs permanentes de TR.	24
Figura 1.3 - Esquema do sistema de propulsão do carro híbrido Toyota Prius com ímãs permanentes à base de Nd-Fe-B.	25
Figura 1.4 - Principais aplicações das TR e seus percentuais de utilização em termos de volume e valor.	26
Figura 1.5 - As reservas mais relevantes de TR no Brasil.	28
Figura 3.1 - Barra magnetizada colocada em um campo magnético uniforme.	33
Figura 3.2 - Movimentação dos domínios magnéticos e das paredes de Bloch de 180°	39
Figura 3.3 - Processo de saturação magnética de um material ferromagnético. ...	39
Figura 3.4 - Ciclos de histerese de um material ferromagnético ou ferrimagnético indutivo ($B \times H$) e intrínseco ($M \times H$), onde B_s é denominado indução de saturação.	41
Figura 3.5 - Curva de desmagnetização intrínseca ($M \times \mu_0 H$) e indutiva ($B \times \mu_0 H$)	41
Figura 3.6 (a-b) - (a) Células unitárias da estrutura tetragonal do grupo espacial $P4_2/mnm$ do sistema TR-Fe-B, onde (a) representa o composto $Nd_2Fe_{14}B$ [42] e (b) o composto $Pr_2Fe_{14}B$ [43].	47
Figura 3.7 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Pr-Fe-B.	48
Figura 3.8 - Contornos GB1 (sem fase intergranular) e GB2 (compostos por fases não magnéticas ricas em Nd) dos grãos das fases dos ímãs permanentes à base de TR-Fe-B, onde, (Φ) indica a fase matriz, (η) indica a fase boreto e (ρ) indica a fase rica em Nd não magnética. .	50
Figura 3.9 - Efeito do teor de Nd entre 8 e 19% at. com B em 6% at. nas propriedades magnéticas das ligas nanoestruturadas à base de Nd-Fe-B processadas por MS.	51

Figura 3.10 (a-b) - Imagens de MEV das fases presentes na liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ nas condições: (a) bruta de fusão e (b) homogeneizada por TT.....	52
Figura 3.11 - Processo MS para produção de ligas à base de Pr-Fe-B.....	54
Figura 3.12 - Dois tipos de interação entre os grãos dos materiais magnéticos obtidos por MS e ímãs à base de Nd-Fe-B.	55
Figura 3.13 (a-c) - Imagens de MEV da estrutura dos flocos MS e dos grãos $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ de um floco individual: (a) material processado por MS com grãos de 50 nm de diâmetro, (b) ímã prensado a quente com grãos entre 80 e 100 nm e (c) ímã conformado a quente com grãos de 50 nm x 500 nm de forma alongada e achatada perpendicularmente na direção da força aplicada do processo de fabricação.	57
Figura 3.14 (a-b) - (a) desempenho magnético de ímãs obtidos de ligas MS e (b) curvas de desmagnetização de ímãs de Nd-Fe-B sem Dy disponíveis comercialmente.	57
Figura 3.15 (a-b) - Imagens de MO para ligas de entrada à base de Nd-Fe-B, (a) liga processada por MS com TT e sem moagem e (b) ímãs processados por SPS.	59
Figura 3.16 - O processo HD aplicado em um ímã à base de TR-Fe-B.....	64
Figura 3.17 - Sistema de transferência de pós em escala de laboratório.	68
Figura 4.1 - Câmara do forno a arco elétrico do LMM do IFUSP.....	70
Figura 4.2 - Processos de fabricação e as caracterizações microestrutural e magnética para as ligas obtidas por MS e para os ímãs permanentes.	73
Figura 4.3 - Processo MS utilizado no trabalho.....	74
Figura 4.4 - Ciclo térmico para a sinterização dos ímãs permanentes.	78
Figura 4.5 - Amostras dos ímãs sinterizados embutidas em baquelite, lixadas e polidas.	81
Figura 4.6 - Detalhes do equipamento MAV EG&G PAR (<i>Princeton Applied Research</i>) modelo VSM4500 com eletroímã de 2 T (LMM-DFMT-IFUSP).....	83
Figura 4.7 - Preparação das amostras para a caracterização no MAV.....	84
Figura 4.8 - Permeâmetro LDJ modelo BH-5000 utilizado na caracterização	86

Figura 5.1 – Difractogramas de raios X com das amostras MS 3 e MS 5 do grupo I.	91
Figura 5.2 - Valores do refinamento e dos parâmetros de rede das fases Φ e Fe- α presentes obtidos pelo método de Rietveld GSAS das amostras MS 3 e MS 5 do grupo I.....	93
Figura 5.3 – Difractogramas de raios X das amostras MS 8, MS 9, MS 10 e MS 11 do grupo II.....	94
Figura 5.4 - Resultados do refinamento pelo método de Rietveld GSAS para a fase Φ das amostras MS 9, MS 8, MS 10 e MS 11 do grupo II.....	95
Figura 5.5 – Difractogramas de raios X da fase Φ das amostras MS 20, MS 21, MS 22 e MS 23 do grupo III.	96
Figura 5.6 - Gráfico do refinamento de Rietveld GSAS para a fase Φ das amostras MS 23, MS 20, MS 21 e MS 22 do grupo III.	97
Figura 5.7 - Difractogramas de raios X das amostras MS 10 do grupo I e MS 12, MS 13 e MS 14 do grupo IV produzidas a partir da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ com adição extra de Pr.	98
Figura 5.8 - Gráfico do refinamento de Rietveld GSAS para a fase Φ das amostras MS 10 do grupo I e MS 14, MS 13 e MS 12 do grupo IV.	100
Figura 5.9 (a-d) - Ciclos de histerese (J x H) das amostras (a) MS 3, (b) MS 4, (c) MS 5 e (d) MS 6 do grupo I obtidos por MAV.	101
Figura 5.10 (a-b) - Comparação entre as propriedades microestruturais e magnéticas das amostras MS 3 e MS 5 do grupo I sendo, (a) TMC x iH_c e (b) parâmetro de rede x iH_c	102
Figura 5.11 (a-d) - Ciclos de histerese (J x H) obtidos por MAV das amostras (a) MS 9, (b) MS 8, (c) MS 10 e (d) MS 11 do grupo II.	103
Figura 5.12 - Curvas de desmagnetização do 2º quadrante do ciclo de histerese (J x H) obtidas por MAV das corridas MS 9, MS 8, MS 10 e MS 11 do grupo II.....	104
Figura 5.13 (a-b) - Comparação entre as propriedades microestruturais e magnéticas das amostras MS 9, MS 8, MS 10 e MS 11 do grupo II sendo, (a) TMC x iH_c e (b) parâmetro de rede x iH_c	105
Figura 5.14 (a-d) - Ciclos de histerese (J x H) obtidos por MAV das amostras (a) MS 20, (b) MS 21, (c) MS 22 e (d) MS 23 do grupo III.....	105

Figura 5.15 (a-b) - Comparação entre as propriedades microestruturais e magnéticas das amostras MS 20, MS 21, MS 22 e MS 23 do grupo III sendo, (a) TMC x iH_c e (b) parâmetro de rede x iH_c	107
Figura 5.16 (a-d) - Ciclos de histerese (J x H) obtidos por MAV das amostras (a) MS 10 do grupo II e (b) MS 14, (c) MS 13 e (d) MS 12 do grupo IV.	107
Figura 5.17 (a-b) - Comparação entre as propriedades microestruturais e magnéticas das amostras MS 10 do grupo II e MS 14, MS 13 e MS 12 do grupo IV sendo (a) TMC x iH_c e (b) parâmetro de rede x iH_c .	109
Figura 5.18 - Ciclos de histerese (J x H) obtidos por MAV da amostra MS 23 do grupo III ($Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Nb_{0,1}$) sem e com TT de 1h, 2,5h e 5h com taxa aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e patamar de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ em vácuo de $7,5\text{ mPa}$ seguido de resfriamento lento.....	110
Figura 5.19 (a-b) - Imagens de MEV do comportamento do tamanho médio de grãos da amostra MS 10 do grupo II, (a) aumento de 6000X e (b) aumento de 4000X.....	111
Figura 5.20 - Ímã permanente sinterizado MS1 com tempo de moagem em 35min e 200 rpm.	112
Figura 5.21 - Curvas de desmagnetização intrínseca (J x H) do 2º quadrante do ciclo de histerese e obtidas por permeâmetro com campo magnético pulsado de 6 T dos ímãs sinterizados produzidos MS1, MS2 e MS3 a partir do material precursor (liga $Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Nb_{0,1}$ processada por MS com 15 m s^{-1} e $25,3\text{ kPa}$).....	113
Figura 5.22 - Relação entre tempo e velocidade de moagem e propriedades magnéticas	114
Figura 5.23 - Micrografias obtidas por MEV por elétrons retroespalhados sem ataque dos ímãs sinterizados.	115
Figura 5.24 (a-b) - Micrografias obtidas por MEV com elétrons retroespalhados com ataque do ímã sinterizado MS1 obtido com tempo de moagem em 80min a 200 rpm.	115
Figura 5.25 (a-b) - Micrografias obtidas por MEV com elétrons retroespalhados com ataque do ímã sinterizado MS2 obtido com o tempo de moagem de 80min a 350 rpm.	117

Figura 5.26 (a-b) - Micrografias obtidas por MEV com elétrons retroespalhados com ataque do ímã sinterizado MS3 obtido com o tempo de moagem de 45min a 200 rpm. 118

LISTA DE ABREVIATURAS

CECTM	Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais
C.G.S.	Centímetro, Grama e Segundo
DFMT	Departamento de Física dos Materiais e Mecânica
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria de Varredura Diferencial
EDS	Espectrometria por energia dispersiva
FRX	FLuorescência de Raios X
FQ	Fator de Quadratura
HD	Decrepitação por Hidrogênio
HDDR	Hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação
IFUSP	Instituto de Física da Universidade de São Paulo
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
LMM	Laboratório de Materiais Magnéticos
MAV	Magnetômetro de Amostra Vibrante
MCA	Analisador multicanal
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
MP	Metalurgia do Pó
MS	Processo <i>Melt Spinning</i>
ppm	Partes por milhão
% at.	Porcentagem Atômica
rpm	Rotações por minuto
S.I.	Sistema Internacional
TMC	Tamanho médio de cristalito
TR	Terras-raras
TT	Tratamento Térmico
USD	<i>United States Dollar</i>
WDS	Espectrometria por Comprimento de Onda

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Ampére.
B	Indução magnética ou densidade de fluxo magnético.
b	Largura e meia altura do perfil DRX.
$(BH)_{\text{máx.}}$	Produto de Energia Máximo.
B_r	Remanência.
B_s	Indução de saturação.
emu	Unidade eletromagnética.
H	Intensidade de campo magnético aplicado.
-H	Intensidade de campo magnético reverso aplicado.
H_A	Campo de anisotropia magnetocristalina.
BH_c	Coercividade indutiva.
H_c	Campo coercivo.
iH_c	Coercividade intrínseca.
H_K	Campo reverso aplicado para reduzir a remanência em 10%.
i	Corrente elétrica.
J	Joule; Polarização magnética.
J_r	Polarização magnética remanente.
J_s	Polarização magnética de saturação.
L	Comprimento do condutor elétrico.
ℓ	Comprimento magnético
M	Magnetização.
M_r	Magnetização remanente.
M_s	Magnetização de saturação.
m	Metro; Momento magnético.
m_i	Massa imersa do ímã em água para a determinação da densidade.
m_s	Massa seca do ímã para a determinação da densidade.
m_u	Massa úmida do ímã para a determinação da densidade.

n	Número de voltas de um condutor elétrico.
P	Relação entre a densidade teórica (ρ_T) e a densidade real (ρ_r).
ρ	Intensidade de polo; Tamanho real do cristalito.
Pa	Pascal
rpm	Rotações por minuto
t	Tonelada.
T	Tesla.
T_c	Temperatura de Curie.
$\langle \cos\theta \rangle$	Grau de alinhamento (textura) magnético.
η	Fase boreto.
θ	Ângulo de Bragg.
θ_N	Temperatura de Néel.
λ	Comprimento de onda da radiação incidente.
μ	Permeabilidade magnética absoluta.
μ_r	Permeabilidade magnética relativa.
μ_0	Permeabilidade magnética no vácuo.
ρ	Identificação da fase rica em TR presente no contorno de grão; Densidade.
ρ_r	Densidade relativa.
ρ_t	Densidade teórica.
σ	Magnetização específica.
τ	Torque binário ou conjugado atuante no dipolo magnético.
Φ	Identificação da fase magnética principal (matriz) $TR_2Fe_{14}B$.
ϕ	Fluxo magnético.
χ	Susceptibilidade magnética.
χ_A	Susceptibilidade atômica ou molar.
χ_m	Susceptibilidade de massa ou específica.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
1.1	UM BREVE HISTÓRICO DOS ÍMÃS PERMANENTES.....	22
1.2	APLICAÇÕES DOS ÍMÃS PERMANENTES	24
1.3	TERRAS-RARAS: CONTEXTO ATUAL E APLICAÇÕES EM ÍMÃS PERMANENTES.....	25
1.4	PERSPECTIVAS DAS TERRAS-RARAS NO BRASIL	27
1.5	SITUAÇÃO ATUAL DOS ÍMÃS PERMANENTES.....	29
2	OBJETIVO	31
3	REVISÃO DE LITERATURA	32
3.1	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS MATERIAIS	32
3.1.1	Campo Magnético	32
3.1.2	Dipolo magnético.....	32
3.1.3	Momento magnético	33
3.1.4	Indução magnética e magnetização	34
3.1.5	Permeabilidade e susceptibilidade magnética	35
3.1.6	Classificação dos materiais magnéticos	36
3.1.7	Os domínios magnéticos e as paredes de Bloch	38
3.2	O CICLO DE HISTERESE	40
3.2.1	Segundo quadrante do ciclo de histerese.....	41
3.2.2	Remanência	42
3.2.3	Coercividade intrínseca	42
3.2.4	Produto de energia máximo.....	43
3.2.5	Fator de quadratura.....	44
3.3	Materiais magnéticos moles e duros	45
3.4	ÍMÃS PERMANENTES DE TERRAS-RARAS-FERRO-BORO (TR-FE-B)	46
3.4.1	Processo <i>Melt Spinning</i> (MS)	53
3.4.2	Decrepitação por hidrogênio (HD)	64
3.4.3	Rota da metalurgia do pó (MP).....	65
4	MATERIAIS E MÉTODOS	69
4.1	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS LIGAS BRUTAS DE FUSÃO	69
4.1.1	Caracterização das ligas brutas de fusão por FRX.....	70
4.2	PROCESSO DE PRODUÇÃO DOS ÍMÃS PERMANENTES	72

4.2.1	Processo MS.....	73
4.2.2	Processo HD	76
4.2.3	Moagem	76
4.2.4	Secagem e transferência.....	77
4.2.5	Alinhamento de partículas e compactação	77
4.2.6	Sinterização.....	77
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS MS E ÍMÃS PERMANENTES	78
4.3.1	Caracterização microestrutural	78
4.3.1.1	Difração de raios X.....	79
4.3.1.2	Método de Rietveld	79
4.3.1.3	Caracterização microestrutural por MEV	81
4.3.2	Caracterização magnética	82
4.3.2.1	Caracterização por MAV	82
4.3.2.2	Caracterização por permeâmetro.....	85
4.3.3	Densidade dos ímãs sinterizados	86
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	88
5.1	OBTENÇÃO DAS LIGAS POR MS.....	88
5.1.1	Caracterização microestrutural das ligas MS por DRX	90
5.1.2	Caracterização magnética das ligas MS.....	100
5.1.3	Microestrutura das ligas MS	110
5.2	OBTENÇÃO DOS ÍMÃS PERMANENTES SINTERIZADOS	111
5.2.1	Caracterização magnética dos ímãs permanentes sinterizados	112
5.2.2	Densidade dos ímãs sinterizados	113
5.2.3	Caracterização microestrutural por MEV dos ímãs	114
6	CONCLUSÕES	119
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	121

1 INTRODUÇÃO

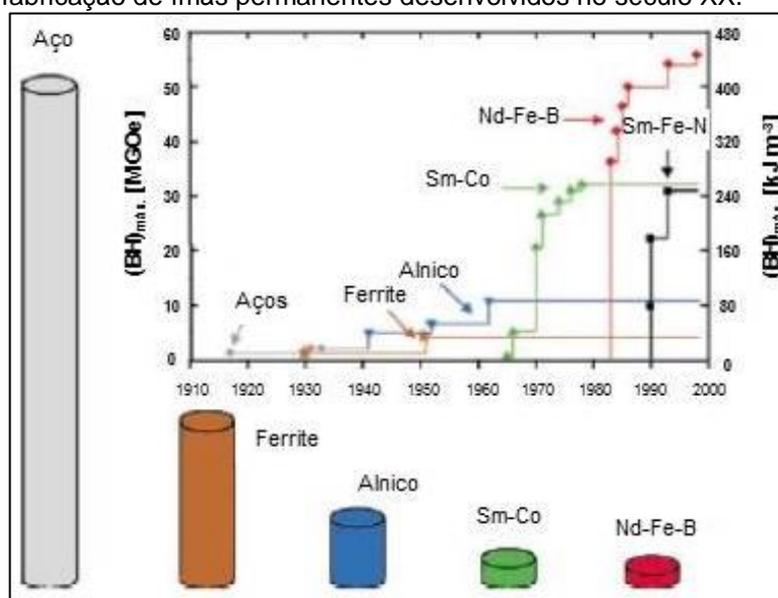
1.1 Um breve histórico dos ímãs permanentes

Ímãs permanentes são dispositivos que apresentam um campo magnético permanente e são utilizados na geração de um campo magnético estável em uma determinada região de um espaço. As suas propriedades magnéticas dividem-se em intrínsecas, relacionadas à fase magnética principal, as quais são independentes da microestrutura, sendo elas, ordem ferro ou ferrimagnética, magnetização de saturação (M_s), temperatura de Curie (T_c) e anisotropia magnética e extrínsecas, as quais são criticamente dependentes da microestrutura e da orientação dos grãos, sendo elas a indução remanente ou remanência (B_r) e o campo coercivo ou coercividade (H_c) [1].

A grande evolução tecnológica dos ímãs permanentes ocorre no início do século XX devido ao advento de novos materiais e processos de produção. Em 1900 são desenvolvidos os ímãs de ferro à base de aço tungstênio e em 1917, no Japão, são desenvolvidos os ímãs de aço cobalto. Em 1931 ocorre o primeiro maior desenvolvimento dos materiais magnéticos duros, a liga magnética à base de alumínio-níquel-cobalto-ferro denominada Alnico. Ímãs permanentes de Alnico possuem propriedades magnéticas superiores aos ímãs de aço como anisotropia elevada e uma apreciável dureza magnética. Na década de 50, a Phillips desenvolve os ímãs cerâmicos de ferrita dura hexagonal $(Ba/Sr)Fe_{12}O_{19}$, também denominadas ferritas. As ferritas tornam-se os ímãs mais utilizados comercialmente devido ao baixo custo de produção, porém possuem baixos produto de energia máximo ($(BH)_{máx.}$) e coercividade intrínseca (iH_c). Na década de 60, pesquisadores americanos desenvolvem o primeiro ímã permanente composto por ligas de terras-raras (TR) com metal de transição $SmCo_5$, reconhecido como a primeira geração de ímãs de TR de alto desempenho. Esses ímãs possuem H_c e $(BH)_{máx.}$ muito maiores do que as ferritas, além disso, exibem excelente estabilidade térmica e, portanto, são adequados para aplicações em alta temperatura. A segunda geração de ímãs de TR é logo descoberta com base no composto Sm_2Co_{17} com adição de quantidades menores de Cu, Fe e Zr. Em comparação com os ímãs da primeira geração, o seu teor maior de Co, atribui à

segunda geração de ímãs de TR, aumento da M , $(BH)_{\text{máx.}}$ e da T_c . Devido ao alto preço da demanda por Co nos anos 70, muitas tentativas são feitas para produzir ímãs livres de Co com compostos de ferro à base de TR com características magnéticas semelhantes os compostos Sm-Co. Em 1984 chega-se à liga de Nd-Fe-B. O $(BH)_{\text{máx.}}$ destes novos ímãs é notavelmente mais alto do que os Ímãs à base de Sm-Co e, portanto, são chamados de terceira geração de ímãs de TR [2], [3]. Na Figura 1.1, é mostrado o aumento do $(BH)_{\text{máx.}}$ em relação aos materiais utilizados na fabricação de ímãs permanentes no século XX. Na Tabela 1.1, são apresentadas as propriedades magnéticas dos ímãs permanentes disponíveis comercialmente, onde iH_c e BH_c são as coercividades intrínseca e indutiva, respectivamente.

Figura 1.1 - Aumento do $(BH)_{\text{máx.}}$ em relação ao volume dos materiais utilizados na fabricação de ímãs permanentes desenvolvidos no século XX.



Fonte: adaptado de GUTFLEISCH, O, May 2000. [3].

Tabela 1.1 - Propriedades magnéticas dos ímãs permanentes disponíveis comercialmente.

Ímã	B_r (T)	M_s (T)	iH_c (kA m^{-1})	BH_c (kA m^{-1})	$(BH)_{\text{máx.}}$ (kJ m^{-3})
Ferrita	0,42	0,47	275	265	34
Alnico	1,25	1,40	54	52	43
SmCo_5	0,88	0,95	1700	700	150
$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	1,08	1,15	1100	800	220
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	1,28	1,54	1000	900	350

Fonte: adaptado de COEY, J. M. D., 2010 [4].

1.2 Aplicações dos ímãs permanentes

Os ímãs permanentes são componentes utilizados em dispositivos elétricos, eletrônicos, eletrodomésticos e equipamentos médicos. São empregados em aplicações relacionadas à energia, tornando dispositivos elétricos menores, mais leves e com maior eficiência energética. Devido à alta demanda por energias renováveis, os ímãs permanentes são utilizados em aplicações de larga escala em turbinas eólicas e veículos elétricos, onde geradores e motores de tração à base de ímãs permanentes são mais eficientes em termos energéticos em comparação a outras opções. [2], [3].

A energia eólica é o setor que mais cresce na geração de energia renovável. De acordo com a Associação Mundial de Energia Eólica (WWEA), a capacidade mundial de energia eólica foi de 159 213 MW em 2009. A capacidade de geração de energia eólica estava prevista a atingir 1900 GW em 2020 [2].

Geradores constituídos por ímãs permanentes possuem vantagens quando comparados aos geradores convencionais se o projeto dos mesmos for desenvolvido exclusivamente para utilizar os ímãs permanentes de TR. Os projetos atuais são semelhantes aos desenvolvidos em 1946, quando se desenvolveram os ímãs de ferrita, o qual revolucionou o projeto de indutores, transformadores, motores e geradores. Ímãs permanentes de Sm-Co e Nd-Fe-B possuem $(BH)_{máx.}$ 8 a 15 vezes maior do que os ferrites. Um gerador de 3 MW utiliza 1,5 t de ímãs permanentes de TR, o que representa uma significativa fração do seu custo [2]. Na Figura 1.2, é mostrada esquematicamente uma turbina eólica Clipper de 2,5 MW com quatro geradores de ímãs permanentes de TR.

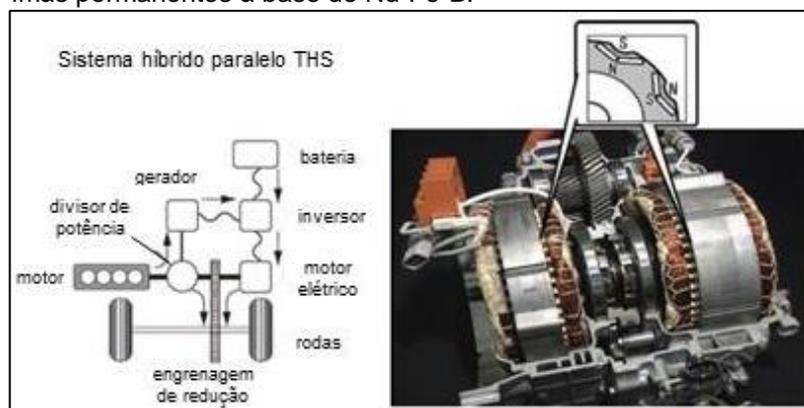
Figura 1.2 - Turbina eólica Clipper de 2,5 MW com quatro geradores de ímãs permanentes de TR.



Fonte: adaptado de GUTFLEISCH, O et al., Feb 2011 [5].

O conceito básico de um veículo híbrido está mantido nos veículos híbridos como o Toyota Prius. De acordo com a Toyota, cada motor / gerador híbrido Prius utiliza 1,3 kg de Ímãs permanentes à base de Nd-Dy-Fe-B [5]. Na Figura 1.3, é mostrado o esquema do sistema de propulsão do carro híbrido Toyota Prius.

Figura 1.3 - Esquema do sistema de propulsão do carro híbrido Toyota Prius com ímãs permanentes à base de Nd-Fe-B.



Fonte: adaptado de GUTFLEISCH, O et al., Feb 2011 [5].

À medida que a demanda por máquinas com alta eficiência energética e veículos híbridos dependentes de ímãs permanentes aumenta, emerge em todos os setores da indústria uma alta demanda por ímãs de TR podendo resultar em um aumento do preço destes materiais e consequentes desafios pela viabilidade econômica [5] - [9].

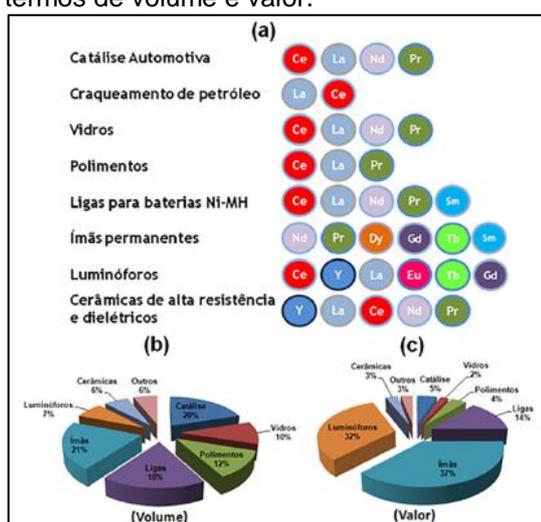
1.3 Terras-raras: contexto atual e aplicações em ímãs permanentes

As TR compreendem um grupo de dezessete elementos químicos metálicos coerentes, de acordo com a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada IUPAC. Estes elementos químicos são amplamente distribuídos na crosta terrestre, mas em baixas concentrações. Desse grupo, quinze pertencem ao grupo dos lantanídeos (número atômico Z entre 57 e 71), do lantânio (La) ao lutécio (Lu) e o escândio (Sc) (Z=21) e o ítrio (Y) (Z=39) que possuem propriedades físico-químicas semelhantes as TR, totalizando, portanto, um grupo de 17 elementos [10].

A produção de ímãs permanentes responde por 20% do consumo total de TR, sendo, por outro lado, a atividade que mais agrega valor, 37% do consumo total em termos de valor. Os ímãs permanentes de TR, sobretudo os ímãs

permanentes de Sm-Co (SmCo_5 ou $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$) e Nd-Fe-B ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) podem conter diferentes quantidades de Dy, Tb e Pr. O preço do Sm foi alto nos anos 1980, devido à alta demanda por ímãs de SmCo, mas o seu preço atual é tão baixo quanto o preço do Ce, seu substituto potencial. Atualmente, existe um excesso de oferta de Ce e seu preço deverá diminuir nos próximos anos [11]. Na Figura 1.4, são mostradas as aplicações mais frequentes das TR, bem como a porcentagem que cada tipo de utilização consome do total desses elementos.

Figura 1.4 - Principais aplicações das TR e seus percentuais de utilização em termos de volume e valor.



Fonte: SOUSA FILHO, P. C. D.; SERRA, O. A., 2014 [12].

A China foi responsável por cerca de 90% das exportações de TR e em 2010, devido à queda nas quotas de exportação, restringiu as exportações destes elementos em 2011, o que representou um risco ao abastecimento mundial devido ao aumento dos preços e consequentemente, na exploração mineral e produção de TR em vários países como EUA, Canadá, Austrália, Vietnã, África do Sul, Brasil e outros. O aumento dos preços internacionais de TR, a partir dessa imposição de cotas, também provocou no Brasil um retorno à discussão de projetos de mineração de TR, paralisados nos anos 90, pelo governo federal e a iniciativa privada. Com a atual situação monopolizada do mercado, os chineses conseguiram manipular não apenas o suprimento global de óxidos de TR, mas também os preços. Esta alta dependência global da produção chinesa, refere-se principalmente ao desenvolvimento econômico de nações, como Japão, Reino Unido e Estados Unidos, que possuem produtos de alto valor agregado de bens

industriais. Essa preocupação também foi demonstrada por outros países como Alemanha, França, Áustria, Estônia, China, Coreia do Sul, Rússia e Brasil [13] - [18].

Há um aumento na demanda da produção industrial de ímãs permanentes de TR-Fe-B, principalmente no setor automotivo. Com base nesse cenário, há uma busca mundial por fornecedores alternativos. De acordo com os dados da agência governamental americana *U. S. Geological Survey - USGS, Rare Earths Mineral Commodity Summaries* de 2017 as maiores reservas de TR conhecidas oficialmente no mundo em 2016 estavam na China, com 44 Mt (36,7%), seguida pelo Brasil e Vietnã com 22 Mt (18,34%) cada, Austrália com 3,4 Mt (2,84%) e Estados Unidos com 1,4 Mt (1,17%). A China também foi líder no comércio mundial com 87,5% de óxidos de TR produzidos em 2016, seguido pela Austrália (11,1%), Rússia (2,1%) e Índia (1,35%). Os outros países produtores com pequenas contribuições (Malásia, Vietnã e Tailândia) completam as 126.000 t produzidas no mundo em 2016, o que tornou o Brasil, um forte candidato a participar ativamente do mercado de extração e separação de TR e produção de ímãs permanentes [10], [19]. Segundo o Ministério da Indústria e Tecnologia da Informação da China, a produção e a separação das minas em 2019 eram de 132.000 t e 127.000 t, respectivamente. Estima-se que a produção mundial de óxidos de TR tenha aumentado 11% em comparação a 2018, cerca de 210.000 t. Em 2019, de acordo com a USGS, *Minerals Commodities Summaries* de 2020, a China possuía a maior reserva mundial de TR com 44 Mt (36,66%), seguida pelo Brasil e Vietnã com 22 Mt (18,33%) cada, Rússia com 12 Mt (10%) e Índia com 6,9 Mt (5,75%) [19].

1.4 Perspectivas das terras-raras no Brasil

A exploração das TR no Brasil iniciou-se por volta de 1885, com a retirada da monazita das praias de Prado, na Bahia. Até 1896, a retirada era gratuita, uma vez que a areia era levada sob o pretexto de ser usada como lastro dos navios, que não poderiam voltar vazios à Europa ou aos Estados Unidos. Nas décadas de 1940 e 1950, por meio da iniciativa privada (ORQUIMA S.A.), o país dominou o processo de extração, separação e obtenção de óxidos de elevada pureza (chegando a 99,99%). A pesquisa em TR, que, na década de 1960 era concentrada no Departamento de Química da FFCL (atual IQ-USP) e no IEA

(atual IPEN) na capital paulista, passou a se disseminar a outros centros como Araraquara, SP (FFCL-Ar, atual IQ-UNESP), Ribeirão Preto, SP (FFCLRP-USP), Fortaleza (DQOI-UFC) e Recife, PE (DF e atual DQF-UFPE) na década de 1970. A pesquisa em TR nas universidades brasileiras está consideravelmente mais dispersa pelo território nacional, de acordo com o Diretório Nacional de Grupos de Pesquisa do CNPq, sendo que em 2013 havia 89 grupos de pesquisa [12]. As mais relevantes reservas minerais de TR no Brasil estão localizadas em Catalão, Araxá e Minaçu. A maioria das ocorrências de TR no Brasil consiste em areia monazítica, que apresenta grande quantidade de TR leves como Nd e Pr, no entanto, a mina de Pitinga apresenta maior quantidade de TR pesadas como o Dy. Em 2016, a situação permitia o estabelecimento de uma indústria de ímãs de TR no Brasil, onde várias minas estavam iniciando a produção de óxidos de TR [11], [12]. Algumas das reservas mais relevantes de TR no Brasil são mostradas na Figura 1.5.

Figura 1.5 - As reservas mais relevantes de TR no Brasil.



Fonte: DE CAMPOS, M. F. et. al., 2016 [11].

Em 2016, a companhia Brasileira Vale do Rio Doce anunciou reservas em Salobo, estado do Pará, mas com foco no minério de ferro e não tem planos para a produção comercial de minério de TR. Em termos de relevância, Catalão-GO aparece no momento, com as maiores reservas relatadas. A CIF (Companhia

Industrial Fluminense) produziu *mischmetal* (mistura de elementos químicos ocorridos naturalmente nos minérios composta por Ce, associado a La, Nd, Pr e outros) até meados de 1990, utilizando fluoretos por eletrólise de sais fundidos, mas apenas focado na produção de tântalo. Em 2016, o processo de sal fundido continuava em uso para o neodímio e as empresas brasileiras desenvolviam tecnologia para separação de óxidos de TR e produção de TR metálicas. De uma forma geral, o investimento da CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) e de outras empresas de mineração só seria viável com a existência de fábricas de ímãs no Brasil. Existe mercado interno para ímãs no Brasil a partir da indústria de motores elétricos de alta eficiência, um assunto que a indústria brasileira tem tradição, bem como a indústria automotiva [11]. O interesse das grandes empresas como Vale do Rio Doce e Petrobrás na exploração de TR no Brasil ainda é pequeno, já que às TR correspondem a uma parcela muito pequena do mercado em comparação aos grandes volumes da mineração do ferro ou da prospecção do petróleo [12]. A fabricação dos ímãs depende da produção de óxidos e metais de TR, Fe e B. Atualmente não há fabricação desses ímãs para instalações eólicas em escala industrial e nem fornecedores nacionais para a maioria das matérias-primas e insumos necessários. Há um empreendimento da Companhia de Desenvolvimento Econômico de Minas Gerais (CODEMIG) para a operação de um Laboratório-Fábrica de Ímãs de Nd-Fe-B, com uma capacidade instalada de 100 t por ano. As operações serão a separação, redução, produção da liga e produção e magnetização do ímã. Com 20 t de óxidos de TR se produzirão 7,5 t de ímãs sem Dy ou 9,2 t com Dy. Segundo dados revisados, a produção no final de 2018 seria de 3 t e para o final dos anos 2019 e 2020 seria de 5 e 10 t. A comercialização desses ímãs será para os setores de veículos híbridos e energia eólica. As matérias-primas serão os óxidos de TR a partir da produção do nióbio realizada pela CBMM no município de Araxá (MG) que está produzindo 1.000 t desses óxidos [17].

1.5 Situação atual dos ímãs permanentes

O mercado de materiais magnéticos duros é dominado por duas famílias de materiais, os ferrites hexagonais e à base de Nd-Fe-B e os seus volumes de produção e custos são bem diferentes. Os ferrites são produzidos em todo o mundo, mas a produção de Nd-Fe-B está concentrada na China, onde existem

reservas abundantes de TR. A maioria dos ímãs permanentes de materiais magnéticos duros é produzida em blocos sinterizados ou em outras formas simples, mas com quantidades crescentes de materiais ligados a polímeros, são adequados para a confecção em formas complexas por moldagem de injeção. Em 2008, produziu-se cerca de 1 Mt de ímãs de ferrite e 50.000 t de Nd-Fe-B. As suas propriedades magnéticas são muito diferentes e custo dos ímãs de ferrita é cerca de 50% menor em relação aos ímãs sinterizados à base de Nd-Fe-B [4].

A demanda de ímãs permanentes de Nd-Fe-B aumenta rapidamente devido à busca de eficiência energética e energias renováveis. De acordo com os dados da USGS, de 2014 e 2017, o preço médio do Dy_2O_3 saltou de USD 245 kg^{-1} em 2010 para USD 1410 kg^{-1} em 2011, depois recuou gradualmente para USD 185 kg^{-1} nos cinco anos seguintes e o preço do Nd_2O_3 também saltou de USD 88 kg^{-1} em 2010 para USD 195 kg^{-1} em 2011, depois recuou gradualmente para USD 39 kg^{-1} nos próximos cinco anos. Em 2016, o preço do Nd_2O_3 aumentou novamente. Em 2018 atingiu USD 69 kg^{-1} , enquanto o Dy_2O_3 atingiu USD 236 kg^{-1} . Em 2017, a China e alguns países europeus anunciaram a extinção gradual do motor de combustão interna entre uma a duas décadas. Com um aumento previsível do número de veículos elétricos e sua dependência do ímã permanente, haverá uma tendência de aumento do preço de Nd. Em 2015, as vendas de Ferrite, Nd-Fe-B, SmCo e Alnico foram de USD 4344 milhões, USD 2927 milhões, USD 722 milhões e USD 355 milhões, respectivamente [20]. Na Tabela 1.2, é apresentada a relação entre o preço em USD kg^{-1} e as propriedades magnéticas, B_r e iH_c , de ímãs para motores em 2016 e valores projetados para 2022 [20].

Tabela 1.2 - Relação entre o preço em USD kg^{-1} e as propriedades magnéticas, B_r e iH_c , de ímãs para motores em 2016 e valores projetados para 2022

Ímã	$(BH)_{máx.}$ ($kJ m^{-3}$)		iH_c ($kA m^{-1}$)		B_r (T)		Preço (USD kg^{-1})		$(USD kg^{-1} / B_r / iH_c)$	
	2016	2022	2016	2022	2016	2022	2016	2022	2016	2022
Nd-Fe-B	326	334	1592	1592	1,31	1,30	60	120	0,029	0,058
Sm-Co	251	271	1194	1194	1,15	1,20	128	210	0,093	0,15
Alnico	72	88	111	159	1,05	1,05	71	80	0,61	0,48
Ferrita	30	30	239	239	0,40	0,40	4	4	0,042	0,042

Fonte: adaptado de CUI, J. et al, 2018 [20].

2 OBJETIVO

O objetivo do trabalho é aperfeiçoar as propriedades magnéticas dos ímãs permanentes sinterizados à base de $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Zr}_{0,1}$, $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,1}$ e $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Dy}_{0,3}$ (% at.) obtidos pelos processos: *melt spinning* (MS), decrepitação por hidrogênio (HD) e rota da metalurgia do pó (MP). Pretende-se verificar a influência da diminuição do tamanho de grão na microestrutura dos ímãs sinterizados obtidos a fim de melhorar suas propriedades magnéticas, principalmente a iH_c , em relação a ímãs permanentes sinterizados à base de TR-Fe-B obtidos pela rota da MP convencional.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Propriedades magnéticas dos materiais

3.1.1 Campo Magnético

Um campo magnético é produzido sempre que houver uma carga elétrica em movimento devido a um fluxo de corrente elétrica em um condutor. A lei de Biot-Savart é uma das leis fundamentais do eletromagnetismo e permite calcular o campo magnético (H) gerado por uma corrente elétrica sendo uma constatação experimental em vez de uma previsão teórica. Na sua forma usual, a lei fornece a contribuição de campo gerado por uma corrente que flui em um comprimento elementar de um condutor conforme a expressão:

$$\delta H = \frac{1}{4\pi r^2} i \delta l \cdot u \text{ [A m}^{-1}\text{]} \quad (3.1)$$

onde:

i é a corrente que flui em um comprimento elementar δl de um condutor;

r é a distância radial;

u é um vetor unitário ao longo da direção radial;

δH é a contribuição para o campo magnético (A m^{-1}) em r devido a $i \delta l$.

O campo magnético diminui com o quadrado da distância da corrente que o produz.

Esta fórmula foi descoberta independentemente de uma forma diferente por Ampère no mesmo ano. Para correntes constantes é equivalente à lei circuital de Ampère. Não é realmente capaz de prova direta, mas justifica-se por medições experimentais. Observe em particular que é uma lei do quadrado inverso [21].

3.1.2 Dipolo magnético

Ao se dividir um ímã permanente ao meio, nenhuma das metades resultantes perde o magnetismo ou se torna um monopolo (polo isolado), ao contrário, cada uma delas se transforma em um novo ímã permanente, apresentando os respectivos polos norte e sul em suas extremidades. Dividindo

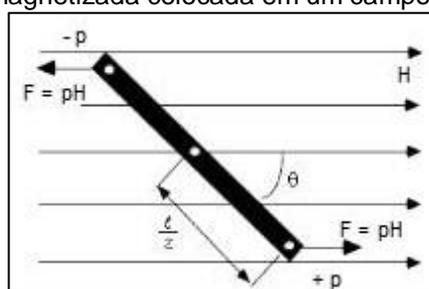
em pedaços cada vez menores chegar-se-ia a ímãs minúsculos, mas ainda com as mesmas características do ímã original. Assim, cada um desses ímãs, embora com dimensões reduzidas e energia magnética menor, ainda apresentaria dois polos magnéticos (dipolo). Estes ímãs elementares foram inicialmente denominados ímãs moleculares ou atômicos e, posteriormente, de dipolos magnéticos. Não existe uma carga ou polo magnético isolado, ou seja, não há nenhuma maneira de dividir o dipolo magnético em polos separados, portanto o dipolo é a menor unidade fundamental do magnetismo. Entretanto, nenhum nome foi atribuído à unidade de força do polo [22], [23].

3.1.3 Momento magnético

Os efeitos magnéticos nos materiais originam-se nas minúsculas correntes elétricas associadas ou a elétrons em órbitas atômicas ou a spins de elétrons. O núcleo atômico também possui um determinado magnetismo, mas este é insignificante quando comparado ao dos elétrons. O momento magnético do átomo é a soma vetorial de todos os momentos eletrônicos [22]. Dipolos magnéticos são influenciados por campos magnéticos em uma maneira similar ao modo pelo qual dipolos elétricos são afetados por campos elétricos. Dentro de um campo magnético, a força do campo em si exerce um torque que tende a orientar os dipolos com o campo. Um exemplo familiar é o modo no qual a agulha de uma bússola alinha-se para cima como o campo magnético da terra [24].

Considere um ímã com intensidade de polo (p) e comprimento magnético (ℓ) colocado em um campo uniforme (H). Suponha que o ímã seja posicionado de maneira a formar um ângulo (θ) com este campo magnético, como ilustrado na Figura 3.1.

Figura 3.1 - Barra magnetizada colocada em um campo magnético uniforme.



Fonte: adaptado de FARIA, R.N.; LIMA, L.F.C.P., 2005, [22].

Então, um torque binário ou conjugado (τ) atua no ímã forçando-o a permanecer em posição paralela ao campo. Este torque é dado por:

$$\tau = (pH \sin\theta) (\ell/2) + (pH \sin\theta) (\ell/2) = p\ell H \sin\theta \quad (3.2)$$

O produto ($p \ell$) é conhecido como momento magnético (m) do dipolo e quando $H = 1 \text{ Oe}$ e $\theta = 90^\circ$, m é dado por:

$$m = p\ell \quad (3.3)$$

As unidades de m , frequentemente encontradas na literatura são: [e.m.u. (de polo) cm], (erg Oe^{-1}), pois a energia potencial do polo é expressa em ergs e e.m.u. no sistema C.G.S. (centímetro, grama e segundo) ou sistema Gaussiano de unidades magnéticas e J T^{-1} e A m^2 no sistema internacional (S.I.) de unidades magnéticas [22], [23].

3.1.4 Indução magnética e magnetização

Aplicando-se uma diferença de potencial elétrico a esta bobina uma corrente irá fluir pelas espiras provocando o aparecimento de um campo magnético (H) dado por Ampère por metro (A m^{-1}) no SI. Se o comprimento do solenoide for muito maior do que o seu diâmetro, o campo magnético produzido na região central do solenoide será uniforme e pode ser calculado levando-se em consideração a corrente elétrica (i), o número de espiras (n) e o comprimento (L) conforme a expressão:

$$H = \frac{ni}{L} \quad (3.4)$$

A indução magnética ou densidade de fluxo magnético (B) representa o campo magnético influenciado pelo meio em que ele se encontra e no vácuo é dado em Tesla (T) no SI, por:

$$B = \mu_0 H \quad (3.5)$$

Onde μ_0 representa permeabilidade magnética do espaço livre ou vácuo. É uma constante universal com o valor de $4\pi \times 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$ (henry por metro) no S.I..

3.1.5 Permeabilidade e susceptibilidade magnética

A permeabilidade absoluta (μ) de um material magnético está relacionada com a permeabilidade relativa (μ_r) por:

$$\mu_r = \mu / \mu_0 \quad (3.6)$$

Para que μ_r seja adimensional, μ deve ter as mesmas unidades de μ_0 , ou seja, (H m^{-1}) no SI. Caso o solenoide de H se encontre em outro meio qualquer, que não seja o vácuo, B será dado por:

$$B = \mu_r \mu_0 H \quad (3.7)$$

A μ_r depende do material em que o solenoide está imerso ou que é colocado em seu interior. Utilizando a relação acima é possível encontrar a μ_r de diversos materiais e classificá-los de acordo com suas respostas a um campo magnético. Assim, com a interação entre campo magnético e material pode estabelecer uma propriedade magnética importante.

Susceptibilidade magnética (χ) e μ_r estão intimamente ligadas. Na realidade, são maneiras diferentes de se definir um mesmo fenômeno. Em relação a H , uma diz quão permeável o material é e a outra, quão susceptível. A relação entre essas duas propriedades magnéticas é dada por:

$$\chi = \mu_r - 1 \quad (3.8)$$

A magnetização (M) ocorre quando um campo magnético é aplicado ao material e, conseqüentemente, ocorre um alinhamento dos momentos magnéticos, que também gera um campo magnético. Se o campo aplicado não for muito elevado, o comportamento magnético será linear e dado por:

$$M = \chi H \quad (3.9)$$

Como χ é adimensional, M tem a mesma unidade de H (A m⁻¹ no S.I.).

Ao se aplicar um campo magnético a um material, o campo resultante (B) é a soma do campo aplicado (H) com o campo do material magnetizado (M). A contribuição dada pelos materiais paramagnéticos é muito pequena, mas para os ferromagnéticos esta contribuição é até mais importante que a do próprio campo magnetizante (H). A relação entre esses três campos magnéticos, a qual se origina da relação ($\chi = \mu_r - 1$), é denominada equação fundamental do magnetismo, de acordo com a expressão [22] - [24]:

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M \quad (3.10)$$

3.1.6 Classificação dos materiais magnéticos

Os materiais diferem substancialmente na sua resposta quando expostos a um campo magnético. A χ e a μ_r é o critério que permite a classificação desses materiais. Podemos classificar os materiais em: diamagnéticos, paramagnéticos, antiferromagnéticos, ferromagnéticos e ferrimagnéticos.

Diamagnetismo é uma forma muito fraca de magnetismo e persiste apenas na presença de um campo magnético externo aplicado ao material, e na ausência deste campo, os átomos desse material possuem momento magnético nulo. A magnitude do momento magnético induzido pelo campo externo é extremamente pequena e sua direção é oposta à direção do campo aplicado. Materiais diamagnéticos como gases inertes, metais, elementos não metálicos (B, Si, P e S), íons e seus sais, moléculas diatômicas (H₂ e N₂), compostos orgânicos e água apresentam valores de χ entre -10^{-6} e -10^{-5} , os quais não variam com a temperatura.

Os materiais paramagnéticos possuem elétrons desemparelhados, pelos quais na presença de um campo magnético externo aplicado, produzem o seu próprio campo magnético alinhado paralelamente na direção do campo aplicado. O paramagnetismo também, como o diamagnetismo, é uma forma muito fraca de magnetismo. Metais como o Cr e Mn, alguns gases diatômicos como O₂ e NO, íons de metais de transição e TR e seus sais e óxidos são alguns exemplos de materiais paramagnéticos e apresentam valores de χ de 10^{-5} a 10^{-3} , os quais diminuem com o aumento da temperatura. Os materiais diamagnéticos e

paramagnéticos não possuem aplicação prática, mas são fundamentais para o entendimento dos fenômenos magnéticos.

Materiais antiferromagnéticos possuem campos magnéticos de origem atômica arranjados de forma antiparalela na sua estrutura em seu estado natural e na direção oposta ao campo magnético externo aplicado. Essa configuração dificulta a magnetização do material na direção do campo aplicado e atribui ao material um momento magnético pequeno ou nulo. Vários compostos de metais de transição apresentam comportamento antiferromagnético: MnO, CoO, NiO, Cr₂O₃, MnS, MnSe e CuCl₂. Estes materiais apresentam temperatura crítica, denominada temperatura de Néel (θ_n), e apresentam valores de χ de 10^{-5} a 10^{-3} , os quais diminuem com o aumento da temperatura.

Materiais ferromagnéticos apresentam momentos magnéticos atômicos que se alinham paralelamente ao campo magnético externo aplicado e permanecem orientados mesmo após a retirada deste campo, apresentando um campo magnético total dentro do material muito maior do que o campo aplicado, o que os atribui uma importância prática. Os principais exemplos são: ferro α (CCC), Co e Ni e ligas destes elementos com algumas TR. Algumas ligas e compostos de Mn, MnBi e Cu₂MnAl também apresentam ferromagnetismo. Esses materiais podem apresentar valores de χ elevados, em torno de 10^6 , os quais diminuem com o aumento da temperatura. Apresentam temperatura crítica, denominada temperatura de Curie (T_c), acima da qual perdem o ferromagnetismo devido à perda do alinhamento magnético, tornando-se paramagnéticos. A T_c varia muito de material para material: Fe (770 °C), Ni (358 °C), Co (1130 °C), Gd (20 °C), SmCo₅ (720 °C) e Nd₂Fe₁₄B (312 °C).

As características macroscópicas do ferromagnetismo e do ferrimagnetismo são similares, porém as diferenças encontram-se na origem dos seus momentos magnéticos. Os materiais ferrimagnéticos apresentam campos magnéticos de origem atômica que se alinham tanto paralela quanto antiparalelamente ao campo magnético externo aplicado. A componente paralela é mais forte e atribui ao material um campo magnético residual de grandeza substancial. As ferritas (Ni, Mn, Mg)Fe₂O₄ e a magnetita Fe₃O₄ são os principais exemplos de materiais ferrimagnéticos. Estes materiais também apresentam T_c e

valores de χ elevados, em torno de 10^6 , os quais diminuem com o aumento da temperatura [22] - [25].

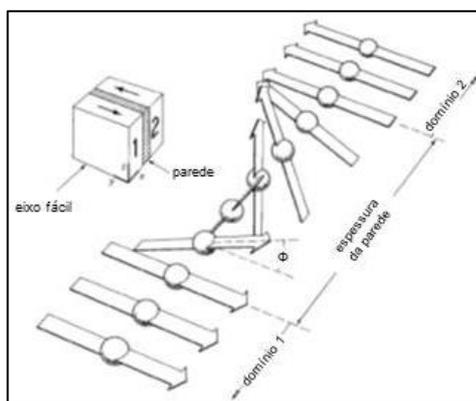
Devido ao efeito de amplificação magnética, núcleos de ferro são utilizados em todos os equipamentos eletromagnéticos. Apesar do aumento do peso, o consumo de energia é muito menor. Portanto, somente os materiais ferromagnéticos têm uma importância prática, enquanto que os materiais diamagnéticos e paramagnéticos são fundamentais para o entendimento dos fenômenos magnéticos [22].

3.1.7 Os domínios magnéticos e as paredes de Bloch

Domínio magnético é a região de volume microscópico onde os momentos de dipolos magnéticos tendem a se alinhar espontaneamente em uma direção preferencial, a qual ocorre em materiais ferromagnéticos. Para materiais policristalinos, cada grão pode conter vários domínios. Neste aspecto, o ímã atômico se comporta de maneira diferente ao ímã permanente macroscópico que tende a se alinhar de maneira aleatória, sendo esta configuração de menor energia do sistema onde o momento magnético global é nulo. Materiais à base de Fe, Co, Ni e as ligas destes elementos com TR possuem esta estrutura de domínios magnéticos [22].

Paredes de domínio são regiões entre as interfaces dos mesmos, nas quais a direção de magnetização muda gradualmente. A transição entre dois domínios adjacentes não poderia se dar de maneira abrupta, pois isso envolveria uma energia de troca elevada. Essa troca de energia pode ser diminuída se for permitido que a mudança na direção da rotação dos domínios seja gradual durante o processo de magnetização conforme mostrado na Figura 3.2. Este tipo de interface entre domínios magnéticos é denominado paredes de domínio ou paredes de Bloch de 180° [21] - [23].

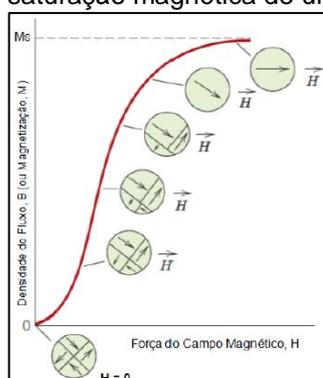
Figura 3.2 - Movimentação dos domínios magnéticos e das paredes de Bloch de 180°.



Fonte: adaptado de CULLITY, B. D., 1972, [23].

Um material ferromagnético apresenta domínios magnéticos alinhados de forma aleatória, o que diminui a energia total do sistema. Quando este material é submetido a um H externo, estes domínios magnéticos respondem a esse campo, alinhando-se paralelamente ao mesmo, o que aumenta a energia do total sistema. Esse processo continua com o aumento de H , até que o corpo seja constituído por um único domínio magnético (um monodomínio) praticamente alinhado em direção e sentido com H [21] - [23]. A saturação magnética (M_s) do corpo é atingida quando todos os seus domínios magnéticos, por meio de rotação, se orientam na direção de H conforme mostrado na Figura 3.3.

Figura 3.3 - Processo de saturação magnética de um material ferromagnético.



Fonte: CALLISTER, W. D., 2011, [24].

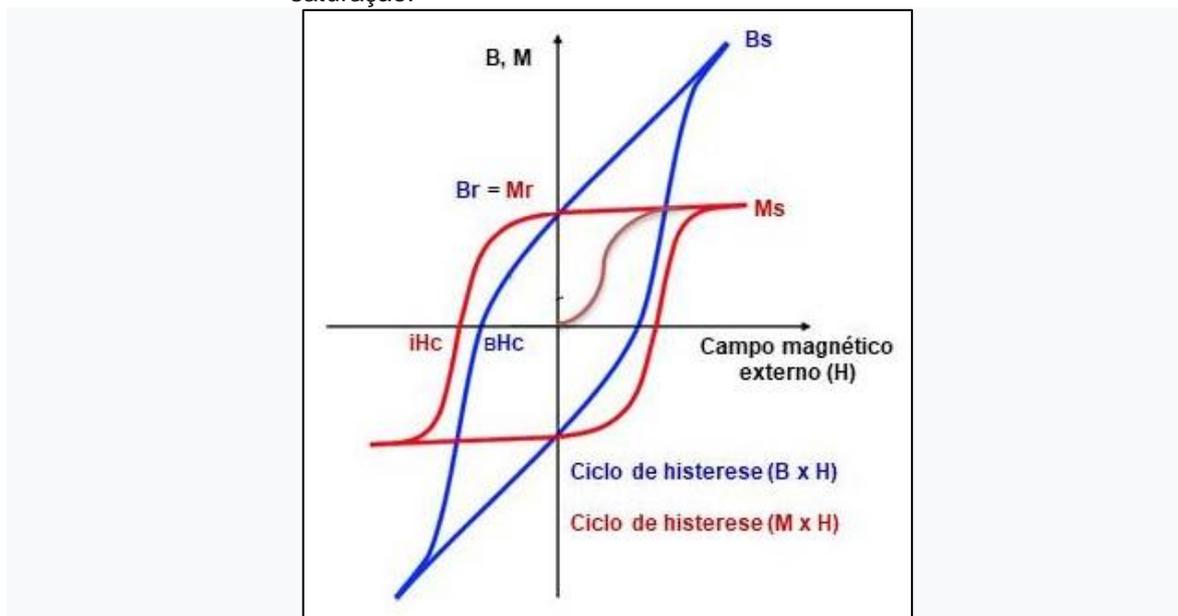
As características de um material ferromagnético variam muito com a temperatura. Quando a temperatura aumenta, a energia térmica e a mobilidade das paredes de Bloch aumentam tornando a M e a desmagnetização mais fáceis

e o comportamento ferromagnético desaparece a uma temperatura específica proporcional a essa desordem térmica denominada temperatura de Curie [25].

3.2 O ciclo de histerese

As características magnéticas de um material ferromagnético ou ferrimagnético em resposta a presença de um campo magnético externo variante magnetizante ou desmagnetizante podem ser representadas por um gráfico denominado ciclo de histerese. Ao se aplicar um campo magnético a um material, o campo resultante (B), densidade de fluxo magnético, é a soma do campo aplicado (H) com o campo do material magnetizado (M). Reduzindo-se (H) à zero, após atingir a saturação magnética, verifica-se que (B) não reduz a zero e o material permanece magnetizado com um campo magnético denominado B_r . Caso o material não esteja completamente saturado, este campo é chamado magnetização remanente ou densidade residual de fluxo magnético, ou ainda, retentividade. Assim, B_r é o valor máximo de campo magnético que um material pode gerar. Para reduzir B_r à zero é necessário aplicar ao material um campo magnético contrário ou desmagnetizante ($-H$) denominado coercividade indutiva (${}_B H_c$). A curva do segundo quadrante do ciclo de histerese é denominada curva de desmagnetização do material. Aumentando-se $-H$ ainda mais, obtém-se uma magnetização com polaridade oposta e o processo todo se repete dando origem a uma curva fechada denominada ciclo de histerese do material [4], [21] - [23]. Além da relação B em função de H que origina o campo de indução magnética, M em função de H origina o campo intrínseco do material, onde $B - H = M$, neste caso a coercividade é denominada ${}_i H_c$. A magnetização do material é constante após M_s e B continua a aumentar com H , pois H faz parte de B . O H necessário para reduzir B_r à zero é significativamente menor do que para reduzir a magnetização remanente (M_r) à zero, embora os pontos B_r e M_r coincidam onde H é nulo. Essa diferença é geralmente insignificante para um material magnético mole, mas substancial para materiais de ímãs permanentes devido à ${}_i H_c$ elevada. Portanto, quanto maior a ${}_i H_c$, mais difícil será desmagnetizar o ímã permanente [23] - [26]. Na Figura 3.4, são mostrados os ciclos de histerese de um material ferromagnético ou ferrimagnético na forma indutiva ($B \times H$) e intrínseca ($M \times H$), onde B_s é denominado indução de saturação.

Figura 3.4 - Ciclos de histerese de um material ferromagnético ou ferrimagnético indutivo ($B \times H$) e intrínseco ($M \times H$), onde B_s é denominado indução de saturação.

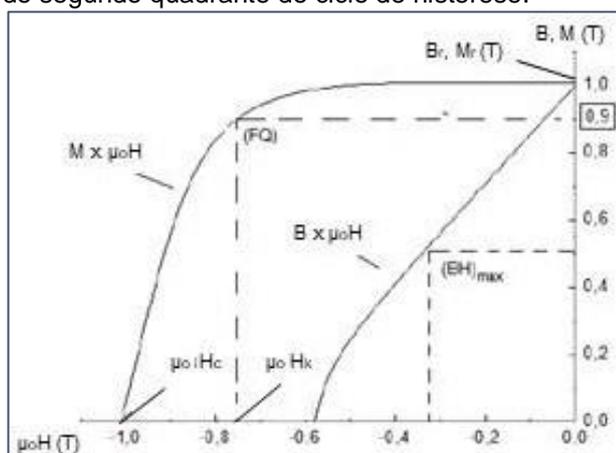


Fonte: adaptado de NISHIUCHI, T., 2019, [26].

3.2.1 Segundo quadrante do ciclo de histerese

Para alguns materiais com iH_c elevada, aplica-se um campo magnético de alta intensidade, mas na forma de um pulso de curta duração, para realização do processo inicial de magnetização. Neste caso, é feito apenas o ensaio magnético no segundo quadrante [22]. Na Figura 3.5, são mostradas as curvas de desmagnetização que representam o segundo quadrante do ciclo de histerese expressas na forma indutiva ($B \times H$) e intrínseca ($M \times H$).

Figura 3.5 - Curva de desmagnetização intrínseca ($M \times \mu_0 H$) e indutiva ($B \times \mu_0 H$) do segundo quadrante do ciclo de histerese.



Fonte: adaptado de MENDES NETO, T. M., 2011 [27].

3.2.2 Remanência

A remanência representa a densidade de fluxo magnético produzido por um material que tenha sido magnetizado até a saturação e também, não possua nenhum campo desmagnetizante interno após a redução à zero do campo aplicado. O limite superior desta propriedade magnética é dado pela M_s do material. Ela também depende da orientação cristalográfica média ($\langle \cos\theta \rangle$) dos grãos magnéticos do material. Quanto maior o número de grãos monocristalinos com orientação na direção de fácil magnetização maior será B_r . A densidade do material também influencia a B_r . Finalmente, a fração volumétrica de grãos magnéticos (f) contida no material, também é um fator determinante desta importante propriedade magnética. Portanto, a B_r de um material magnético é dada por:

$$B_r = \langle \cos\theta \rangle f P \mu_0 M_s \quad (3.11)$$

O fator $\langle \cos\theta \rangle$ é o grau de orientação cristalográfica que varia de 0,5 para um material em que os grãos estão aleatoriamente orientados, até 1 para o caso ideal em que há uma total orientação cristalográfica (o símbolo $\langle \rangle$ significa o valor médio de todos os grãos contidos no material). O fator P é a relação entre a densidade teórica (ρ_t) e a densidade real (ρ_r), para um material ideal o valor é igual a 1, mas na prática é comum encontrar valores variando entre 0,90 e 0,97. A M_s depende do material utilizado para a fabricação do ímã permanente e μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo [22].

3.2.3 Coercividade intrínseca

A partir da curva da curva de desmagnetização intrínseca ($J \times H$) é possível obter o valor da coercividade correspondente ao ponto da curva que intercepta a abcissa e conseqüentemente com o valor nulo para J . A ${}_iH_c$ de um material representa a resistência à desmagnetização que este apresenta quando submetido a um $-H$ externo. Quanto maior for a ${}_iH_c$, mais difícil será desmagnetizar o ímã permanente. Parâmetros microestruturais (distribuição de fases, composição química e estruturas cristalinas das fases e distribuição granulométrica) e parâmetros de processamento (preparação da liga, tamanho e forma das partículas, processo de obtenção e recozimento) são determinantes no

valor de iH_c dos ímãs permanentes [28] - [29]. A iH_c de um ímã permanente sinterizado à temperatura ambiente pode ser expressa por:

$$\mu_0 iH_c = c \mu_0 H_A - N \mu_0 M_s \quad (3.12)$$

Onde c e N são dois fatores que dependem da microestrutura do ímã permanente e H_A o campo de anisotropia magnetocristalina do material. Fatores como, orientação cristalográfica dos grãos magnéticos, tamanho de grão, separação entre estes grãos (isolação magnética) e tratamentos térmicos, que modifiquem os contornos de grão, influenciam consideravelmente os parâmetros microestruturais c e N [22]. O valor de c tende a aumentar com o aumento do grau de isolamento dos grãos da fase magnética dura e diminui com o aumento de seu tamanho de grão e o fator N está relacionado à rugosidade da superfície e forma dos grãos e apresenta valor elevado nos ímãs que contêm muitos grãos robustos com projeções e depressões nítidas [30]. Assim, para obter-se uma alta iH_c , c deve ter valores elevados, enquanto que N valores pequenos. Valores típicos para estes dois fatores são 0,40 e 1,10, respectivamente [22].

3.2.4 Produto de energia máximo

O produto da indução magnética pelo campo desmagnetizante de um ímã permanente revela uma energia magnética. Assim, em uma curva de desmagnetização indutiva ($B \times H$) do segundo quadrante, multiplicando-se todos os valores de B por H , verificar-se que existe um valor maior que todos os outros. Este valor é tomado, então, como referência da energia do ímã permanente e conhecido como $(BH)_{máx.}$. A evolução do $(BH)_{máx.}$ dos ímãs permanentes fabricados com diversos materiais ao longo do tempo tem sido evidente. O $(BH)_{máx.}$ é uma medida útil do desempenho de um ímã permanente. Este fator de mérito de um ímã é inversamente proporcional ao volume de material magnético necessário para se produzir um determinado campo magnético em uma dada região. Assim, quanto maior for seu valor, menor será o volume de material necessário para se produzir este campo ou indução magnética [22]. O maior valor de $(BH)_{máx.}$ pode ser obtido pela equação:

$$(BH)_{máx.} = (4\pi M_s)^2 / 4 \quad (3.13)$$

Isto é possível somente quando a M_s for mantida em um campo reverso de pelo menos $4\pi M_s / 2$ [31].

3.2.5 Fator de quadratura

O fator de quadratura (FQ) é um indicador da estabilidade de um ímã permanente face à desmagnetização. Distintamente do $(BH)_{\text{máx.}}$, que é obtido a partir da curva de desmagnetização indutiva ($B \times H$), o fator de quadratura é definido pela curva de desmagnetização intrínseca ($M \times H$), também no segundo quadrante. Para obtê-lo é necessário definir uma grandeza H_k , que representa o valor do campo desmagnetizante, responsável pela redução de 10% de B_r . O fator de quadratura é dado pelo quociente entre, H_k e iH_c , do material, ou seja:

$$FQ = \frac{H_k}{iH_c} \quad (3.14)$$

Este fator para uma curva perfeitamente quadrada terá o valor igual a 1, que é adimensional. Assim, quanto mais próximo da unidade estiver o FQ, maior a estabilidade de um ímã quando submetido a um campo desmagnetizante. Fisicamente, este fator representa o número de grãos magnéticos, que compõe o ímã permanente, que já reverteu sua magnetização devido à aplicação do campo desmagnetizante [22].

O primeiro sistema de unidades de magnetismo prático, e ainda utilizado, é o C.G.S, no qual a equação fundamental da indução é: $B = H + 4\pi M$. Aos poucos, este sistema vem sendo substituído pelo sistema atual. No sistema Giorgi racionalizado (MKSA) ou (S.I.) existem duas subdivisões que dão origem aos sistemas Sommerfeld ($B = \mu_0 H + \mu_0 M$) e Kennelly ($B = \mu_0 H + J$) de unidades em magnetismo e eletromagnetismo. Estes dois estão presentemente em vigor, mas, aparentemente, o sistema Sommerfeld tem prevalecido. Portanto, este sistema deve se tornar o principal, embora a diferença entre os dois não seja tão significativa [22]. A conversão de unidades magnéticas entre os sistemas C.G.S e S.I. é apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Conversão de unidades magnéticas entre os sistemas C.G.S e S.I.

Grandeza	C.G.S	SI	Conversão
	$B = H + 4\pi M$ $\mu = 1$ (no vácuo)	$B = \mu_0 H + \mu_0 M$ ou J $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$ (no vácuo)	
H	Oersted (Oe)	Ampere metro ⁻¹ (A m ⁻¹)	1 Oe = 79,6 A m ⁻¹
B	Gauss (G)	Tesla (T)	1 G = 10 ⁻⁴ T ou Wb m ⁻²
M	emu cm ⁻³	A m ⁻¹	1 emu cm ⁻³ = 10 ³ A m ⁻¹
grandezas equivalentes	4πM (G)	μ ₀ M (T)	1 G = 10 ⁻⁴ T
polarização magnética (J)	emu cm ⁻³	Tesla (T)	emu cm ⁻³ = 4π 10 ⁻⁴ T
momento magnético(m)	emu	A m ²	1 emu = 10 ⁻³ A m ²
magnetização específica (σ)	emu g ⁻¹	A m ² kg ⁻¹	1 emu g ⁻¹ = A m ² kg ⁻¹
(BH) _{máx.}	MGOe	kJ m ⁻³	1 MGOe = 7,96 kJ m ⁻³

Fonte: adaptado de CULLITY, B. D., 1972, [23].

3.3 Materiais magnéticos moles e duros

As propriedades magnéticas de um material são determinadas pela sua estrutura eletrônica, pela sua estrutura cristalina e pela sua microestrutura (domínios magnéticos). O mercado de materiais magnéticos é dividido em três áreas amplas: ímãs rígidos, ímãs flexíveis e gravação magnética.

O material magnético mole apresenta M_s elevada e baixa H_c , portanto a área do ciclo de histerese e a perda de energia por ciclo são pequenas. Este comportamento é útil em aplicações que envolvem mudanças contínuas na direção da magnetização como em transformadores, geradores e motores elétricos de corrente alternada. Para estas aplicações são necessários materiais magnéticos moles de baixa B_r , tais como ferro puro, aço ao silício e ferritas cúbicas do tipo espinélio.

O material magnético duro ou permanente exibe magnetização durante a fabricação e a retém depois que o campo magnetizante é removido. Apresenta um ciclo de histerese com uma área grande e B_r e iH_c elevadas. A maioria desses materiais é constituída por materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos, utilizados em alto-falantes, geradores e motores elétricos de corrente contínua e ímãs permanentes tais como ferritas (estrutura cristalina hexagonal à base de $BaFe_{12}O_{19}$ e $SrFe_{12}O_{19}$) e ligas à base de $SmCo_5$, Sm_2Co_{17} e Nd-Fe-B [22], [25].

Na gravação magnética o material magnético semiduro é utilizado em fita ou discos de mídia e o material magnético mole (Ni-Fe, Fe-Co) é utilizado em cabeçotes de leitura e gravação magnética [32].

3.4 Ímãs permanentes de terras-raras-ferro-boro (TR-Fe-B)

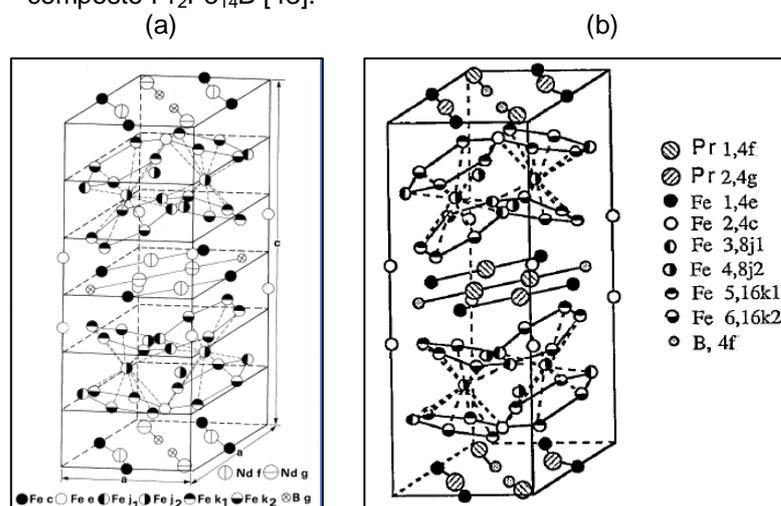
Ímãs permanentes de TR são componentes essenciais em motores elétricos e geradores de energia. As propriedades magnéticas principais destes ímãs são especialmente a H_c e a B_r e são fortemente dependentes da sua microestrutura. Ímãs permanentes de TR à base de Sm_2Co_{17} possuem excelentes propriedades magnéticas, porém a principal desvantagem desses materiais é o custo comparativamente alto do Sm e Co. Após o desenvolvimento dos ímãs à base de Nd-Fe-B, os ímãs de TR se tornaram componentes essenciais em muitos campos da tecnologia, devido à sua capacidade de fornecer um fluxo magnético elevado. Estes ímãs são amplamente utilizados em motores de tração em veículos elétricos e geradores de energia com turbinas eólicas. Apresentam $(BH)_{máx.}$ elevado devido à presença de elementos de TR (Nd e Dy) na sua composição química. O Dy é utilizado para sustentar a sua coercividade em altas temperaturas quando adicionado entre 1% e 10% em peso, porém a sua adição está sendo cada vez menos empregada devido à escassez e o preço que é cerca de oito vezes maior que o preço do Nd. Novos sistemas de materiais foram investigados, e alguns demonstraram um potencial realista de substituição dos ímãs com TR. Em comparação aos ímãs permanentes com TR, os ímãs permanentes à base de MnBi e MnAl (sem TR), normalmente apresentam $(BH)_{máx.}$ menor, no entanto, devido aos seus pequenos riscos de suprimento e baixo custo, estes estão sendo intensamente investigados em aplicações menos exigentes. [20], [33] - [40].

A composição do ímã $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ foi determinada em 1984 por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando a presença das fases matriz ou magnética principal $Nd_2Fe_{14}B$ (Φ), rica em B ($Nd_{1+x}Fe_4B_4$) e rica em Nd não magnética (95% at. Nd), encontrada ao longo do contorno de grão ou no ponto triplo [41], [28].

Por meio de estudos realizados com interação de nêutrons utilizando o método de Rietveld, foi definida a estrutura da fase $Nd_2Fe_{14}B$, a qual apresenta densidade medida de $7,55 \text{ g cm}^{-3}$. A simetria da rede apresentada por este composto ternário é tetragonal do grupo espacial $P4_2/mnm$, relacionado como o do tipo $CaCu_5$ [42]. A estrutura dos compostos $Nd_2Fe_{14}B$ e $Pr_2Fe_{14}B$ é a mesma e os átomos de Pr ocupam as posições dos átomos de Nd. A densidade calculada do composto $Pr_2Fe_{14}B$ é $7,513 \text{ g cm}^{-3}$ e a observada é $7,51 \text{ g cm}^{-3}$. Cada célula

unitária da estrutura $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ contém 4 fórmulas unitárias ou 68 átomos, sendo 8 de Pr, 56 de Fe e 4 de B [43]. Na Figura 3.6 (a-b), são mostrados os sistemas TR-Fe-B similares. Na Tabela 3.2, são apresentados os parâmetros de rede e um resumo das características magnéticas de alguns compostos de $\text{TR}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Figura 3.6 (a-b) - (a) Células unitárias da estrutura tetragonal do grupo espacial $\text{P4}_2/\text{mnm}$ do sistema TR-Fe-B, onde (a) representa o composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [42] e (b) o composto $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [43].



Fonte: autor da dissertação.

Tabela 3.2 - Parâmetros de rede, propriedades magnéticas e T_c de alguns compostos $\text{TR}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. [31] [44] [44] 27 °C [31]

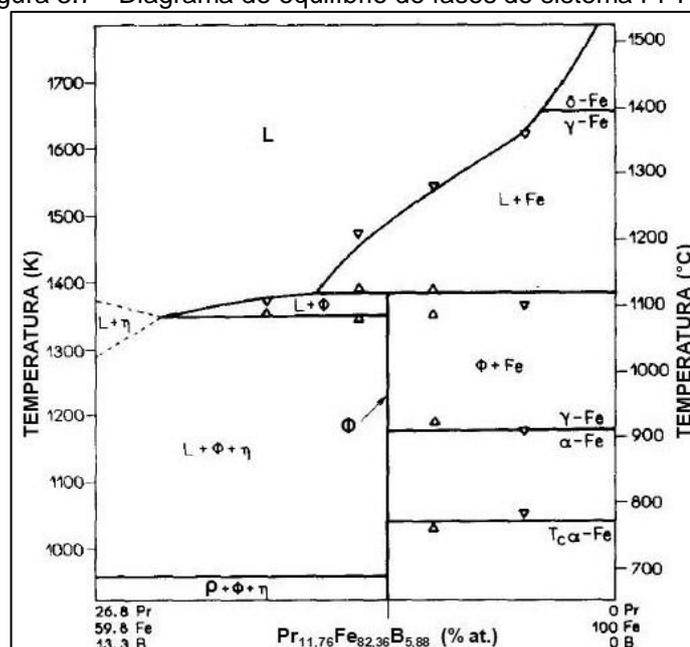
Composto	[31]		[44]		M_s (T)	H_A (kA m^{-1})	T_c (°C)
	a (nm)	c (nm)	a (nm)	c (nm)			
$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0,880	1,223	0,881	1,227	1,56	6925	292
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0,880	1,220	0,881	1,221	1,60	5333	312
$\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0,876	1,201	0,876	1,199	0,712	11940	325
$\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0,876	1,211	0,875	1,210	1,17	2388	151

Fonte: autor da dissertação.

Na década de 90, ocorreu um grande interesse em ímãs à base de Pr-Fe-B devido à ausência de reorientação do spin em temperaturas mais baixas, o que melhora as características magnéticas a baixas temperaturas em comparação aos ímãs Nd-Fe-B. A adição de elementos como Cu, Ag ou Pd confere às ligas à base de Pr-Fe-B boa resistência das propriedades magnéticas sob a forma de ímãs prensados a quente e sinterizados [43]. Outra vantagem de se utilizar o Pr na produção de ímãs permanentes é devido ao custo ser inferior ao Nd. O Pr apresenta outras vantagens em relação ao Nd, como a taxa de crescimento de

grãos menor, o que possibilita um maior controle de seu tamanho durante o processamento [45]. O diagrama de fases do sistema Pr-Fe-B apresenta grandes semelhanças ao sistema Nd-Fe-B e as suas microestruturas são muito similares, tanto no estado bruto de fusão como na condição de recozimento a 600 °C. Portanto, os princípios gerais que regem a fabricação de ímãs Nd-Fe-B também devem ser aplicáveis aos ímãs à base de Pr-Fe-B, considerando que, devido à cinética mais lenta das ligas à base de Pr-Fe-B, o seu recozimento deve ser mais demorado do que o das ligas à base de Nd-Fe-B [46]. Na Figura 3.7, é mostrado o diagrama de equilíbrio de fases do sistema Pr-Fe-B. Na Tabela 3.3, são apresentadas as três fases principais encontradas em amostras de ligas magnéticas à base de Pr-Fe-B processadas por fusão.

Figura 3.7 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Pr-Fe-B.



Fonte: adaptado de NEIVA, A. C.; et. al, 1995, [46].

Tabela 3.3 - Fases principais das ligas magnéticas à base de Pr-Fe-B processadas por fusão.

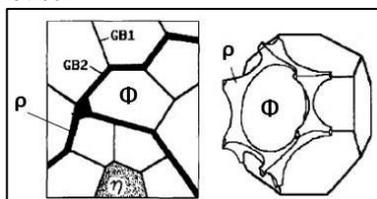
Fase	Grupo espacial	Parâmetro de rede (nm)
ϕ: Pr₂Fe₁₄B Magnética principal - matriz	P4 ₂ /mnm	a = 0,8803 c = 1,2232
η: Pr_{1+x}Fe₄B₄ (x = 0,106) Boreto	I4/mmm	a = 0,7158 c = 0,3530
ρ: Pr₅Fe₂B₆ Rica em TR - presente no contorno de grão	R3m	a = 0,5481 c = 2,4330

Fonte: adaptado de NEIVA, A. C.; et al., 1995, [46].

Os ímãs permanentes à base de TR-Fe-B apresentam pelo menos as fases Φ , η e ρ e o fator que influencia na H_c é considerado como a nucleação de domínios reversos a partir de impurezas ou precipitados, assim como defeitos na superfície dos grãos da fase Φ , portanto, a maior H_c será obtida em materiais que apresentam maior dificuldade para o aparecimento de domínios reversos. Os grãos da fase Φ destes ímãs exibem tamanho médio de 3 a 8 μm e apenas numa orientação cristalográfica [22]. No diagrama de fases verifica-se que a fase ρ torna-se uma fase líquida a temperaturas acima de 665 °C. A fase líquida melhora a densificação durante o processo de sinterização e está presente ao longo dos contornos dos grãos da fase Φ , limpando esta superfície e diminuindo o número de nucleação de domínios reversos [33]. A sinterização em fase líquida ocorre mais facilmente quando o líquido molha completamente as partículas sólidas na temperatura de sinterização. O líquido nos canais estreitos entre as partículas resulta em uma pressão capilar substancial. O tamanho da partícula, a temperatura e o tempo de sinterização, a uniformidade do empacotamento das partículas, o formato e a distribuição do tamanho das partículas são parâmetros extremamente importantes neste processo. Pós com tamanho de partícula fino podem ser sinterizados mais rapidamente em temperatura mais baixa do que pós mais grossos. Se o empacotamento das partículas não é uniforme no compactado à verde, torna-se difícil evitar a porosidade durante a sinterização. Pós compostos por partículas finas exibem uma força motriz maior para a densificação (pressão capilar superior e energia superficial mais alta) do que os pós mais grossos. Podem ocorrer contornos de grãos diferentes em ímãs sinterizados de Nd-Fe-B: (GB1) sem fase intergranular e (GB2) composto pela fase rica em Nd [28]. Na Figura 3.8, é mostrada a microestrutura típica em ímãs sinterizados à base de Nd-Fe-B. A fase ρ é não magnética e muito suscetível a oxidação. A oxidação causa a precipitação de fase magnética mole, como o Fe na superfície das principais fases, o que resulta em uma diminuição da H_c . Portanto, a fração de volume da fase ρ deve ser a mais baixa possível e a composição química dos ímãs sinterizados deve estar próxima à composição estequiométrica da fase Φ . Por outro lado, o composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Φ) é formado por uma reação peritética lenta entre o Fe e uma fase líquida. O Fe precipita como uma fase primária de uma liga fundida durante o processo de fundição dos ímãs Nd-Fe-B e tende a se tornar um local de nucleação de domínios reversos. A eliminação do Fe precipitado em

lingotes é muito difícil, portanto para a obtenção de ímãs de alto desempenho, esta precipitação deve ser evitada durante a fabricação do lingote [33].

Figura 3.8 - Contornos GB1 (sem fase intergranular) e GB2 (compostos por fases não magnéticas ricas em Nd) dos grãos das fases dos ímãs permanentes à base de TR-Fe-B, onde, (Φ) indica a fase matriz, (η) indica a fase boreto e (ρ) indica a fase rica em Nd não magnética.



Fonte: FIDLER, J.; KNOCH, K. G., 1989, [28].

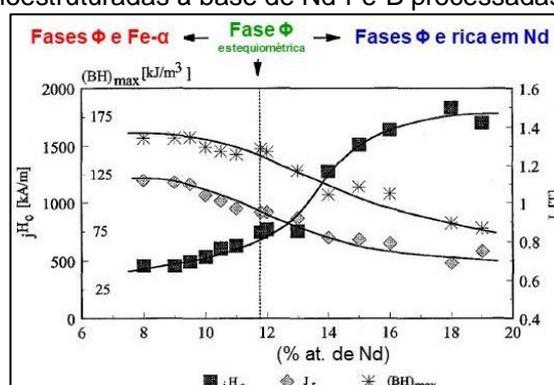
Parâmetros microestruturais (distribuição de fases, composição química, estrutura cristalina de fases e distribuição granulométrica) e parâmetros de processamento (preparação da liga, tamanho e forma das partículas e tratamentos térmicos como recozimento) determinam o valor de iH_c de um ímã permanente processado. Há quatro técnicas distintas de processamento para ímãs à base de TR-Fe-B:

- rota da MP (sinterização);
- processos derivados de produtos MS;
- processo de ligação mecânica (Mechanically Alloying);
- processos de fundição, compressão e conformação a quente [28], [29].

Uma das propriedades microestruturais que está intimamente relacionada à iH_c é o tamanho de grão. É bem conhecido que quanto menor o tamanho de grão, em geral, maior será a iH_c [47]. Compostos nanocristalinos da liga $Nd_xFe_{94-x}B_6$, $x = 8$ a 19 (% at.) foram obtidos por MS. A microestrutura da amostra com teor de Nd (8 a 11% at.) analisada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) exibiu uma matriz da fase Φ (grãos de 30 nm) e partículas da fase Fe- α (grãos de 15 nm) nos contornos de grãos. A fração volumétrica da fase Fe- α aumentou a teores de Nd menores que 11%, atingindo um valor máximo de 35% em volume para a liga com 8% at. de Nd. Este excesso de Fe associado à interação de troca entre as fases Φ e Fe- α (*exchange-spring magnet*) resultou em um valor elevado da J_r em cerca de 1,1 T. A amostra com composição estequiométrica (11 a 12% at. de Nd) exibiu uma microestrutura monofásica da fase Φ nanocristalina com $J_r = 0,90$ T. A amostra com teor de Nd acima de 12% at. apresentou um aumento de

j_{H_c} em detrimento da J_r devido à presença de uma fase intergranular paramagnética rica em Nd nos contornos de grãos da fase Φ em uma estrutura nanocristalina [48]. Uma amostra de $Nd_4Fe_{78}B_{18}$ processada por MS e tratada termicamente a $670\text{ }^\circ\text{C}$ por 30min apresentou uma microestrutura composta por grãos de Fe_3B com cerca de 30 nm envoltos por grãos de $Nd_2Fe_{14}B$ (Φ) com cerca de 10 nm e $j_{H_c} = 239\text{ kA m}^{-1}$, $J_r = 1,2\text{ T}$, $BH_{(m\acute{a}x.)} = 93\text{ kJ m}^{-3}$ e $M_s = 1,6\text{ T}$, determinada pelas duas fases principais $Nd_2Fe_{14}B$ (dura) e Fe_3B (mole) [49]. Na Figura 3.9, é mostrado o efeito do teor de Nd entre 8 e 19% at. com B em 6% at. nas propriedades magnéticas das ligas nanoestruturadas à base de Nd-Fe-B processadas por MS.

Figura 3.9 - Efeito do teor de Nd entre 8 e 19% at. com B em 6% at. nas propriedades magnéticas das ligas nanoestruturadas à base de Nd-Fe-B processadas por MS.



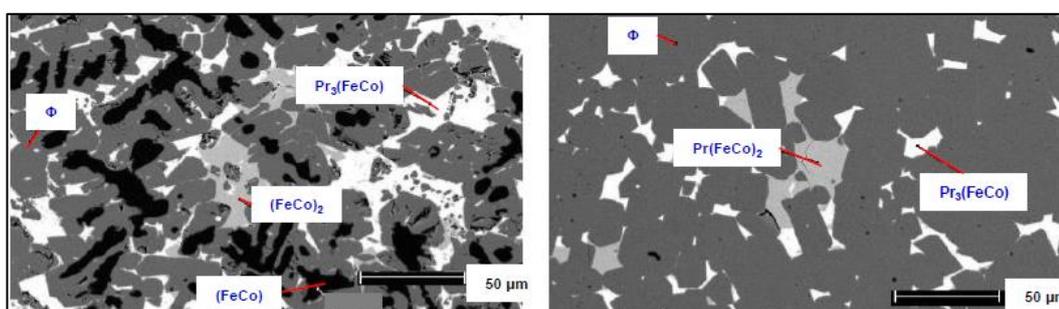
Fonte: adaptado de DAVIES, H. A., 1996, [48].

O processo de hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (HDDR) um método utilizado para refinar o tamanho do grão de ligas à base de Nd-Fe-B. O composto $Nd_2Fe_{14}B$ se decompõe em NdH_2 , Fe e Fe_2B durante o tratamento térmico em hidrogênio. Durante o subsequente tratamento térmico em vácuo, o hidrogênio é removido do NdH_2 . Finalmente o Nd, Fe e Fe_2B desproporcionados, recombina dentro dos grãos $Nd_2Fe_{14}B$ finos. Em comparação ao processo MS, a vantagem do processo HDDR é a obtenção de um pó anisotrópico de fácil alinhamento do eixo-c do composto $Nd_2Fe_{14}B$ pela adição de elementos de liga ou pelo controle da pressão do hidrogênio e temperatura durante o processo [33].

Ligas magnéticas à base de Pr-Fe-B utilizadas no processamento de pós para ímãs HD e HDDR foram submetidas à TT de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 20h em forno a

vácuo em 0,001 Pa para promover a eliminação da fase rica em ferro (FeCo e Fe- α) contida no interior ou nos contornos dos grãos da fase Φ [50], [51], [52], [53] e [54]. As imagens de MEV das fases presentes na liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ bruta de fusão e submetida à TT são mostradas na Figura 3. (a-b). A fase matriz Φ $\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ e as fases rica em praseodímio $\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ e intermetálica mole $\text{Pr}(\text{FeCo})_2$ presentes nos contornos de grãos, permanecem majoritariamente após a homogeneização por TT [50], [52].

Figura 3.10 (a-b) - Imagens de MEV das fases presentes na liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ nas condições: (a) bruta de fusão e (b) homogeneizada por TT.



Fonte: Galego, E.; et al., 2014, [50].

Outra maneira de eliminar a presença da fase rica em Fe nas ligas magnéticas brutas de fusão à base de TR com teor de TR acima de 13% at. consiste no processo *Strip Casting* (SC), o qual produz ligas por resfriamento rápido, suprimindo a presença desta fase. Ligas magnéticas a base de TR-Fe-B processadas por SC apresentam uma microestrutura com tamanho de grão da fase Φ na ordem de 3,5 μm [55], [56].

A estabilidade de fases e as mudanças microestruturais são essenciais para um melhor entendimento da contribuição da microestrutura nas propriedades magnéticas na melhoria dos projetos de ímãs permanentes à base de TR. Aplicações destes ímãs são limitadas pela baixa T_c da fase Φ . As altas e irreversíveis perdas térmicas são reduzidas e o coeficiente de temperatura reversível de B_r é aumentado com a substituição parcial de Co por Fe e Dy por Nd adicionados em pequenas quantidades [28]. Outras fases, tais como Fe- α , óxidos de Nd e Pr e poros são encontrados, dependendo da composição e dos parâmetros de processamento. Elementos substitutos dos átomos de Nd (Dy, Tb) e Fe ($S_2 = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}$) na fase Φ , alteram consideravelmente as propriedades

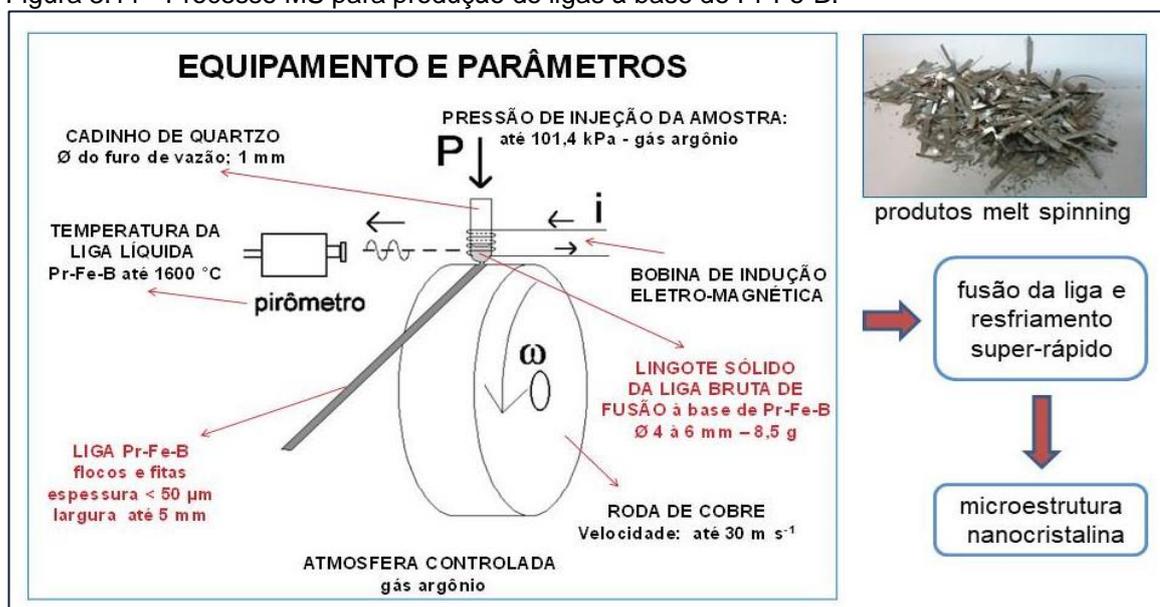
intrínsecas como a polarização espontânea, T_c e a anisotropia magnetocristalina. A formação de fases magnéticas moles intermetálicas Nd-(Fe,S2) do tipo Nd(Fe,S2)₂, deteriora a H_c dos ímãs. Elementos dopantes adicionados, em alguns casos melhoram a H_c devido à formação de novas fases intergranulares e conseqüentemente melhoram a resistência à corrosão dos ímãs através da substituição da fase rica em Nd. A principal diferença entre os elementos substitutos e dopantes é o grau de solubilidade na fase Φ . Para os elementos dopantes (Al e Ga), se a solubilidade ocorre em temperatura alta (1100 °C), o elemento dopante é parcialmente dissolvido na fase Φ , substituindo os átomos de Fe e, portanto, alterando as propriedades intrínsecas como a polarização espontânea, T_c e a anisotropia. Para os elementos dopantes (Ti, Zr, V, Mo, Nb, W), se a solubilidade na temperatura de sinterização é baixa, ocorre a precipitação na fase Φ . O principal efeito da adição de elementos dopantes é a formação de novas fases intergranulares. Dopantes (M1 = Al, Cu, Zn, Ga, Ge, Sn) formam fases binárias M1-Nd ou ternárias M1-Fe-Nd e dopantes (M2 = Ti, Zr, V, Mo, Nb, W) formam fases binárias M2-B ou ternárias M2-Fe-B [57]. Em geral, há dois tipos importantes de dopantes, os modificadores de contorno de grãos (Al, Ga, Cu e Sn) e os inibidores de crescimento de grãos (metais de transição: Ti, Zr, V, Mo, Nb, W, Co e Cr) [58].

3.4.1 Processo *Melt Spinning* (MS)

As propriedades magnéticas de um ímã permanente dependem não apenas das propriedades intrínsecas da fase magnética principal, mas também da sua microestrutura, que é controlada pelos processos de fabricação e que influencia na maneira como o mesmo resiste à desmagnetização [33] e [45]. Há dois métodos para aumentar a H_c de ímãs à base de TR-Fe-B a fim de diminuir a mobilidade de domínios magnéticos reversos, a distribuição uniforme da fase não magnética rica em Nd presente nos contornos de grãos e a redução do tamanho do grão da fase Nd₂Fe₁₄B para o tamanho de domínio magnético único ou monodomínio (abaixo de 0,3 μm) [50], [59]. O processo MS é uma técnica de fusão e resfriamento rápido de ligas metálicas onde a amostra é fundida por indução eletromagnética em um cadinho com um furo na parte inferior e injetada por um gás sobre a superfície de uma roda de cobre em rotação. Essa amostra é resfriada rapidamente em uma taxa estimada de até $9,9 \times 10^5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, sendo

lançada pela força centrífuga da superfície da roda de cobre após a troca de calor e solidificação. Dependendo da composição química e da taxa de resfriamento da amostra, a qual depende da velocidade da roda, ocorre a formação de ligas com uma microestrutura composta por grãos nanoestruturados e fases amorfas em condições metaestáveis na forma de fitas e flocos [58], [60] - [63]. Ligas à base de TR-Fe-B processadas por MS com velocidade da superfície da roda elevada, ou seja, com taxa de resfriamento elevada, exibem condições para a melhora das propriedades magnéticas através de TT devido à presença de fases amorfas, enquanto que ligas processadas a velocidades menores não necessitam de TT, pois possuem uma estrutura cristalina bem definida [47], [61]. Um TT a 727 °C, assistido por calorimetria de varredura diferencial (DSC), exibiu a cristalização da fase amorfa, melhorando as propriedades magnéticas devido ao controle do crescimento dos grãos [58]. A liga magnética estequiométrica $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 3\% \text{TiC}$, processada por MS e analisada por medida de T_c , apresentou as fases Φ e Fe- α . A formação da fase Fe- α que pode surgir da oxidação de Pr durante o TT realizado após o processo MS. Esta liga apresenta temperatura de cristalização em torno de 610 °C e de fusão em torno de 1100 °C [47]. Na Figura 3.11, é mostrado esquematicamente o processo MS para a produção de ligas à base de Pr-Fe-B.

Figura 3.11 - Processo MS para produção de ligas à base de Pr-Fe-B.



Fonte: MEIRA, M. A.; et. al., outubro 2020 [64].

Ímãs sinterizados de Nd-Fe-B apresentam um tamanho de grão da fase Φ ordem de 10 μm . Outros tipos destes ímãs exibem grãos mais finos. O processo HDDR produz grãos de 300 nm e os processos MS e de moagem de esferas de alta energia produzem grãos de 5 a 50 nm. MS é atualmente o único processo comercial para a obtenção de materiais com grãos em nanoescala [59]. Ligas à base de Nd-Fe-B processadas por MS são cristalograficamente e magneticamente isotrópicas, portanto apresentam uma curva de desmagnetização do segundo quadrante com mudança monotônica em M, não quadrada, a qual é característica de um ímã permanente anisotrópico. Essas ligas geralmente apresentam teor de Nd entre 26 e 28% em massa e microestrutura constituída de uma fase Φ majoritária com cerca de 30 nm rodeados por uma camada fina com cerca de 1,2 nm da fase paramagnética intergranular rica em Nd [58]. Os grãos individuais da fase Φ , diferente dos ímãs sinterizados, exibem orientação aleatória e dimensões próximas ao domínio magnético único, o que atribui uma alta concentração de contornos e um aumento da resistência ao movimento e reversão dos domínios magnéticos nos grãos adjacentes em relação ao eixo-c de fácil magnetização, sendo maior em grãos menores que 20 nm e com menor quantidade da fase intergranular rica em Nd [58], [59]. Se for assumido que apenas 5% do volume total consiste na fase intergranular rica em Nd, então a remanência fornecida pela fase Φ será de aproximadamente 0,95 T e a relação $B_r/M_s = 0,6$. Portanto, a interação de troca entre os grãos aumenta a remanência em até 15% em relação a um material isotrópico de partículas não interagentes. No entanto, alguns estudos apoiam um modelo de fixação para explicar que a queda na coercividade é devido a uma queda na força de fixação das paredes de domínio nos contornos de grãos o que leva à interação de troca [58]. Na Figura 3.12, é mostrado esquematicamente dois tipos de interação entre os grãos dos materiais magnéticos obtidos por MS e ímãs à base de Nd-Fe-B.

Figura 3.12 - Dois tipos de interação entre os grãos dos materiais magnéticos obtidos por MS e ímãs à base de Nd-Fe-B.



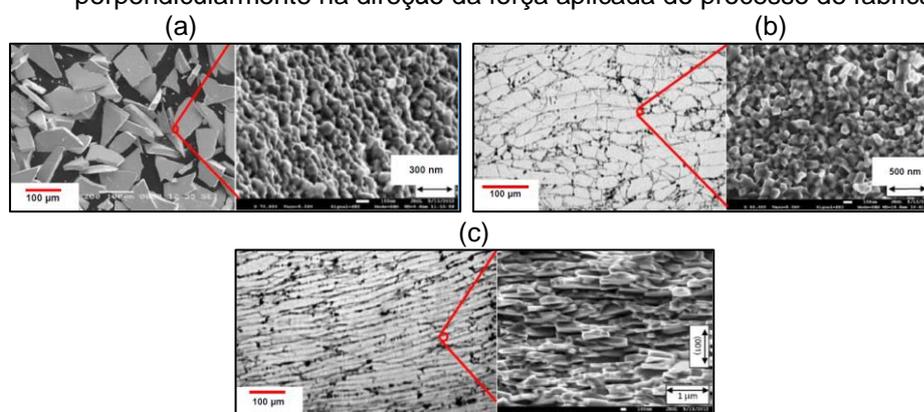
Fonte: adaptado de CROAT, J. J., 2017 [58].

Ao contrário dos ímãs sinterizados convencionais de Nd-Fe-B, a obtenção de ímãs produzidos por fitas e flocos MS não exige o manuseio de pós-finos e são menos dependentes de elementos pesados de TR no desempenho em altas temperaturas devido ao tamanho de grão menor [59]. Esses ímãs são utilizados principalmente como ímãs aglomerados (ligados por polímeros) de baixo custo e desempenho. Entretanto, devido a recentes desenvolvimentos, os ímãs permanentes (Nd, Pr)-Fe-B, com e sem Dy, à base de pós MS isotrópicos podem ser processados por prensagem e conformação a quente (extrudados ou *die-upset*) ou por sinterização rápida (SPS - *Spark Plasma Sintering*) na forma de ímãs permanentes isotrópicos e anisotrópicos densos de alto desempenho. A combinação dos processos MS, SPS e conformação e deformação a quente tem por finalidade melhorar as propriedades magnéticas extrínsecas pelo controle do crescimento e formato dos grãos da microestrutura [59], [65] - [77]. Na preparação dos materiais de partida para a fabricação dos ímãs permanentes sinterizados, os lingotes são processados em fornos elétricos a arco com atmosfera controlada em gás inerte e processados por HD e MP [78] - [92].

Ímãs permanentes isotrópicos aglomerados de (Nd, Pr)-Fe-B à base de pós MS exibem $BH_{(máx.)}$ entre $39,8 \text{ kJ m}^{-3}$ e $79,6 \text{ kJ m}^{-3}$. Estes ímãs são tipicamente compactados de 60 a 80% em volume de pó de TR-Fe-B à base de epóxi ou resina de nylon e são utilizados em peças com formas complexas (*net-shape*). São significativamente mais fortes que os ímãs de ferrita sinterizada ($BH_{(máx.)} = 31,8 \text{ kJ m}^{-3}$), porém mais fracos que os ímãs de Nd-Fe-B sinterizados ($BH_{(máx.)} > 278,6 \text{ kJ m}^{-3}$). Ligas magnéticas de MS à base de (Nd, Pr)-Fe-B, com composições de TR superior a 28% em massa, prensados a quente na forma de ímãs permanentes isotrópicos densos exibem $BH_{(máx.)} = 135,3 \text{ kJ m}^{-3}$. Primeiramente o pó MS é compactado a frio em baixa densidade a 500 MPa. Este compactado verde é então revestido por um lubrificante e prensado aproximadamente até 100 MPa a 750 °C até a sua densidade total. Esses ímãs permanentes prensados a quente são posteriormente conformados a quente na forma de ímãs permanentes anisotrópicos densos com $J_r > 1,2 \text{ T}$ e $BH_{(máx.)} > 278,6 \text{ kJ m}^{-3}$. Apresentam grãos de forma alongada e achatada perpendicularmente na direção da força aplicada no processo de fabricação, portanto alinhamento cristalográfico grande (anisotropia magnética elevada) e uma estabilidade térmica entre 175 °C e 200 °C [59]. Na Figura 3.13 (a-c), são

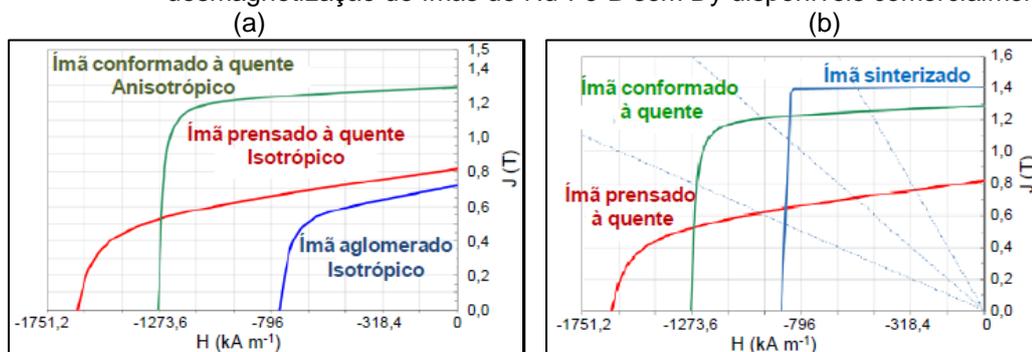
mostradas as imagens de MEV da estrutura dos flocos MS e dos grãos $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ de um floco individual do material processado por MS com grãos de 50 nm de diâmetro, ímã prensado a quente com grãos entre 80 e 100 nm e ímã conformado a quente com grãos de 50 nm x 500 nm com forma alongada e achatada perpendicularmente na direção da força aplicada do processo de fabricação. Na Figura 3.14 (a-b), é mostrado o desempenho magnético de ímãs obtidos de ligas MS aglomerados isotrópicos e prensados e conformados a quente isotrópicos e anisotrópicos, respectivamente e a comparação entre as curvas de desmagnetização de ímãs de Nd-Fe-B sem Dy disponíveis comercialmente.

Figura 3.13 (a-c) - Imagens de MEV da estrutura dos flocos MS e dos grãos $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ de um floco individual: (a) material processado por MS com grãos de 50 nm de diâmetro, (b) ímã prensado a quente com grãos entre 80 e 100 nm e (c) ímã conformado a quente com grãos de 50 nm x 500 nm de forma alongada e achatada perpendicularmente na direção da força aplicada do processo de fabricação.



Fonte: BROWN, D. N.; et al., julho 2013, [59].

Figura 3.14 (a-b) - (a) desempenho magnético de ímãs obtidos de ligas MS e (b) curvas de desmagnetização de ímãs de Nd-Fe-B sem Dy disponíveis comercialmente.



Fonte: adaptado de BROWN, D. N.; et al., julho 2013, [59].

A *General Motors Research Laboratories - GMRL (Magnequench)* construiu vários laboratórios de pesquisa durante o final dos anos 1970 e início dos anos

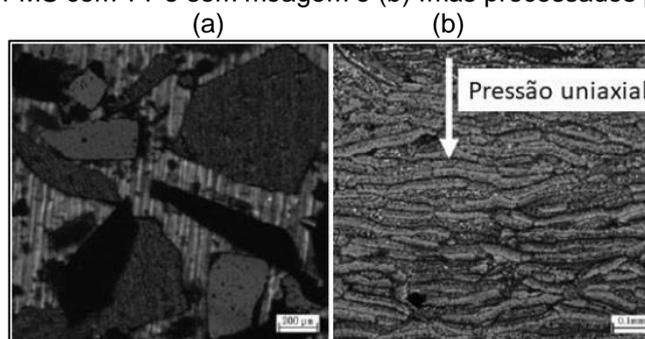
1980 para desenvolver o pó magnético e ímãs permanentes aglomerados à base de Nd-Fe-B pelo processo MS com tamanho de grão menor que 1 μm , dominando a sua venda no mercado [58].

No processo MS, o gás aprisionado entre a roda e o metal fundido durante a solidificação causa depressões localizadas na superfície de contato da roda com a fita, conhecido como bolsas de gás. Esses bolsões de gás foram observados em fitas, independentemente da composição química e da velocidade da superfície da roda até 19 m s^{-1} e podem impedir a transferência de calor levando à formação de grãos grossos. O tamanho dos grãos é mínimo na superfície de contato da fita MS com a superfície da roda e tornar-se mais grosseiro na superfície livre de contato, embora alguns grãos grosseiros também ocorram em áreas mais finas. O aumento da velocidade da roda resultou na diminuição do tamanho de grão em ambas as superfícies das fitas devido à transferência de calor mais eficaz relacionada à sua espessura, apresentando também valores na superfície de contato da roda consistentemente menor do que na superfície sem contato. Esta diferença é mais acentuada para tamanhos de grãos maiores e diminui com o aumento da velocidade da roda. A liga estequiométrica $\text{Fe}_{82.3}\text{Nd}_{11.8}\text{B}_{5.9}$ processada por MS com carga de 7 g e velocidade da roda em 22 m s^{-1} analisada por MET apresentou grãos finos de 30 μm orientados aleatoriamente com valores de $J_r = 0,95 \text{ T}$ e $\text{BH}_{(\text{máx.})} = 150 \text{ kJ m}^{-3}$. A superfície livre de contato da fita MS com a roda em velocidades de até 19 m s^{-1} exibiu um padrão dendrítico, enquanto em velocidades mais altas, uma superfície lisa e sem traços característicos. Em velocidades da roda baixas ocorreu a precipitação das fases Φ e $\text{Fe-}\alpha$ em grãos mais grossos [63].

Os principais problemas dos ímãs preparados por sinterização convencional são a existência de fases não magnéticas, a microestrutura não uniforme e a elevação do tamanho de grãos devido às altas temperaturas de sinterização, que causam baixa magnetização, estabilidade térmica e resistência à corrosão. Ímãs permanentes à base de Nd-Fe-B nanoestruturados produzidos a partir de ligas processadas por MS são utilizados em aplicações eletrônicas, automotivas e indústrias de sensores. Os métodos utilizados na preparação destes ímãs são divididos em aglomeração, sinterização rápida e conformação a quente. Os ímãs aglomerados possuem baixas propriedades magnéticas. Os ímãs preparados por conformação a quente apresentam boas propriedades magnéticas, resistência à

corrosão, estabilidade térmica e tenacidade à fratura. No entanto, essas técnicas de preparação ainda são uma grande preocupação, pois as propriedades magnéticas deterioram-se dramaticamente devido ao crescimento excessivo de grãos durante a densificação. A técnica SPS atrai a atenção como um novo processo de compactação e sinterização em uma temperatura relativamente baixa em um curto período de tempo. O pó é acomodado em um molde condutor elétrico e pressurizado uniaxialmente em um sistema de alta frequência com um campo local momentâneo gerado por um pulso de energia elétrica e aquecimento por efeito joule. A velocidade de sinterização elevada restringe efetivamente o crescimento de grãos e permite a preparação de materiais cristalinos finos de alta densidade. Por outro lado, a superfície do pó pode ser ativada pela descarga intergranular de plasma do processo, o que oferece a possibilidade de distribuição uniforme da fase rica em Nd de baixo ponto de fusão. Ímãs isotrópicos de $\text{Nd}_{13.7}\text{Co}_{6.7}\text{Ga}_{0.5}\text{Fe}_{73.5}\text{B}_{5.6}$ à base pós de fitas processadas por MS produzidos por SPS (a 700 °C a 50 Mpa por 5min) foram submetidos à conformação a quente a 750 °C e taxa de compressão de 54%. Os ímãs isotrópicos processados por SPS apresentaram $J_r = 0,83 \text{ T}$, $iH_c = 1573 \text{ kA m}^{-1}$ e $BH_{(m\acute{a}x.)} = 121 \text{ kJ m}^3$, similar aos produtos MS de partida, e os ímãs anisotrópicos processados por SPS e conformação apresentaram $J_r = 1,15 \text{ T}$, $iH_c = 1338 \text{ kA m}^{-1}$ e $BH_{(m\acute{a}x.)} = 240 \text{ kJ m}^3$ na temperatura ambiente [67]. Na Figura 3.15 (a-b), são mostradas as imagens de microscopia ótica (MO) para ligas de entrada à base de Nd-Fe-B, processadas por MS com TT e sem moagem e ímãs processados por SPS.

Figura 3.15 (a-b) - Imagens de MO para ligas de entrada à base de Nd-Fe-B, (a) liga processada por MS com TT e sem moagem e (b) ímãs processados por SPS.



Fonte: LIU, Z. W.; et al., janeiro 2011, [67].

Com a finalidade de aumentar a coercividade através de difusão baseada na substituição parcial de Nd por Dy, uma fina camada fina de 5 g de DyF_3 foi adicionada por GBDP (*Grain-Boundary Diffusion Process*) às fitas processadas por MS disponíveis comercialmente compostas de $\text{Nd}_{13.6}\text{Fe}_{73.6}\text{Co}_{6.6}\text{Ga}_{0.6}\text{B}_{5.6}$. Para o processo SPS, essa mistura disposta em um molde de grafite com diâmetro interno de 20 mm, foi posicionada entre dois pistões na câmara SPS e evacuada a 1 Pa. A amostra foi submetida a uma compressão de 50 MPa com um regime de temperatura de 3min a 600 °C, 1min a 700 °C, 1min a 700 °C, através de pulsos de 1400 A (4 V) de 12 ms e intervalo de 2 ms entre pulsos seguido de resfriamento natural. Após o processo SPS, as amostras foram recozidas a 600 °C em uma atmosfera de gás argônio. Um material magnético duro funcional, com anisotropia magnetocristalina melhorada foi produzido a partir de uma nanoestrutura de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ obtida por MS, com DyFe_3 difundido por SPS [68].

A exaustiva exploração e altos custos de Nd e Pr metálicos tem levado a uma preocupação constante em relação aos fornecimentos futuros e esforços foram dedicados em busca de custos baixos e alternativas com o mesmo desempenho magnético. Considerando que La e Ce são metais de TR leves mais abundantes e representam 25% e 47% em peso de metais de TR, respectivamente, pesquisas têm sido direcionadas para a utilização de La, Ce ou suas misturas em ímãs permanentes à base de (Nd, Pr)-Fe-B contendo menos TR com excelente desempenho, ou seja, compostos mistos de TR em ímãs permanentes [69], [70], [72], [73]. Para entender a estrutura, a precipitação de fases e as propriedades magnéticas da liga ternária $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ investigou-se o efeito da velocidade da superfície da roda do processo MS. Ligas à base de Ce, Fe e FeB (com pureza superior a 99,8%) preparadas por fusão a arco elétrico em atmosfera inerte de gás argônio foram processadas por MS com velocidade da roda de 10 m s^{-1} a 50 m s^{-1} . As fitas processadas foram moídas manualmente e recozidas a 500, 600 e 700 °C em condição isotérmica por 10min. A fase magnética principal $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e as fases mole Fe- α e Fe_3B coexistiram em velocidades de 10 m s^{-1} a 20 m s^{-1} , apresentando a melhores propriedades magnéticas. Com aumento da velocidade da roda, acima de 30 m s^{-1} , ocorreu o aumento da fase amorfa e a redução da M_s . A fase $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ cristalizou-se primeiramente durante o resfriamento rápido, mas a fase Fe- α se precipitou durante o aquecimento e se formou uniformemente nos contornos de grão e

dentro da fase $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Os maiores valores de propriedades magnéticas obtidos foram $M_s = 1,17 \text{ T}$, $B_r = 0,57$, $iH_c = 223 \text{ kA m}^{-1}$ e $(\text{BH})_{\text{máx.}} = 23 \text{ kJ m}^{-3}$ [69].

Lingotes contendo $\text{La}_{23,17}$, $\text{Ce}_{53,96}$, $\text{Pr}_{5,16}$, $\text{Nd}_{17,6}$ % em massa, fabricados por fusão em forno a arco-elétrico, foram processados por MS com velocidade da superfície da roda em 20 m^{-1} e 30 m s^{-1} em atmosfera inerte em argônio e moídos mecanicamente com tamanho de partícula entre 150 e $200 \mu\text{m}$. Em seguida foram produzidos ímãs anisotrópicos por conformação a quente com pressão de 150 MPa e 70% de redução de seção transversal a $850 \text{ }^\circ\text{C}$, através da mistura do pó produzido por MS a um pó comercial MQU-F. Apesar redução da iH_c com o aumento do conteúdo de (La, Ce, Pr, Nd)-Fe-B, não ocorreu redução significativa da J_r . A análise da microestrutura revela que o Ce tendeu a se difundir na fase Φ uniformemente, enquanto o excesso de La, acumulou na interface de fitas MS, ratificando a fase rica em TR. As propriedades magnéticas obtidas com 30% em massa da mistura foram $J_r = 1,34 \text{ T}$, $iH_c = 850 \text{ kA m}^{-1}$ e $(\text{BH})_{\text{max.}} = 346,3 \text{ kJ m}^{-3}$, o que é bastante promissor às aplicações práticas [70].

Ímãs acoplados à base de nanocompósitos compreendem uma mistura fina de fase magnética dura com alta coercividade e fase magnética mole com alta magnetização. Este novo paradigma em material magnético duro e mole tem atraído interesse na pesquisa nos últimos anos. Lingotes com composição nominal de $\text{Pr}_{9,5}\text{Fe}_{84-x}\text{B}_{6,4}\text{P}_{0,1}\text{Zr}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$) com 5% em massa de Pr adicionado para compensar a perda por evaporação durante o processo de fusão foram preparados em forno elétrico a arco com atmosfera inerte com gás argônio. Foram obtidas fitas pelo processo MS com diferentes velocidades da superfície da roda de 16 a 33 m s^{-1} . Os resultados da caracterização por DRX mostraram que adição de P diminui a cristalinidade da fase magnética dura, mas a adição extra de Zr aumentou a capacidade de formação de fases amorfas da fase magnética mole. O maior valor de iH_c foi de 502 kA m^{-1} para a liga com 2% at. de Zr e velocidade da roda em 30 m s^{-1} devido aos grãos uniformes da fase Φ com 23 nm que suprimiram o volume e o tamanho de grão da fase Fe- α [71].

A microestrutura das ligas à base de Nd-Fe-B é uma combinação das fases magnética dura ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) e mole (Fe- α e Fe_3B) a depender da composição química da liga. As propriedades magnéticas destas ligas dependem diretamente do tamanho de grão, da porcentagem de volume e da distribuição das fases dura e mole da microestrutura. A cristalização de precursores amorfos é um método

eficaz na formação de microestruturas desejadas com características magnéticas ideais em ligas à base de Nd-Fe-B. Ligas magnéticas estequiométricas ($\text{Nd}_{11,76}\text{Fe}_{82,36}\text{B}_{5,88}$ em % at.) foram preparadas em forno elétrico a arco com atmosfera controlada em argônio e em seguida processadas por MS com velocidade da superfície da roda de 20 a 40 m s^{-1} em atmosfera inerte em argônio. Os produtos MS foram submetidos à TT de 500, 600 e 700 °C por 2h, 4h, 6h e 8h. A microestrutura das fitas processadas por MS exibiu uma combinação das fases dura e mole (Fe- α) acopladas e dispersas numa matriz amorfa. As fitas processadas por MS com velocidade da superfície da roda em 40 m s^{-1} e tratadas termicamente em 600 °C por 6h apresentaram maior valor de iH_c (752 kA m^{-1}) e $(BH)_{\text{máx}}$ (267,68 kJ m^{-3}) entre todas as amostras. Com o aumento da velocidade da superfície da roda, ocorreu o aumento do teor da fase amorfa, o TMC das fases dura e mole da microestrutura diminuiu e a iH_c e M_s diminuiu e aumentou respectivamente. Com o aumento da temperatura e o tempo de TT, o TMC das fases $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e Fe- α da microestrutura das amostras aumentou até 300 nm e 55 nm, respectivamente, a iH_c aumentou, a M_s diminuiu e a quantidade das fases dura e mole, aumentaram e diminuíram, respectivamente. As propriedades magnéticas dessas ligas nanoestruturadas obtidas por MS, que estão relacionadas ao acoplamento magnético das fases dura e mole e determinadas principalmente pelo controle do teor da fase mole (Fe- α), podem ser melhoradas pelo controle do tamanho de grão e pelo do teor das fases através de um TT adequado [74].

Ligas magnéticas à base de $(\text{Nd}_{100-x}\text{Dy}_x)_{18}\text{Fe}_{76}\text{B}_6$ ($x = 0; 10; 20$ e 30) % at. preparadas em forno a arco elétrico e processadas por MS com velocidade da superfície da roda em 20 m s^{-1} em atmosfera com gás argônio exibiram espessura entre 25 e 45 μm . O TMC estimado por DRX foi de 40 nm na superfície de contato da fita com a roda. A constante de anisotropia é aprimorada com o aumento do teor de Dy, pois a fase magnética dura $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, de acordo com a Tabela 3.2, possui um H_A maior comparada à fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. A substituição de Nd por Dy em ligas $\text{Nd}_{18}\text{Fe}_{76}\text{B}_6$ produzidas por MS resultou em um aumento aproximadamente linear de iH_c em relação à concentração de Dy, em uma taxa de aproximadamente 57 kA m^{-1} por % at. de Dy. Portanto, a liga $\text{Nd}_{18}\text{Fe}_{76}\text{B}_6$ apresentou $iH_c = 1590 \text{ kA m}^{-1}$ e liga $(\text{Nd}_{70}\text{Dy}_{30})_{18}\text{Fe}_{76}\text{B}_6$ apresentou $iH_c = 3290 \text{ kA m}^{-1}$ devido ao aumento de

H_A induzido pelo Dy. Correspondentemente, a J_r foi atenuada com o aumento do teor de Dy devido ao acoplamento ferrimagnético Fe-Dy na fase Φ [75].

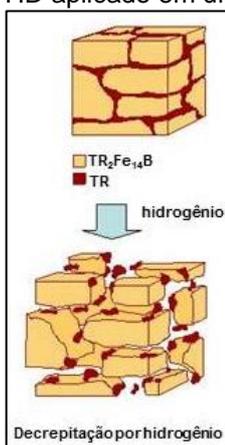
O Dy, como a maioria dos metais pesados de TR, exibe uma complexa estrutura magnética dependente da temperatura. Amostras de pó nanocristalino de Dy (99,99%) foram preparadas pelo processo MS com velocidade da superfície da roda em 45 m s^{-1} e tempo de moagem de alta energia de 1 a 4 h a 600 rpm. O tamanho médio de grãos das amostras diminuiu com o aumento do tempo de moagem das fitas MS. Uma amostra processada por 2h de moagem apresentou $iH_c = 382 \text{ kA m}^{-1}$ e $(BH)_{\text{máx.}} = 64 \text{ kJ m}^{-3}$ e também bom potencial para aplicação em ímãs permanentes a baixas temperaturas. Grãos finos e defeitos podem efetivamente aumentar a coercividade das amostras [76].

A estabilidade em alta temperatura é o principal desafio devido à baixa T_c e a estabilidade térmica dos ímãs $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Acredita-se que a coercividade tenha algo a ver com a capacidade térmica e a perda irreversível do fluxo magnético. A maneira mais eficaz de aumentar a T_c ou a iH_c e aperfeiçoar a estabilidade térmica destes ímãs é a adição de elementos como o Co ou TR. Entretanto, há o problema da elevação do custo. A diminuição da J_r é resultado principalmente da deterioração da orientação da textura do grão pela excessiva distribuição da fase rica em TR nos contornos de grão. Uma maneira de aumentar a iH_c sem diminuir a B_r é cobrir homogênea a superfície de fitas MS com fases ricas em TR. Ligas eutéticas de $\text{Pr}_{70}\text{Cu}_{30}$ com 99,9% de pureza foram preparadas em forno a arco elétrico com atmosfera de gás argônio. Fitas à base de $\text{Nd}_{22.8}\text{Pr}_7\text{B}_{0.89}\text{Co}_{3.44}\text{Ga}_{0.48}\text{Al}_{0.09}\text{Fe}_{\text{bal}}$ (% em peso) foram produzidas pelo processo MS e trituradas com tamanho de partícula de cerca de $13 \mu\text{m}$. Diferentes conteúdos de pós-ultrafinos $\text{Pr}_{70}\text{Cu}_{30}$ foram pulverizados no pó MS com pistola de ar comprimido, garantindo uma distribuição homogênea. Os ímãs foram preparados pelo método de conformação a quente. A distribuição homogênea das fases dos contornos dos grãos e a orientação excelente dos grãos melhoraram a iH_c sem grande diminuição de B_r . Os ímãs apresentaram $B_r = 1,34\text{T}$, $iH_c = 1615 \text{ kA m}^{-1}$ e $(BH)_{\text{máx.}} = 343 \text{ kJ m}^{-3}$ e $B_r = 1,33 \text{ T}$, $iH_c = 1796 \text{ kA m}^{-1}$ e $(BH)_{\text{máx.}} = 342 \text{ kJ m}^{-3}$ para o conteúdo de pós $\text{Pr}_{70}\text{Cu}_{30}$ em 1% e 2% em peso, respectivamente [77].

3.4.2 Decrepitação por hidrogênio (HD)

A importância da inclusão da etapa de decrepitação por hidrogênio (HD) na produção de ímãs a base de Nd-Fe-B é atribuída à facilidade de absorção de hidrogênio pela liga, transformando-a rapidamente em um material friável. Desta forma, a etapa de britagem do lingote no processo de preparação dos ímãs pode ser eliminada, além de diminuir consideravelmente o tempo de moagem [45]. Durante a exposição da liga magnética ao hidrogênio, à temperatura ambiente, este é absorvido formando um hidreto metálico com conseqüente aumento do seu volume gerando uma reação exotérmica. Com essa expansão do material se dá a decrepitação da liga magnética. O hidrogênio liberado pela liga hydrogenada durante o aquecimento para a sinterização também proporciona uma atmosfera protetora (reduzora ou antioxidante) para o material, adequada a um ímã permanente com melhores propriedades [22]. Na Figura 3.16, é mostrado o processo HD aplicado em um ímã à base de TR-Fe-B.

Figura 3.16 - O processo HD aplicado em um ímã à base de TR-Fe-B.



Fonte: adaptado de COEY, J. M. D., 1996, [80].

A liga magnética com composição química $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ processada por HD em 3,3 MPa na temperatura ambiente apresentou grãos extensivamente fissurados e, portanto, extremamente friáveis. O processo de desgaseificação desta liga a vácuo com uma taxa de aquecimento linear de $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ apresentou duas etapas, onde a maior parte do hidrogênio retido na amostra é removida na faixa de temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$ a $260\text{ }^\circ\text{C}$ e a menor quantidade removida na faixa de $350\text{ }^\circ\text{C}$ a $650\text{ }^\circ\text{C}$. Este comportamento pode ser interpretado em termos de hidrogênio perdido na fase Φ durante o primeiro estágio e, em

seguida, a partir da fase rica em Nd intergranular durante o segundo estágio. A formação de dois hidretos ou possivelmente mais, é consistente ao comportamento de decrepitação, em que o estágio inicial de ativação corresponde a hidretação da fase rica em Nd intergranular seguido pela hidretação da fase Φ , responsáveis pela fissuração transcristalina dos cristalitos individuais. Devido à natureza intergranular do processo HD, o tamanho final da partícula dependerá do tamanho de grão da liga e na distribuição da fase rica em Nd. Nesse sentido, o processo deve ter implicações importantes para o processamento de materiais obtidos por MS, onde tamanhos de grãos muito finos podem ser alcançados [81].

3.4.3 Rota da metalurgia do pó (MP)

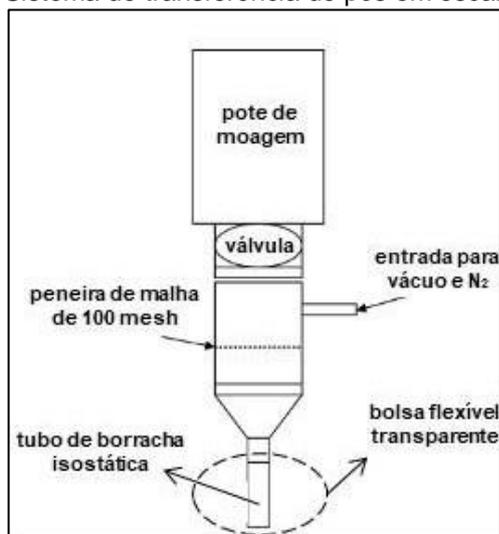
Ímãs permanentes podem ser fabricados pelo método convencional da MP. Neste processo, a primeira etapa é a britagem do lingote em pedaços pequenos. A segunda etapa é a moagem do lingote já cominuído realizada em moinhos de bolas, de atrito e de vibração, utilizando como meio de moagem um líquido orgânico como ciclohexano, tolueno ou freon. O tempo de moagem e o tipo de moinho são escolhidos a fim de se obter a melhor distribuição do tamanho de partícula e uma quantidade mínima de oxigênio. Normalmente é necessário um ajuste da composição química, devido à oxidação da liga que ocorre durante a moagem, pois a oxidação resulta em um empobrecimento da liga magnética em TR. Os fragmentos do lingote são moídos até se obter um pó com uma granulometria apropriadamente fina, geralmente constituída de partículas com um diâmetro menor que 8 μm . Assim, o objetivo da moagem é produzir pós com tamanho de partícula pequeno e com uma estreita distribuição granulométrica. Cada partícula deve ser de preferência um monocristal com uma única orientação cristalográfica, caso contrário, o alinhamento das partículas, que constitui a terceira etapa, será ineficaz. Para obter-se um ímã permanente com alta J_r é necessário que as partículas do pó sejam alinhadas sob um campo magnético de tal forma que os eixos de fácil magnetização das partículas estejam paralelos. Este procedimento é feito conjuntamente com a prensagem uniaxial. Caso se utilize uma prensa isostática o alinhamento do pó é feito antes da prensagem. A pressão típica para a prensagem isostática é da ordem de 200 MPa, enquanto que o campo magnético, normalmente aplicado na forma de um pulso, utilizando um magnetizador por descarga capacitiva, deve ser da ordem de 5 a 6 T.

Portanto, são necessários campos magnéticos elevados para se produzir um bom alinhamento das partículas magnéticas. O grau de alinhamento é influenciado pela forma das partículas e pela distribuição do seu tamanho, intensidade do campo aplicado e pressão de compactação. O pó moído ou o corpo a verde (prensado) não devem ser expostos ao ar, pois devido à alta reatividade da TR entra espontaneamente em combustão. A quarta etapa de processamento é a sinterização dos ímãs permanentes de TR, realizada sob uma atmosfera inerte, redutora ou em vácuo. A temperatura e tempo de sinterização devem ser bem definidos para evitar a porosidade aberta nos ímãs, que pode levar à oxidação durante seu uso. Após sinterização o ímã deve apresentar alta densidade e baixo crescimento de grão. A densidade do corpo a verde e o excesso de TR também influenciam a sinterização do material. É necessário que a densidade do ímã permanente seja maior que 95% da densidade teórica. As propriedades magnéticas de um ímã permanente sinterizado também são afetadas pela taxa de resfriamento a partir da temperatura de sinterização. A quinta e última etapa do processamento de um ímã permanente de TR é o TT (pós-sinterização), que consiste no aquecimento do ímã, a uma determinada temperatura, por um tempo fixo, seguido de resfriamento com taxa controlada, até a temperatura ambiente. O ímã sinterizado e tratado termicamente é submetido a uma operação de acabamento, que pode ser realizada em equipamentos convencionais de usinagem. Um recobrimento com uma camada protetora contra corrosão é ainda aplicado sobre a sua superfície. No caso do ímã preparado em laboratório, com a finalidade de pesquisa, não há necessidade de recobrimento (somente polimento) para se realizar as medidas das propriedades magnéticas em um permeâmetro. Após isso o ímã permanente é magnetizado por um pulso até a saturação sob um campo magnético de no mínimo três vezes o valor da coercividade [22].

O processo HD seguido de moagem a jato ou esferas é consolidada como uma rota eficaz de preparação de pós amplamente utilizada na produção de Ímãs sinterizados à base de TR-Fe-B, tanto em escala de laboratório como industrial [82] - [89]. As etapas de manuseio e processamento de pós apresentam dificuldades devido à rápida oxidação dos pós-finos à base de TR. A produção ímãs HD sinterizados em escala de laboratório requer uma atmosfera com um teor de oxigênio inferior a 30 ppm, possível apenas em câmaras anaeróbicas (*glove box*) [90]. Para controlar o nível de oxigênio, a câmara anaeróbica deve ser

operada com assistência contínua de gás nitrogênio, fluindo através da câmara principal. A transferência de materiais dentro e fora da câmara é realizada através de portas que possibilitam a evacuação e as purgas com gás nitrogênio para reter a baixa concentração de oxigênio dentro a câmara principal. A câmara anaeróbica é indispensável durante a transferência dos pós-finos de moagem hidretados, altamente reativos, para o tubo de borracha utilizado na prensagem isostática. Uma técnica de transferência de pós sem a utilização da câmara anaeróbica e de baixo custo foi desenvolvida à produção de ímãs HD sinterizados em escala de laboratório. A liga comercial com composição $\text{Nd}_{14.5}\text{Dy}_{1.5}\text{Fe}_{76}\text{B}_7\text{Nb}_1$ (% at.) foi utilizada para teste de um novo sistema de transferência de pós. Pequenos pedaços do lingote da liga foram colocados em um vaso de hidrogenação de aço inoxidável assistido por vácuo. O gás hidrogênio foi introduzido a uma pressão de 0,1 MPa, o que resultou em decrepitação do material. Após o processo HD, o material foi transferido (ao ar livre) para o copo do moinho de bolas, preenchido com ciclohexano e moído por várias horas (6 a 60 h). O copo de moagem foi então acoplado ao sistema de transferência. O pó seco a vácuo por 1h foi transferido em atmosfera de gás N_2 para um pequeno tubo de borracha isostática. Esse tubo foi coberto externamente por uma fina bolsa flexível transparente para promover uma proteção extra durante e depois da transferência. Este sistema contém uma peneira de malha de 100 mesh que retém as esferas do moinho e quaisquer partículas grossas. O pó fino foi alinhado por 3 pulsos magnéticos em um campo magnético de 6 T, pressionado isostaticamente a 200 MPa e sinterizado em vácuo por 1h a 1050 °C seguido de resfriamento ao forno. As propriedades magnéticas dos ímãs permanentes produzidos por meio deste sistema de baixo custo foram equivalentes às mesmas dos ímãs comerciais com a mesma composição química [91], [92]. Na Figura 3.17, é mostrado esquematicamente o sistema de transferência de pós que permite a conexão da bomba de vácuo para remoção de ciclohexano e admissão de gases.

Figura 3.17 - Sistema de transferência de pós em escala de laboratório.



Fonte: adaptado de TAKIISHI, H. et al., Nov 2002, [91].

Ímãs permanentes densos à base de ligas de TR-Fe-B processadas por MS apresentam propriedades magnéticas inferiores a ímãs permanentes densos sinterizados à base ligas de TR-Fe-B processadas pela rota da MP [27], [45], [59], [67]. As ligas magnéticas utilizadas neste trabalho foram escolhidas pelo fato de o processo MS possibilitar a obtenção de ligas nanoestruturadas à base de Pr-Fe-B com teor de Pr em 14% at. como material de partida [48] para fabricação de ímãs permanentes sinterizados, sendo que, no processo da MP de ímãs permanentes à base de Pr-Fe-B com lingote processado por HD ou britado, o teor mínimo exigido para a sinterização dos ímãs é de 16% at. de Pr [45], o que representa um ineditismo. Optou-se também por ligas contendo dopantes modificadores de contorno e inibidor de crescimento de grãos e uma liga com baixo teor de Dy a fim de obterem-se as melhores propriedades magnéticas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A infraestrutura para a realização deste trabalho encontrou-se disponível no Laboratório de Materiais Magnéticos, Divisão de Caracterização de Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais CECTM – IPEN, no laboratório Cristalmat do Grupo de Cristalografia Aplicada à Ciência dos Materiais CECTM-IPEN e no Laboratório de Materiais Magnéticos do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do Instituto de Física da Universidade de São Paulo - LMM-DFMT-IFUSP.

4.1 Composição química das ligas brutas de fusão

As ligas utilizadas neste trabalho foram adquiridas de Less Common Metal Ltd. no estado bruto de fusão. Na Tabela 4.1, é apresentada a composição química fornecida em % em massa das ligas brutas de fusão utilizadas na produção dos ímãs permanentes à base de Pr-Fe-B.

Tabela 4.1 - Composição química fornecida em % em massa das ligas brutas de fusão utilizadas como matéria-prima no processo MS.

Liga (% at.)	Pr	Fe	B	Al	Nb	Co	
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	30,35	bal	0,96	0,1	0,14	14,34	-
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,1}$	30,06	bal	0,99	0,023	0,18	14,24	Si: 0,025
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Zr}_{0,1}$	30,06	bal	1,01	0,078	-	14,42	Zr: 0,11
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Dy}_{0,3}$	29,61	bal	0,97	0,073	0,14	14,23	Dy: 0,65

Fonte: autor da dissertação.

Foram também preparadas três amostras em forno a arco elétrico com atmosfera controlada em argônio da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ com adição extra de Pr em 2,5%, 5% e 10% em massa, com uma carga total de aproximadamente 5 g por corrida. Na Figura 4.1, é mostrada a câmara do forno a arco elétrico utilizado, situado no Laboratório de Materiais Magnéticos do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do Instituto de Física da Universidade de São Paulo - LMM-DFMT-IFUSP.

Figura 4.1 - Câmara do forno a arco elétrico do LMM do IFUSP.



Fonte: FRANCO, V. C. de, 2009, [61].

A câmara do forno foi evacuada e purgada por bomba mecânica com pressão abaixo de 5,5 Pa e injeção de gás argônio. Este processo foi repetido por três vezes, finalizando-se com uma atmosfera positiva de gás argônio em 20 kPa. Para a captação de eventuais impurezas remanescentes, utilizou-se uma pastilha de titânio que foi fundida de forma alternada com a amostra. Após essa etapa, acionou-se a fonte geradora posicionando o arco-elétrico na pastilha de titânio até a fusão e em seguida fundiu-se a amostra. Desligou-se a fonte geradora de tensão e transferiu-se a amostra e a pastilha para alvéolos ainda limpos. Repetiu-se o processo por três vezes para garantir homogeneização da amostra [61]. Adota-se a adição extra de Pr na liga a ser preparada por fusão em forno a arco elétrico a ser utilizada posteriormente no processo MS a fim de evitar perdas desse elemento por evaporação [46], [71].

4.1.1 Caracterização das ligas brutas de fusão por FRX

As ligas brutas de fusão foram fornecidas com o relatório da análise química das suas composições, entretanto uma nova análise química, utilizando fluorescência de raios X (FRX), foi realizada para confirmação. Esta técnica consiste em um método não destrutivo, muito mais rápido do que os métodos úmidos comuns de análise química, onde vários elementos da amostra analisada, bombardeada por elétrons ou raios X, emitem linhas de espectro de energias características que podem ser identificadas por um espectrômetro de raios X. Há duas maneiras de analisar essa radiação emitida: através de comprimentos de onda específicos presentes, na qual a análise é realizada por espectroscopia por dispersão de comprimento de onda (WDS), onde a radiação emitida pela amostra é difratada pelos planos de espaçamento interatômicos conhecidos em um único

crystal, de acordo com a lei de Bragg e através da intensidade dessa radiação por espectroscopia por energia dispersiva (EDS), a qual não envolve a radiação difratada, pois vários comprimentos de onda da radiação emitida pela amostra são separados com base nas suas energias por meio de um contador Si (Li) e um analisador multicanal (MCA). A análise química por espectrometria de raios X pode ser qualitativa, se as várias linhas de espectro de energias características emitidas são simplesmente identificadas, ou quantitativas, se as intensidades dessas linhas são comparadas com as intensidades das linhas de um padrão adequado. A espectrometria de raios X fornece informações sobre os elementos químicos presentes na amostra, independentemente do seu estado de combinação químico ou das fases existentes [93]. Para a análise quantitativa das ligas brutas de fusão da dissertação utilizou-se espectrômetro de raios X Rigaku, modelo PRIMINI, por dispersão de comprimento de onda (WDS). As amostras das ligas brutas de fusão foram preparadas por HD com pressão de gás H₂ em 0,2 MPa a 150 °C e trituradas em almofariz e pistilo sem peneiramento. O teor de B não é detectado neste tipo de análise. Os resultados normalizados das análises quantitativas por FRX das ligas Pr₁₄Fe_{bal}Co₁₆B₆Nb_{0,1}, Pr₁₄Fe_{bal}Co₁₆B₆Nb_{0,1}Al_{0,1}, Pr₁₄Fe_{bal}Co₁₆B₆Zr_{0,1} e Pr₁₄Fe_{bal}Co₁₆B₆Nb_{0,1}Dy_{0,3} são apresentados nas Tabela 4.2, Tabela 4.3, Tabela 4.4 e Tabela 4.5 respectivamente.

Tabela 4.2 - Resultados normalizados da análise quantitativa por FRX da liga Pr₁₄Fe_{bal}Co₁₆B₆Nb_{0,1} (% at.) ou Pr_{30,079}Fe_{54,411}Co_{14,377}B_{0,989}Nb_{0,141} (% em massa) bruta de fusão.

Elemento	% em massa	Variância
Al	0,118 ± 0,01	1,39603E-4
Si	0,129 ± 0,009	8,84433E-5
Fe	45,54 ± 1	1,06158
Co	15,64 ± 0,1	0,02084
Nb	0,159 ± 0,003	8,04333E-6
Pr	36,53 ± 0,9	0,75723

Fonte: autor da dissertação.

Tabela 4.3 - Resultados normalizados da análise quantitativa por FRX da liga Pr₁₄Fe_{bal}Co₁₆B₆Zr_{0,1} (% at.) ou Pr_{30,08}Fe_{54,413}Co_{14,378}B_{0,989}Zr_{0,139} (% em massa) bruta de fusão.

Elemento	% em massa	Variância
Al	0,104 ± 0,002	5,36333E-6
Si	0,139 ± 0,01	2,03053E-4
Fe	45,24 ± 0,9	0,84349
Co	15,84 ± 0,1	0,01029
Zr	0,16 ± 0,01	2,1909E-4
Pr	37,62 ± 1	0,99771

Fonte: autor da dissertação.

Tabela 4.4 - Resultados normalizados da análise quantitativa por FRX da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Dy}_{0,3}$ (% at.) ou $\text{Pr}_{29,857}\text{Fe}_{54,014}\text{Co}_{14,271}\text{B}_{0,981}\text{Nb}_{0,140}\text{Dy}_{0,737}$ (% em massa) bruta de fusão.

Elemento	% em massa	Variância
Al	0,119 ± 0,01	9,29733E-5
Si	0,143 ± 0,007	4,887E-5
Fe	50,38 ± 0,09	0,00851
Co	15,54 ± 0,2	0,03194
Nb	0,220 ± 0,008	5,71733E-5
Pr	32,67 ± 0,2	0,03049

Fonte: autor da dissertação.

Tabela 4.5 - Resultados normalizados da análise quantitativa por FRX da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,1}$ (% at.) ou $\text{Pr}_{30,067}\text{Fe}_{54,392}\text{Co}_{14,371}\text{B}_{0,988}\text{Nb}_{0,141}\text{Al}_{0,041}$ (% em massa) bruta de fusão.

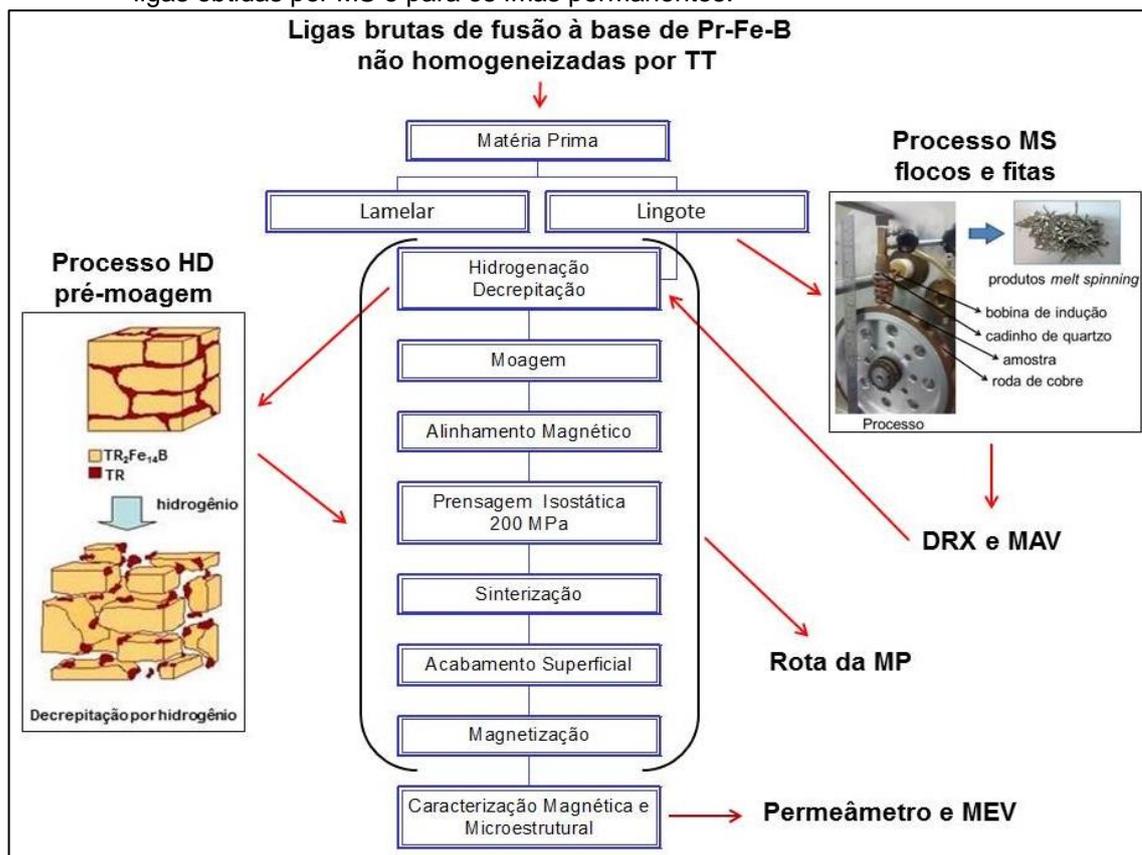
Elemento	% em massa	Variância
Al	0,077 ± 0,003	9,66333E-6
Si	0,127 ± 0,005	2,04433E-5
Fe	48,51 ± 0,5	0,2379
Co	15,44 ± 0,2	0,05801
Nb	0,198 ± 0,01	1,95123E-4
Pr	34,65 ± 0,2	0,05363

Fonte: autor da dissertação.

4.2 Processo de produção dos ímãs permanentes

As ligas de partida brutas de fusão não homogeneizadas por TT em forma de lingotes foram processadas por MS, HD e MP, onde se obtiveram os ímãs sinterizados. Essas ligas foram caracterizadas microestruturalmente por DRX e magneticamente por magnetômetro de amostra vibrante (MAV). Os ímãs permanentes sinterizados fabricados foram caracterizados magneticamente por permeâmetro e microestruturalmente por MEV. Na Figura 4.2, são mostrados os processos de fabricação e as caracterizações microestrutural e magnética para as ligas obtidas por MS e para os ímãs permanentes.

Figura 4.2 - Processos de fabricação e as caracterizações microestrutural e magnética para as ligas obtidas por MS e para os ímãs permanentes.



Fonte: autor da dissertação.

4.2.1 Processo MS

O equipamento utilizado para a fabricação das ligas MS foi o MS-II do LMM-DFMT-IFUSP, localizado no Laboratório de Materiais Magnéticos do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do Instituto de Física da Universidade de São Paulo - LMM-DFMT-IFUSP e os parâmetros utilizados no processo MS foram:

- a) matérias-primas: ligas de Pr-Fe-B brutas de fusão;
- b) carga: até 8,5 g (pedaços de 8 mm em média);
- c) cadinho de quartzo com diâmetro interno de 10 mm e furo de 1 mm;
- d) velocidade da roda: 15 m s^{-1} , 20 m s^{-1} e 30 m s^{-1} ;
- e) temperatura de fusão das ligas em $1600 \text{ }^\circ\text{C}$;
- f) distância do cadinho à superfície da roda de $200 \text{ }\mu\text{m}$;
- g) pressão de vazamento da amostra de 25,3 kPa e 50,7 kPa;
- h) pressão de trabalho na câmara: 12,3 kPa;
- i) pirômetro modelo MINOLTA/LAND - CYCLOPS 52.

Os cadinhos foram cortados a partir de um tubo de quartzo com disco abrasivo e conformados a quente pelo processo oxigás (oxigênio e propano) num dispositivo giratório. A superfície da roda de cobre do equipamento MS deve apresentar um bom grau de acabamento a fim de melhorar a transferência de calor e evitar a aderência do banho metálico com a mesma [63]. O acabamento da superfície da roda do equipamento MS foi realizado manualmente com lixa # 4000. As ligas MS foram obtidas em atmosfera controlada com gás argônio, preparadas com vácuo em 5,5 Pa seguido de purgas e pressão de trabalho em 12,3 kPa. As amostras foram fundidas em um forno de indução eletromagnética de 8 kW e 1200 kHz a $1600\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A temperatura foi controlada pelo pirômetro modelo MINOLTA/LAND - CYCLOPS 52. [47], [61], [64], [94], [95]. Na Figura 4.3, são mostrados os detalhes do processo MS utilizado no trabalho.

Figura 4.3 - Processo MS utilizado no trabalho.



Fonte: autor da dissertação.

Os experimentos foram realizados com a finalidade de se obter os melhores rendimentos de produção e avaliar as propriedades microestruturais para um melhor desempenho das propriedades magnéticas das ligas magnéticas à base de Pr-Fe-B processadas por MS. Em seguida as amostras foram caracterizadas por DRX para avaliar as propriedades microestruturais e MAV para

as propriedades magnéticas. Os critérios utilizados para a escolha dos parâmetros do processo MS foram divididos em quatro grupos:

- a) grupo I - uma característica importante das ligas à base de (Nd, Pr)-Fe-B obtidas por MS é que as propriedades magnéticas do material podem ser melhoradas por um TT apropriado. As ligas processadas por MS com taxa de resfriamento elevada (velocidade da superfície da roda elevada), exibem condições para a melhora das suas propriedades magnéticas através de TT, que durante a qual ocorre a recristalização de fases amorfas da microestrutura [47], [58], [69], [74]. A fim de obterem-se microestruturas com fases amorfas, utilizaram-se parâmetros limites do equipamento MS, como a velocidade máxima permitida da superfície da roda do equipamento em 30 m s^{-1} e pressão de vazamento máxima da amostra em 50,7 kPa para as ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,1}$, $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Zr}_{0,1}$ e $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Dy}_{0,3}$;
- b) grupo II - trabalhos realizados pelo processo MS com velocidades da superfície da roda do equipamento entre 15 m s^{-1} e 25 m s^{-1} apresentam valores elevados das propriedades magnéticas para ligas processadas à base de (Nd, Pr)-Fe-B com composição química próxima à estequiométrica (11,76% at. de TR) e predominância da fase Φ na microestrutura. Isso ocorre devido a uma taxa de resfriamento ideal que possibilita a obtenção de uma microestrutura majoritariamente cristalina com tamanho de grão ideal, próximo ao tamanho de domínio único [47], [48], [58], [61], [63], [73], [95]. Portanto, foram utilizados valores de velocidade da roda em 15 m s^{-1} e 20 m s^{-1} e pressão de vazamento em 25,7 kPa e 50,3 kPa para a liga base $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ com a finalidade de obterem-se parâmetros ideais do processo MS para a obtenção das ligas magnéticas.
- c) grupo III - após atingir os parâmetros ideais para o processo MS, ou seja, propriedades microestruturais e magnéticas aceitáveis da liga obtida e um rendimento adequado, aplicou-se os mesmos às ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,1}$, $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Zr}_{0,1}$ e $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Dy}_{0,3}$ com a finalidade de melhorar ainda mais o rendimento na produção das ligas pelo processo MS, desta vez com a massa das amostras aumentada;
- d) grupo IV - em alguns trabalhos adota-se a adição extra de Pr em até 5% em massa na liga a ser preparada por fusão em forno a arco para ser utilizada

posteriormente no processo MS a fim de evitar perdas desse elemento por evaporação e conseqüentemente decréscimo das propriedades magnéticas [46], [71]. Portanto para avaliar isto, foram adicionados 10%, 5% e 2,5% em massa de Pr à liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ processadas por MS utilizando os parâmetros ideais obtidos do processo.

As ligas magnéticas à base de TR-Fe-B com 14% at. de TR, produzidas por MS, podem apresentar em sua microestrutura as fases Φ , Fe- α e rica em TR combinadas às fases amorfas [47], [48], [69] além de grãos com tamanho irregular [63]. Eventualmente estas ligas obtidas por MS são submetidas à TT a fim de melhorar suas propriedades magnéticas através da distribuição adequada das fases presentes [47], [58], [74], [94], [96], [97]. Portanto, uma amostra produzida por MS com os parâmetros ideais do processo foi submetidas à TT de 1h, 2,5h e 5h com taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e patamar de $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.2 Processo HD

A preparação das ligas para a obtenção dos ímãs sinterizados foi realizada no Laboratório de Materiais Magnéticos, Divisão de Caracterização de Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais CECTM-IPEN. O trabalho experimental realizado será exposto a seguir.

Após o processo MS, realizou-se o processo HD conforme [27], [45]. A liga que apresentou a maior μH_c foi pesada com 10 g, envolvida em uma malha de aço inoxidável, armazenada em um cadinho de aço inoxidável 316L com diâmetro interno de 15 mm e inserido em um vaso de hidrogenação acoplado a uma bomba de vácuo mecânica, válvula para manobra, cilindro de gás hidrogênio e um medidor tipo Pirani. Inicialmente o sistema foi evacuado a 5,5 Pa seguido de duas purgas com H_2 e após isso, foi Introduzido H_2 a 0,2 MPa. Finalmente a temperatura do sistema foi elevada a $200\text{ }^\circ\text{C}$ até a queda da pressão do sistema.

4.2.3 Moagem

O pó resultante do processo HD foi transferido para um pote de moagem de aço inoxidável contendo esferas do mesmo material. A proporção utilizada das esferas em relação à massa da amostra foi de 10:1. A moagem foi feita em meio líquido com 20 ml de ciclohexano para evitar oxidação e aglomeração (soldagem)

do material. Utilizou-se um moinho planetário de alta energia Fritsch - Pulverisette 6. Foram adotados parâmetros de moagem utilizados em [27], [45]. Na Tabela 4.6, são mostrados os parâmetros da moagem do material de partida padrão para o processamento dos ímãs sinterizados.

Tabela 4.6 - Parâmetros de moagem da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{61}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ processada por MS com 15 m s^{-1} e $25,3 \text{ kPa}$ para o processamento dos ímãs sinterizados.

	Tempo de moagem (min)	Rotações por minuto (rpm)
Ímã MS1	35	200
Ímã MS2	80	350
Ímã MS3	45	200

Fonte: autor da dissertação.

4.2.4 Secagem e transferência

Ao término da moagem, um dispositivo de secagem foi acoplado ao pote de moagem, e esse sistema foi conectado a uma bomba de vácuo (Edwards - modelo 5). A secagem foi realizada em vácuo de $5,5 \text{ Pa}$ por 20min com purgas alternadas de gás N_2 . Após a evaporação do ciclohexano, o pote de moagem foi conectado ao dispositivo de transferência de pós e transferido para um molde de borracha em atmosfera de N_2 como sugerido por [91].

4.2.5 Alinhamento de partículas e compactação

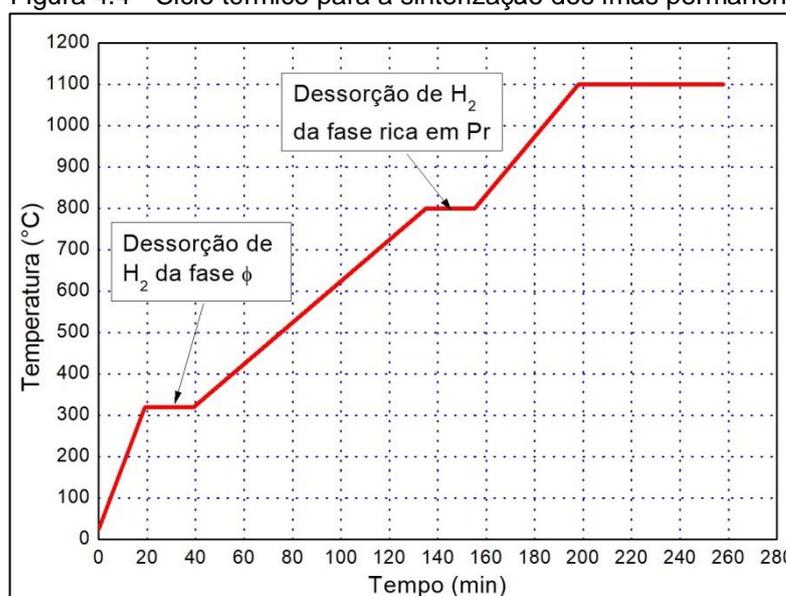
O molde de borracha contendo o pó em atmosfera de N_2 foi alinhado em um campo pulsado de 6 T por três vezes num magnetizador (LDJ modelo 450-20C) e submetido à prensagem isostática a 200 MPa . O alinhamento das partículas propicia uma orientação preferencial dos grãos, melhorando os valores das propriedades magnéticas dos ímãs [27], [45].

4.2.6 Sinterização

O compactado verde da liga produzida por MS foi transferido para um cadinho de aço inoxidável e inserido em uma retorta do mesmo material, a qual foi inserida ao forno e conectada a um sistema de vácuo constituído por uma bomba mecânica acoplada a uma bomba difusora (Edwards modelo SB63) [27], [45]. Todo o processo de sinterização ocorreu em vácuo a $7,5 \text{ mPa}$. Inicialmente com uma taxa média de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $320 \text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo isotermicamente por 20min para dessorção do gás H_2 da fase Φ do processo HD e taxa constante de 5

$^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 800°C , permanecendo isotermicamente por 20min para dessorção do gás H_2 da fase rica em Pr do processo HD. Em seguida com uma taxa constante de $7^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 1100°C , permanecendo isotermicamente por 60min seguido de resfriamento lento por 60min dentro do forno até 500°C e fora do forno por ventilação forçada dentro da retorta. O tempo total do processo foi de 4h30min. Na Figura 4.4, é mostrado o ciclo térmico para a sinterização dos ímãs permanentes contento as temperaturas de dessorção de H_2 do processo HD. Após a sinterização, os ímãs foram submetidos a acabamento superficial com lixa em politriz e submetidos a um campo pulsado de 6 T por três vezes.

Figura 4.4 - Ciclo térmico para a sinterização dos ímãs permanentes.



Fonte: autor da dissertação.

4.3 Caracterização das ligas MS e ímãs permanentes

As ligas obtidas por MS e os ímãs sinterizados foram caracterizados em relação a sua microestrutura e as propriedades magnéticas. A densidade dos ímãs também foi medida. Os equipamentos utilizados e os métodos empregados nas caracterizações são apresentados a seguir.

4.3.1 Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural das ligas magnéticas obtidas por MS foi realizada por DRX e MEV e dos ímãs sinterizados por MEV. As análises de DRX e refinamento de Rietveld GSAS (*General Structure Analysis System*) foram

realizados nas instalações do laboratório Cristalmat do Grupo de Cristalografia Aplicada à Ciência dos Materiais CECTM-IPEN e as imagens de MEV obtidas foram realizadas no CECTM-IPEN. O trabalho experimental realizado com estas técnicas será exposto a seguir.

4.3.1.1 Difração de raios X

O método de DRX é utilizado para caracterizar a estrutura cristalina dos materiais. Este método fornece informações elementares sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, tais como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais. Em materiais multifásicos e policristalinos, é possível também identificar os componentes e quantificar a concentração de cada fase em um material [47].

Para a análise qualitativa por DRX das ligas produzidas por MS, utilizou-se difratômetro de raios X RIGAKU modelo ULTIMA-IV com radiação de $\text{CuK}\alpha$ (comprimento de onda $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$) na faixa entre $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ e taxa de varredura de $0,08^\circ \text{ min}^{-1}$. As amostras das ligas MS na forma de fitas e flocos com $30 \mu\text{m}$ de espessura, 5 mm de largura e comprimento máximo de 25 mm em média foram trituradas diretamente por almofariz e pistilo e peneiradas em peneira com abertura de 325 Mesh. Os difratogramas foram analisados pelo programa *Search-Match1 (Crystallographica Search-Match Version 2, 1, 1, 1 - Copyright © 1996-2004, Oxford Cryosystems)* para o tratamento dos dados de identificação das fases presentes nas ligas obtidas por MS através da comparação com padrões de difração do banco de dados ICDD-PDF2 [98].

4.3.1.2 Método de Rietveld

O método de Rietveld é um método de refinamento de estruturas cristalinas baseado em dados de difração de nêutrons ou raios X obtidos de amostras policristalinas, no qual se ajusta um padrão de difração representado por expressões analíticas a um padrão medido pelo método de mínimos quadrados. Uma importante vantagem do método é que a obtenção de um padrão de difração por modelos matemáticos elimina a necessidade de preparação de amostras padrão para a comparação das intensidades dos picos. A introdução de modelos matemáticos permite também a correção de efeitos de aberrações sistemáticas,

provenientes da estrutura da amostra e da geometria do difratômetro de raios X [99]. Através deste refinamento é possível extrair informações sobre análise quantitativa de fases, ajuste de parâmetro de rede, estudos estruturais e características físicas tais como: determinação do TMC, micro deformações, distribuição de cátions, incorporação de átomos e formação de vacâncias, posições atômicas e fatores de ocupação atômica. Para isso são necessários dados de difração obtidos por um processo de varredura passo a passo, com incremento ($\Delta 2\theta$) e comprimento de onda (λ) constantes [47], [100].

O índice de qualidade R_{wp} (*weighted profile R-factor*), analisa a convergência do refinamento, se está diminuindo, significa que o padrão calculado está se aproximando do experimental. Assim, no final do refinamento é provável que ele não esteja mais variando, o que significa que um mínimo foi atingido. O índice de qualidade R_{exp} (Fator R esperado) é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} . A relação entre o R_{wp} e R_{exp} resulta no fator chi ou *goodness of fit* e é aceitável entre 1,0 e 1,5 ao final do refinamento, significando que nada mais pode ser melhorado, pois o R_{wp} já atingiu o limite que se pode esperar para os dados experimentais. Ambos os índices de qualidade estão relacionados ao perfil do difratograma. [47], [101].

Na obtenção dos dados devem-se tomar certos cuidados para garantir a qualidade do difratograma analisado:

- a) o passo deve ser cinco vezes menor a largura a meia altura do pico mais estreito do difratograma;
- b) a medida de cada passo deve durar o suficiente para que a intensidade do pico maior exceda 20.000 contagens;
- c) o número de picos de intensidade bem definida deve ser compatível com o número de parâmetros a serem ajustados;
- d) devem-se utilizar preferencialmente as radiações monocromatizadas, ou seja, eliminar a contribuição de $\lambda\alpha_2$;
- e) no caso de superposições, devem-se utilizar fendas mais estreitas para uma melhor definição dos picos.

Existem vários programas desenvolvidos para o ajuste do método Rietveld e os mais conhecidos são; DBWS, GSAS e FULLPROF. Estes programas têm a mesma origem, o código do programa que Hugo Rietveld pôs a disposição da comunidade científica em 1966, quando apresentou o método [47], [101].

Neste trabalho, o método de Rietveld GSAS foi utilizado exclusivamente para a confirmação dos parâmetros de rede, TMC e a quantidade de cada fase presente nas ligas obtidas por MS através dos difratogramas obtidos do item 4.3.1.1. Os índices de qualidade χ^2 e Rwp também foram analisados.

4.3.1.3 Caracterização microestrutural por MEV

Utilizaram-se técnicas convencionais de corte, embutimento, lixamento, polimento e ataque químico para a caracterização metalográfica de materiais de acordo com trabalhos anteriores [27], [45]. As imagens foram obtidas por MEV, modelo Hitachi TM-3000 com tensão de aceleração de 15 keV, elétrons retro espalhados e aumento de 5000X. Infelizmente não foi possível realizar a caracterização das fases presentes nos ímãs devido à indisponibilidade técnica do EDS, no entanto, foram realizadas comparações a trabalhos realizados [27], [45], [47], [54], [55], [102]. Os ímãs permanentes sinterizados foram desmagnetizados por aquecimento a 300 °C, cortados transversalmente com serra de disco diamantada e embutidos em molde com baquelite. Após o embutimento, as amostras foram lixadas em posições alternadas, utilizando lixas # 350, 400, 600 e 1200 e posteriormente polidas em tecido com pasta de diamante de 6, 1 e 0,25 μm , esta última combinada com sílica de 0,06 μm em suspensão até a obtenção de uma superfície espelhada e livre de riscos. O controle do acabamento superficial das amostras foi realizado com microscópio ótico com aumento de 500X. Para revelar contornos de grão, realizou-se o ataque químico nas superfícies das amostras com solução de água régia diluída em água deionizada (água deionizada + ácido clorídrico + ácido nítrico na proporção de 1:2:1 em volume, respectivamente). Na Figura 4.5, são mostradas as amostras dos ímãs sinterizados embutidas em baquelite, lixadas e polidas.

Figura 4.5 - Amostras dos ímãs sinterizados embutidas em baquelite, lixadas e polidas.



Fonte: autor da dissertação.

4.3.2 Caracterização magnética

Neste trabalho foram utilizadas técnicas de magnetometria a temperatura ambiente por MAV para obter os ciclos de histerese completo das ligas obtidas por MS e permeâmetro para obter as curvas de desmagnetização do segundo quadrante do ciclo de histerese dos ímãs sinterizados. As análises de MAV foram realizadas no Laboratório de Materiais Magnéticos do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do Instituto de Física da Universidade de São Paulo - LMM-DFMT-IFUSP e as análises por permeâmetro foram realizadas no Laboratório de Materiais Magnéticos, Divisão de Caracterização de Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais CECTM-IPEN. O trabalho experimental realizado com estas técnicas será exposto a seguir.

4.3.2.1 Caracterização por MAV

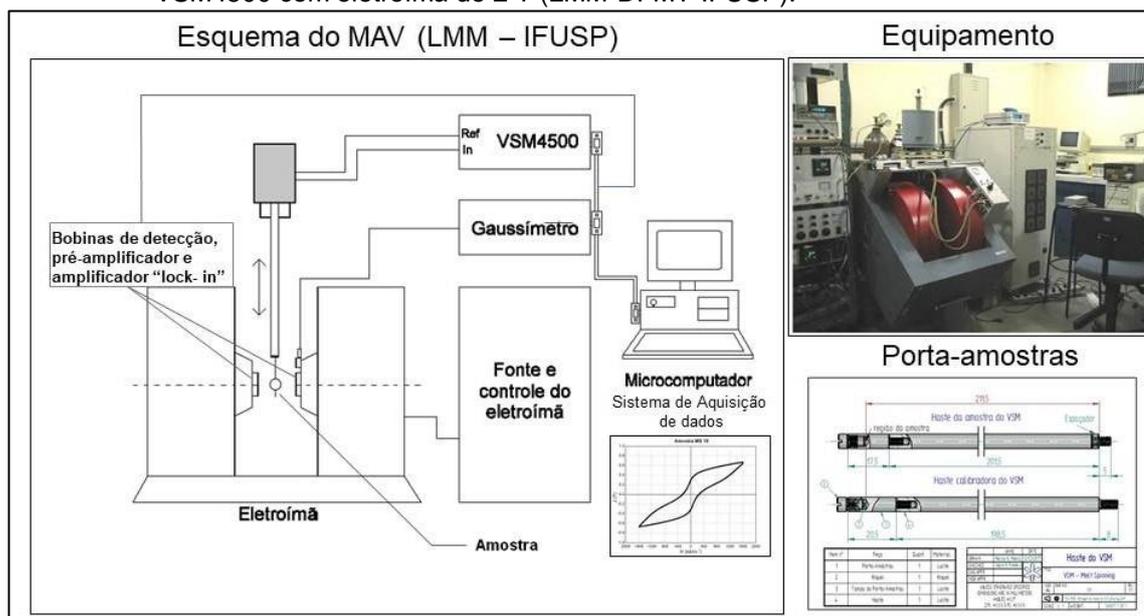
O MAV é um instrumento utilizado para medir o momento magnético e levantar curvas de histerese dos materiais. Neste sistema a amostra é colocada na extremidade de uma haste rígida não magnética, a qual é imposta, por um atuador mecânico, um movimento vibracional longitudinal e imersa em um campo magnético uniformemente variável aplicado longitudinal ou transversalmente à direção de vibração desde zero até à saturação do material. Eletroímãs de grande porte são utilizados para a produção deste campo que, normalmente, deve atingir 2 T [22], [61]. Bobinas de detecção são colocadas próximas à amostra de tal maneira que seja captado qualquer campo produzido por ela. Este campo induzido se manifesta como uma tensão alternada nos terminais das bobinas proporcional à magnetização da amostra, de acordo com a relação:

$$\mathcal{E} = mGA\omega \cdot \cos\omega t \quad (4.1)$$

sendo: \mathcal{E} a força eletromotriz na forma tensão alternada em volts gerada pela amostra na bobina de detecção, m o momento magnético da amostra, G em função da geometria das bobinas de detecção, A amplitude e ω ($2\pi f$) a frequência angular da amostra em vibração longitudinal e t o tempo. A amostra é fixada a uma haste com porta-amostras em uma extremidade. A outra extremidade da haste é fixada a uma membrana de alto-falante ou a um motor com um sistema de polias ou engrenagens. O sistema é calibrado com uma pequena agulha de

níquel, a qual possui um m bem conhecido [61]. A vantagem do MAV é a possibilidade de caracterizar amostras com dimensões reduzidas (20 a 80 mg) e a maior desvantagem é o custo elevado do equipamento devido às dimensões do eletroímã e da sua fonte de tensão variável [22]. Na Figura 4.6, são mostrados esquematicamente os detalhes do aparato do MAV utilizado na magnetometria das ligas obtidas por MS.

Figura 4.6 - Detalhes do equipamento MAV EG&G PAR (*Princeton Applied Research*) modelo VSM4500 com eletroímã de 2 T (LMM-DFMT-IFUSP).



Fonte: autor da dissertação.

O equipamento é composto por:

- eletroímã de núcleo ferromagnético, fabricado pela *Walker Scientific* com campo magnético até 2 T;
- MAV, fabricado por EG&G PAR (*Princeton Applied Research*), modelo VSM4500. O MAV está ligado com uma placa de aquisição IEEE-488 (GPIB) que fornece leituras do momento magnético na altura da amostra;
- fonte de tensão do eletroímã, acoplada a controles de aplicação de campo (instalado no console do MAV);
- gaussímetro por efeito Hall, que fornece o valor do campo magnético aplicado [61].

As ligas magnéticas produzidas por MS foram caracterizadas por MAV na temperatura ambiente através do ciclo de histerese completo ($H \times J$) e formato das curvas. As amostras das ligas magnéticas obtidas por MS na forma de fitas e flocos foram trituradas diretamente em almofariz e pistilo, sem peneiramento, até um tamanho de partícula de aproximadamente $120 \mu\text{m}$, pesadas, compactadas em fita Teflon e posicionadas no porta-amostras fixado na extremidade da vareta do VSM, ambos fabricados em Acrílico. A massa das amostras variou de 31,5 a 62 mg. Na Figura 4.7, é mostrada a preparação das amostras para a caracterização no MAV.

Figura 4.7 - Preparação das amostras para a caracterização no MAV.



Fonte: autor da dissertação.

O campo magnético máximo aplicado na amostra foi de 20 kOe (2 T). A taxa de desmagnetização e magnetização do ciclo de histerese foi de 2 kOe min^{-1} (200 mT min^{-1}) e 800 pontos coletados em um tempo total de 40min. A calibração do campo magnético e alinhamento da amostra foram executados através de uma agulha de níquel, com massa de $32,38 \text{ mg}$ e $m = 1,761 \text{ emu}$, fixada na mesma posição da amostra ensaiada. A margem de erro do equipamento é de até 2%. A ρ_i das ligas brutas de fusão utilizadas no processo MS é apresentada na Tabela 4.7. Os dados da caracterização magnética por MAV foram obtidos em unidades magnéticas do sistema C.G.S. e convertidos para o sistema S.I. de acordo com a Tabela 3.1, sendo:

$$H = 1 \text{ kOe (C.G.S)} \cdot 79,6 = \text{kA m}^{-1} \text{ (SI)};$$

$$m = \text{emu (C.G.S)};$$

$$\sigma = \text{emu g}^{-1} \text{ (C.G.S)}, \text{ onde g é a massa da amostra em g};$$

$$M = \sigma \rho_t = \text{emu cm}^{-3} \text{ (C.G.S)};$$

$$J = 4\pi M (\text{emu cm}^{-3}) 10^{-4} = 1 \text{ T (SI)} [23].$$

Tabela 4.7 - Densidade teórica (ρ_t) das ligas brutas de fusão utilizadas no processo MS.

Liga bruta de fusão (% at.)	Liga bruta de fusão (% em massa)	ρ_t (g cm ⁻³)
Pr ₁₄ Fe _{bal} Co ₁₆ B ₆ Nb _{0,1}	Pr _{30,08} Fe _{54,41} Co _{14,38} B _{0,99} Nb _{0,14}	7,6363
Pr ₁₄ Fe _{bal} Co ₁₆ B ₆ Nb _{0,1} Al _{0,1}	Pr _{30,09} Fe _{54,36} Co _{14,38} B _{0,99} Nb _{0,14} Al _{0,04}	7,6340
Pr ₁₄ Fe _{bal} Co ₁₆ B ₆ Zr _{0,1}	Pr _{30,08} Fe _{54,41} Co _{14,38} B _{0,99} Zr _{0,14}	7,6335
Pr ₁₄ Fe _{bal} Co ₁₆ B ₆ Nb _{0,1} Dy _{0,3}	Pr _{29,93} Fe _{53,9} Co _{14,31} B _{0,98} Nb _{0,14} Dy _{0,74}	7,6426

Fonte: autor da dissertação.

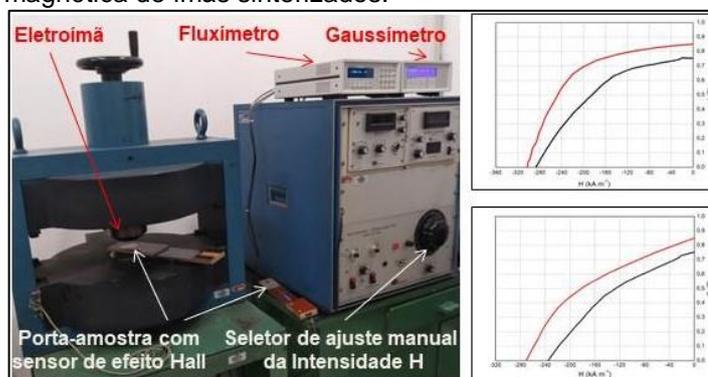
Normalmente é muito difícil atingir a M_s em ligas magnéticas à base de Pr-Fe-B obtidas por MS, pois o alinhamento total requer um campo aplicado superior ao H_A destas ligas que é de aproximadamente 7,3 T [58].

4.3.2.2 Caracterização por permeâmetro

As propriedades magnéticas de ímãs permanentes também podem ser medidas em um equipamento denominado permeâmetro ou histeresímetro. Este equipamento também utiliza um eletroímã para magnetizar e desmagnetizar a amostra e pode ou não ser controlado por computador e não há necessidade de se fazer correções para o fator de desmagnetização, pois a amostra é medida em um circuito magnético fechado. A medida da indução é feita com um solenoide e um integrador eletrônico, enquanto que o campo magnetizante/desmagnetizante é medido com uma ponta Hall. É necessário conhecer a área da amostra apenas. Eletroímãs com dimensões relativamente reduzidas também são utilizados nestes equipamentos. É possível medir diretamente tanto a B como M, de acordo com a conveniência do operador. Existe, contudo, um limite mínimo para o tamanho das amostras a serem ensaiadas no equipamento. Materiais com alta μH_c não são magnetizados pelo campo do próprio eletroímã e sim, externamente, por meio de um pulso por descarga capacitiva. Neste caso, o equipamento fornece a curva de desmagnetização no segundo quadrante [22]. Na Figura 4.8, são mostrados os

detalhes do permeâmetro LDJ modelo BH-5000 utilizado na caracterização magnética de ímãs sinterizados.

Figura 4.8 - Permeâmetro LDJ modelo BH-5000 utilizado na caracterização magnética de ímãs sinterizados.



Fonte: autor da dissertação.

O campo magnetizante, para um material magneticamente duro, deve ter uma intensidade três vezes maior que a H_c do material. O eletroímã de um permeâmetro atinge, para uma área de polo bem reduzida, no máximo 2 T, o que é obviamente insuficiente para magnetizar um material de alta H_c , utilizando-se para tanto a magnetização externa (capacitiva). Estes equipamentos são práticos, relativamente baratos em relação ao MAV e com boa confiabilidade. O permeâmetro mede amostras mais representativas que o magnetômetro de amostra vibrante (de 5 até 20 gramas de material) [22]. Medidas com variação de temperatura também podem ser realizadas no MAV e no permeâmetro [22], [61].

As propriedades magnéticas dos ímãs permanentes sinterizados produzidos a partir das ligas magnéticas obtidas por MS foram avaliadas pelo permeâmetro LDJ modelo BH-5000 à temperatura ambiente através da curva intrínseca do segundo quadrante do ciclo de histerese ($H \times J$) e o seu formato. Os ímãs cilíndricos foram magnetizados (saturados) com campo magnético pulsado de 6 T e em seguida posicionados na cavidade do porta-amostras e fixados axialmente às partes polares do eletroímã. As medidas foram realizadas em circuito fechado com campo magnético aplicado manualmente até o valor da iH_c .

4.3.3 Densidade dos ímãs sinterizados

Para a determinação da densidade real (ρ) dos ímãs sinterizados utilizou-se o método de Arquimedes. A balança utilizada foi uma Shimadzu modelo AX200

com sensibilidade de 0,0001 g. Por este método mediu-se a massa da amostra seca (m_s), úmida (m_u) e imersa (m_i) em água deionizada, a qual se atribui o valor de ρ em 1 g cm^{-3} na temperatura ambiente, calculando-se a densidade pela equação:

$$\rho = \left(\frac{m_s}{m_u - m_i} \right) \rho_{\text{água}} \quad (4.2)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Obtenção das ligas por MS

Com a finalidade de obterem-se microestruturas com fases amorfas, utilizaram-se parâmetros limites do equipamento MS, como a velocidade máxima da superfície da roda do equipamento em 30 m s^{-1} e pressão de vazamento da amostra máxima em 50,7 kPa para as amostras do grupo I. Foi avaliado também o rendimento na produção das amostras processadas. Na Tabela 5.1, é mostrado o rendimento das amostras MS 03, MS 04, MS 05 e MS 06 do grupo I processadas por MS com velocidade da superfície roda em 30 m s^{-1} e pressão de vazamento da amostra em 50,7 kPa. Pelos resultados obtidos observou-se que nestas condições de processamento, o rendimento dos produtos MS foi baixo. Provavelmente isso ocorreu devido à combinação da velocidade da superfície da roda com a pressão de vazamento da amostra elevadas, o que provocou micro explosões, resultando em produtos na forma de pequenos pedaços heterogêneos após o vazamento da amostra fundida. A pressão de vazamento elevada da amostra no processo MS pode produzir ligas magnéticas na forma de pós [94].

Tabela 5.1 – Rendimento das amostras do grupo I processadas por MS com velocidade da superfície da roda em 30 m s^{-1} e pressão de vazamento da amostra em 50,7 kPa.

GRUPO I

Amostra	(%at.)	Carga (g)	Produto (g)	Rendimento (%)
MS 03	$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	4,89	1,52	31
MS 04	$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,1}$	5,00	1,42	28
MS 05	$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Dy}_{0,3}$	5,63	1,64	29
MS 06	$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Zr}_{0,1}$	5,43	1,83	34

Fonte: autor da dissertação.

Em função dos baixos rendimentos obtidos com a utilização da velocidade da superfície da roda e pressão de vazamento da amostra máximas para as amostras do grupo I, foram utilizados valores de velocidade da roda em 15 m s^{-1} e 20 m s^{-1} e pressão de vazamento em 25,7 kPa e 50,3 kPa para a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ com a finalidade de obterem-se parâmetros ideais do

processo MS para a obtenção das ligas magnéticas. Foi avaliado também o rendimento na produção das amostras processadas. Na Tabela 5.2, são apresentados os valores de rendimento das amostras MS 08, MS 09, MS 10 e MS 11 do grupo II processadas por MS com velocidades da superfície da roda em 15 m s^{-1} e 20 m s^{-1} e pressão de vazamento em 25,3 kPa e 50,7 kPa da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$. Observou-se rendimento de 92% para a amostra MS 10 obtida com velocidade da superfície da roda do equipamento em 15 m s^{-1} e pressão de vazamento em 25,3 kPa, demonstrando uma boa relação entre a velocidade da roda e pressão de vazamento.

Tabela 5.2 - Rendimento das ligas do grupo II ($\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$) produzidas pelo processo MS com variação da velocidade da superfície da roda e pressão de vazamento.

GRUPO II

Amostra	Carga (g)	Velocidade da roda (m s^{-1})	Pressão de vazamento (kPa)	Produto (g)	Rendimento (%)
MS 09	7,63	20	25,3	3,42	45
MS 08	6,56	20	50,7	2,23	34
MS 10	7,69	15	25,3	7,05	92
MS 11	7,39	15	50,7	5,87	79

Fonte: autor da dissertação.

Devido ao maior rendimento da amostra MS 10 do grupo II processada por MS, foram fixados os parâmetros do processo MS com velocidade da superfície da roda do equipamento em 15 m s^{-1} e pressão de vazamento da amostra em 25,3 kPa para as amostras MS 20, MS 21, MS 22 e MS 23 do grupo III, desta vez com a massa das cargas um pouco maior em relação às cargas do grupo II. Na Tabela 5.3, são mostrados os valores de rendimento das ligas do grupo III. Os resultados mostraram que o rendimento foi bom e que há reprodutibilidade quando os parâmetros do processamento são fixados, independentemente dos elementos de liga presentes. A massa das cargas não influenciou significativamente no rendimento das ligas.

Tabela 5.3 – Rendimento das ligas do grupo III produzidas pelo processo MS com velocidade da superfície da roda em 15 m s^{-1} e pressão de vazamento da amostra em 25,3 kPa.

GRUPO III

Amostra	(%at.)	Carga (g)	Produto (g)	Rendimento (%)
MS 23	$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	8,94	6,73	75
MS 20	$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Al}_{0,1}$	8,56	6,33	74
MS 21	$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Zr}_{0,1}$	8,31	6,80	81
MS 22	$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Dy}_{0,3}$	8,25	6,67	81

Fonte: autor da dissertação.

Para as amostras MS 12, MS 13 e MS 14 do grupo IV processadas por MS a partir da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ bruta de fusão com adição extra de Pr, foram adotados os mesmos do grupo III. Na Tabela 5.4, são apresentados os valores do rendimento das amostras do grupo IV. Os resultados mostraram que o rendimento foi bom e que há reprodutibilidade quando os parâmetros do processamento são fixados, independentemente da composição química da liga processada. As ligas apresentaram rendimento similar ao grupo III.

Tabela 5.4 - Rendimento da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ com e sem adição extra de Pr processadas por MS com velocidade da superfície da roda em 15 m s^{-1} e pressão de vazamento da amostra em 25,3 kPa.

GRUPO IV

Amostra	Adição de Pr (% em massa)	Carga (g)	Produto (g)	Rendimento (%)
MS 12	10	5,15	4,21	82
MS 13	5	5,08	3,81	75
MS 14	2,5	5,03	4,16	83
MS 10	0	7,69	7,05	92

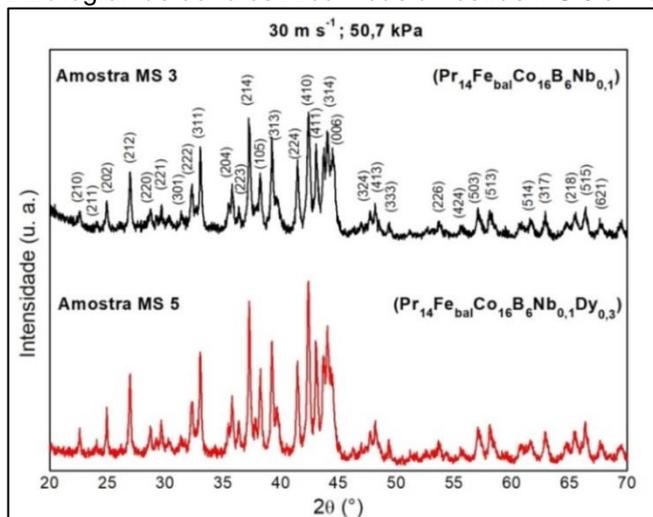
Fonte: autor da dissertação.

5.1.1 Caracterização microestrutural das ligas MS por DRX

Na Figura 5.1, são mostrados os difratogramas de raios X das amostras MS 3 e MS 5 do grupo I obtidas por MS. Pelos resultados obtidos e de acordo com a análise prévia utilizando o programa *SearchMatch1*, observou-se difratogramas da fase Φ com uma aproximação excelente à ficha PDF n° 77-2205 ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) com perfis característicos de materiais magnéticos cristalinos obtidos diretamente do processo MS. A presença da fase Fe- α é deletéria à coercividade em materiais magnéticos à base de TR-Fe-B com composição química acima da

estequiométrica ($\text{Pr}_{11,76}\text{Fe}_{82,36}\text{B}_{5,88}$) devido à nucleação de domínios reversos. A formação da fase Fe- α ocorre devido à oxidação de TR durante o processamento das ligas magnéticas além da precipitação de Fe durante o processo de fundição da matéria-prima [33], [47], entretanto não foram observados picos desta fase, porém observou-se a presença majoritária da fase Φ em todas as amostras.

Figura 5.1 – Difratogramas de raios X com das amostras MS 3 e MS 5 do grupo I.



Fonte: autor da dissertação.

A partir dos difratogramas foram determinados, pelo método de refinamento de Rietveld GSAS o TMC, as porcentagens das fases Φ e Fe- α presentes e valores de parâmetro de rede das amostras. As amostras MS 3 e MS 5 foram escolhidas devido à quantidade disponível dos produtos e com a finalidade de comparar as propriedades das ligas com e sem Dy. Na Tabela 5.5, são apresentados os valores de TMC e a porcentagem das fases Φ e Fe- α presentes das amostras MS 3 e MS 5 do grupo I obtidos por refinamento de Rietveld. Na Figura 5.2, são mostrados os resultados do refinamento pelo método de Rietveld GSAS para a fase Φ das amostras MS 3 e MS 5 do grupo I e na Tabela 5.6, são apresentados os valores do refinamento e dos parâmetros de rede das fases Φ e Fe- α presentes. Pelos resultados obtidos, verificou-se difratogramas característicos da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{11,2}\text{Co}_{2,8}\text{B}$ (ficha CIF 44166-ICSD) [98] com valores coerentes de χ^2 e Rwp. A referência [46] corresponde a uma liga à base de Pr-Fe-B próxima à composição estequiométrica preparada por fusão e homogeneizada, a qual foi comparada aos valores de parâmetros de rede obtidos.

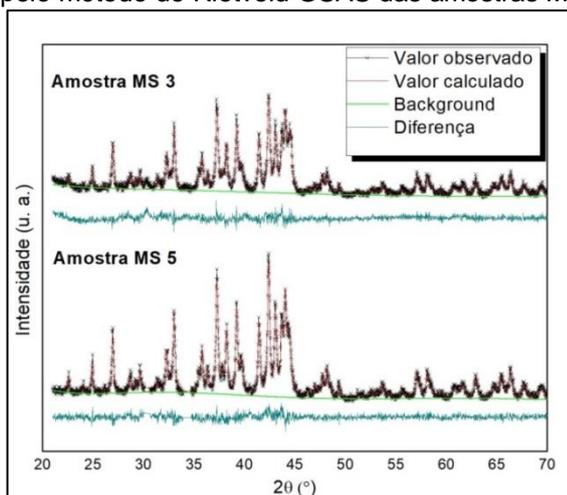
Apesar da não ocorrência dos picos característicos de DRX para a fase Fe- α em $2\theta = 44,93^\circ$ (110) e $65,49^\circ$ (200) [103], a quantidade desta fase foi determinada pelo método de refinamento de Rietveld GSAS. Assim como ocorre no processo SC com ligas magnéticas processadas sem homogeneização [56], o teor da fase Fe- α presente nas ligas processadas por MS foi baixo, isso pode indicar uma boa homogeneização da liga. A liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Dy}_{0,3}$ apresentou o menor teor da fase Fe- α . As amostras exibiram uma microestrutura nanocristalina constituída majoritariamente por grãos da fase Φ e um teor mínimo da fase Fe- α nas amostras. Obtiveram-se valores de TMC em 50 nm e 48 nm das amostras MS 3 e MS 5, respectivamente. Ligas magnéticas $(\text{Nd}_{100-x}\text{Dy}_x)_{18}\text{Fe}_{76}\text{B}_6$ ($x = 0; 10; 20$ e 30) % at. processadas por MS com velocidade da superfície da roda em 20 m s^{-1} exibem TMC em torno de 40 nm [75] e ligas magnéticas $\text{Pr}_x\text{Fe}_{77,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ ($x = 12; 12,5; 13; 13,5$ e 14) processadas por HDDR exibem TMC de 60 nm [53]. Em ligas magnéticas à base de Pr-Fe-B, o Co pode substituir o Fe e o Dy, o Pr na fase Φ . O Nb e o Zr precipitam na fase Φ abaixo de 1100°C . O Al pode dissolver parcialmente na fase Φ em 1100°C , deteriorando as propriedades intrínsecas [57]. A liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Dy}_{0,3}$ apresentou valores de parâmetros de rede a e c da fase Φ inferiores à liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, isso pode ter ocorrido devido à substituição do Pr pelo Dy, entretanto estes valores não apresentaram variações significativas em relação as referências [46], [98].

Tabela 5.5 - Valores de TMC e a quantidade das fases Φ e Fe- α presentes obtidos pelo método de refinamento de Rietveld GSAS das amostras MS 3 e MS 5 do grupo I.

Amostra	TMC (nm)	Fase Φ	Fe- α
	Rietveld GSAS	(% em massa)	(% em massa)
MS 3 $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	50	$94,7 \pm 0,2$	$5,3 \pm 0,2$
MS 5 $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Dy}_{0,3}$	48	$97,1 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,2$

Fonte: autor da dissertação.

Figura 5.2 - Valores do refinamento e dos parâmetros de rede das fases Φ e Fe- α presentes obtidos pelo método de Rietveld GSAS das amostras MS 3 e MS 5 do grupo I.



Fonte: autor da dissertação.

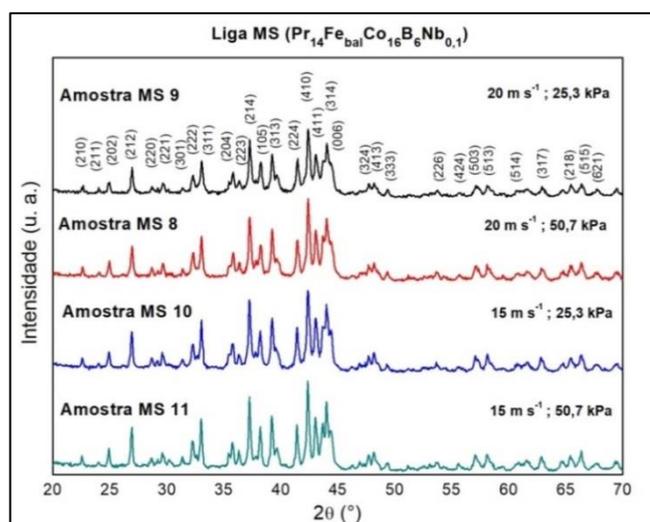
Tabela 5.6 - Valores do refinamento e dos parâmetros de rede das fases Φ e Fe- α presentes obtidos pelo método de Rietveld GSAS das amostras MS 3 e MS 5 do grupo I.

Amostra	chi ²	Rwp	Parâmetro de rede (nm)		
			Fase Φ		Fe- α
			a	c	a
MS 3 Pr ₁₄ Fe _{bal} Co ₁₆ B ₆ Nb _{0,1}	1,424	0,1134	0,87802 ± 0,00003	1,22078 ± 0,00007	0,28683 ± 0,00004
MS 5 Pr ₁₄ Fe _{bal} Co ₁₆ B ₆ Nb _{0,1} Dy _{0,3}	1,268	0,0929	0,87794 ± 0,00002	1,21982 ± 0,00005	0,28588 ± 0,00007
[46]	-	-	0,8803	1,2232	0,2867 [98]

Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 5.3, são mostrados os difratogramas de raios X da fase Φ das amostras MS 8, MS 9, MS 10 e MS 11 do grupo II obtidas por MS. Pelos resultados obtidos e de acordo com a análise prévia utilizando o programa *SearchMatch1*, observou-se difratogramas da fase Φ com uma aproximação excelente à ficha PDF n° 77-2205 (Pr₂Fe₁₄B) com perfis característicos de materiais cristalinos. Não ocorreu deslocamento dos picos de DRX devido à variação da velocidade da roda e da pressão de vazamento no processo MS. Observou-se a presença majoritária da fase Φ em todas as amostras e não foram observados picos da fase Fe- α .

Figura 5.3 – Difratogramas de raios X das amostras MS 8, MS 9, MS 10 e MS 11 do grupo II.



Fonte: autor da dissertação.

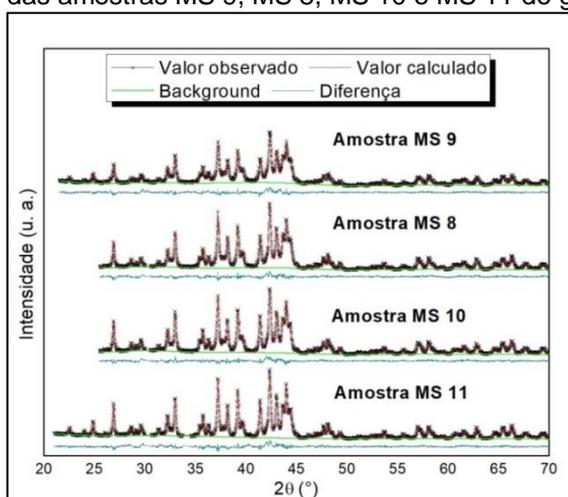
A partir dos difratogramas, foram determinados, pelo método de refinamento de Rietveld GSAS, o TMC, as porcentagens das fases Φ e Fe- α presentes e valores de parâmetro de rede das amostras. Na Tabela 5.7, são apresentados os valores de TMC e o teor das fases Φ e Fe- α presentes nas amostras MS 8, MS 9, MS 10 e MS 11 do grupo II obtidos por refinamento de Rietveld GSAS. Na Figura 5.4, são mostrados os resultados do refinamento pelo método de Rietveld GSAS da fase Φ das amostras MS 9, MS 8, MS 10 e MS 11 do grupo II e na Tabela 5.8, são apresentados os valores do refinamento e dos parâmetros de rede das fases Φ e Fe- α presentes. Pelos resultados obtidos verificou-se difratogramas característicos da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{11,2}\text{Co}_{2,8}\text{B}$ (ficha CIF 44166-ICSD) [98] com valores coerentes de χ^2 e Rwp. Verificou-se uma microestrutura nanocristalina constituída majoritariamente por grãos da fase Φ e um teor baixo da fase Fe- α em todas as amostras. Não ocorreram alterações significativas nos valores dos parâmetros de rede em relação à variação dos parâmetros do processo MS. O TMC foi maior com a da velocidade da roda menor, isso ocorreu devido à taxa de resfriamento menor. A pressão de vazamento maior da amostra também influenciou no aumento do TMC e no aumento da fase Fe- α , isso pode estar relacionado com a diminuição da temperatura do banho líquido da amostra. Os valores de parâmetro de rede da fase Φ não apresentaram variações significativas em relação as referências [46], [98].

Tabela 5.7 - Valores de TMC e a quantidade das fases Φ e Fe α presentes obtidos pelo método de refinamento de Rietveld GSAS das amostras MS 8, MS 9, MS 10 e MS 11 do grupo II.

Amostra	TMC (nm)	Fase Φ	Fe- α
	Rietveld GSAS	(% em massa)	(% em massa)
MS 9 20 m s ⁻¹ ; 25,3 kPa	40	99 ± 0,3	1 ± 0,7
MS 8 20 m s ⁻¹ ; 50,7 kPa	48	98,5 ± 0,5	1,5 ± 0,9
MS 10 15 m s ⁻¹ ; 25,3 kPa	54	99,9 ± 0,1	0,1 ± 0,1
MS 11 15 m s ⁻¹ ; 50,7 kPa	77	97,9 ± 0,1	2,1 ± 0,1

Fonte: autor da dissertação.

Figura 5.4 - Resultados do refinamento pelo método de Rietveld GSAS para a fase Φ das amostras MS 9, MS 8, MS 10 e MS 11 do grupo II.



Fonte: autor da dissertação.

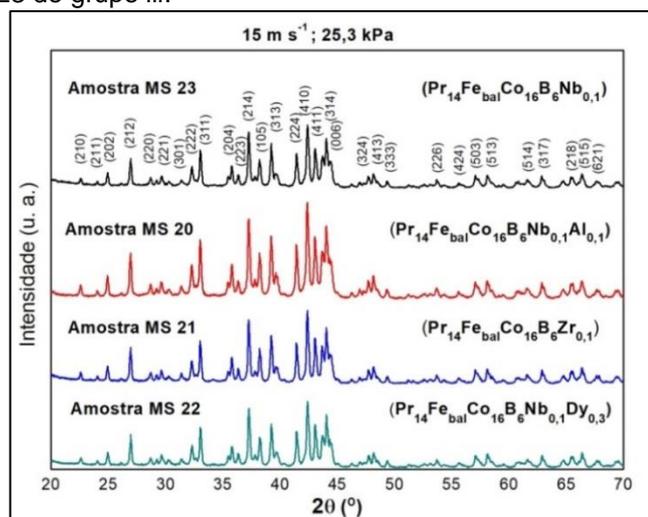
Tabela 5.8 - Valores do refinamento e dos parâmetros de rede das fases Φ e Fe- α presentes obtidos pelo método de Rietveld GSAS das amostras MS 9, MS 8, MS 10 e MS 11 do grupo II.

Amostra	chi ²	Rwp	Parâmetro de rede (nm)		
			Fase Φ		Fe- α
			a	c	a
MS 9 20 m s ⁻¹ ; 25,3 kPa	1,953	0,0650	0,87777 ± 0,00002	1,22019 ± 0,00005	0,28771 ± 0,00007
MS 8 20 m s ⁻¹ ; 50,7 kPa	1,921	0,0584	0,87800 ± 0,00002	1,22031 ± 0,00004	0,28588 ± 0,00007
MS 10 15 m s ⁻¹ ; 25,3 kPa	1,824	0,0578	0,87775 ± 0,00001	1,22098 ± 0,00003	0,28713 ± 0,00004
MS 11 15 m s ⁻¹ ; 50,7 kPa	2,443	0,0692	0,87804 ± 0,00001	1,22050 ± 0,00003	0,28583 ± 0,00006
[46]	-	-	0,8803	1,2232	0,2867 [98]

Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 5.5, são mostrados os difratogramas de raios X da fase Φ das amostras MS 20, MS 21, MS 22 e MS 23 do grupo III obtidas por MS. Pelos resultados obtidos e de acordo com a análise prévia utilizando o programa *SearchMatch1*, observou-se difratogramas da fase Φ com uma aproximação excelente à ficha PDF n° 77-2205 ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) com perfis característicos de materiais cristalinos e sem deslocamento dos picos de DRX. Observou-se majoritariamente a presença da fase Φ e não foram observados picos da fase Fe- α .

Figura 5.5 – Difratogramas de raios X da fase Φ das amostras MS 20, MS 21, MS 22 e MS 23 do grupo III.



Fonte: autor da dissertação.

A partir dos difratogramas foram determinados, pelo método de refinamento de Rietveld GSAS, o TMC, as porcentagens das fases Φ e Fe- α presentes e valores de parâmetro de rede das amostras. Na Tabela 5.9, são apresentados os valores de TMC e a quantidade das fases Φ e Fe- α presentes obtidos das amostras MS 20, MS 21, MS 22 e MS 23 do grupo III obtidos por refinamento de Rietveld GSAS. Na Figura 5.6, são mostrados os resultados do refinamento pelo método de Rietveld GSAS para a fase Φ das amostras MS 23, MS 20, MS 21 e MS 22 do grupo III e na Tabela 5.10, são apresentados os valores do refinamento e dos parâmetros de rede das fases Φ e Fe- α presentes. Pelos resultados obtidos verificou-se difratogramas característicos da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{11,2}\text{Co}_{2,8}\text{B}$ (ficha CIF 44166-ICSD - grupo espacial $P4_2/mnm$) [98] com valores coerentes de χ^2 e Rwp. Verificou-se majoritariamente uma

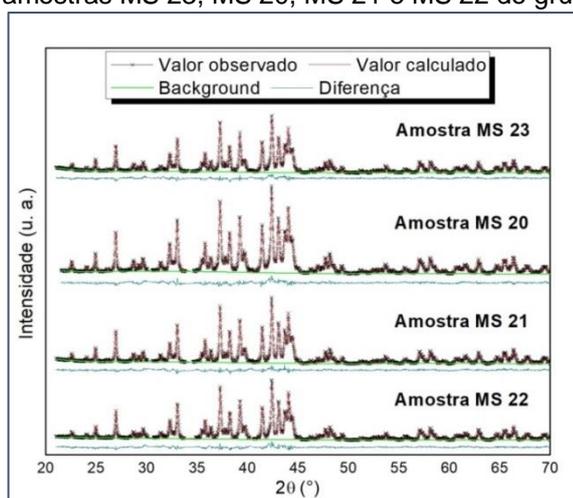
microestrutura nanocristalina da fase Φ em todas as amostras. O teor da fase Fe- α presente mostrou-se consideravelmente baixo após o processo MS, o que pode indicar uma homogeneização da liga. Os valores de parâmetro de rede da fase Φ não apresentaram variações significativas em relação às referências [46], [98].

Tabela 5.9 - Valores de TMC e a quantidade das fases Φ e Fe- α presentes obtidos pelo método de refinamento de Rietveld GSAS das amostras MS 20, MS 21, MS 22 e MS 23 do grupo III.

Amostra	TMC (nm)	Fase Φ	Fe α
	Rietveld GSAS	(% em massa)	(% em massa)
MS 23 (Pr ₁₄ Fe _{bal} Co ₁₆ B ₆ Nb _{0,1})	71	99,2 ± 0,1	0,7 ± 0,1
MS 20 (Pr ₁₄ Fe _{bal} Co ₁₆ B ₆ Nb _{0,1} Al _{0,1})	66	99,2 ± 0,2	0,8 ± 0,1
MS 21 (Pr ₁₄ Fe _{bal} Co ₁₆ B ₆ Zr _{0,1})	78	98,6 ± 0,1	1,4 ± 0,1
MS 22 (Pr ₁₄ Fe _{bal} Co ₁₆ B ₆ Nb _{0,1} Dy _{0,3})	71	100	-

Fonte: autor da dissertação.

Figura 5.6 - Gráfico do refinamento de Rietveld GSAS para a fase Φ das amostras MS 23, MS 20, MS 21 e MS 22 do grupo III.



Fonte: autor da dissertação.

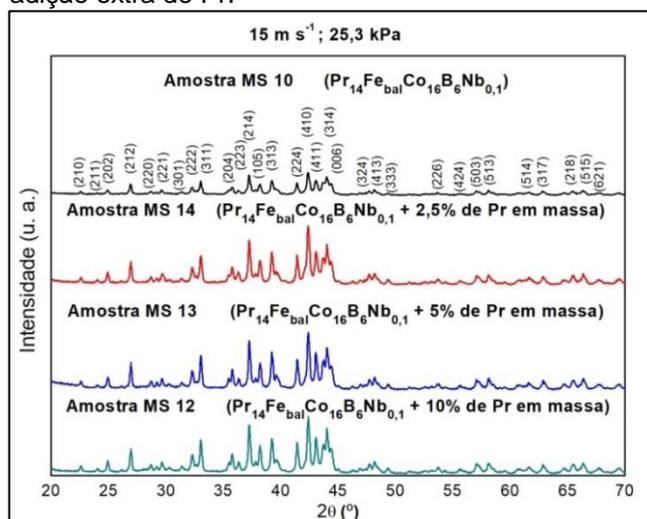
Tabela 5.10 - Valores do refinamento e dos parâmetros de rede das fases Φ e Fe- α presentes obtidos pelo método de Rietveld GSAS das amostras MS 23, MS 20, MS 21 e MS 22 do grupo III.

Amostra	chi ²	Rwp	Parâmetro de rede (nm)		
			Fase Φ		Fe- α
			a	c	a
MS 23 (Pr ₁₄ Fe _{bal} Co ₁₆ B ₆ Nb _{0,1})	2,211	0,0803	0,87785 ± 0,00001	1,22054 ± 0,00003	0,2867 ± 0,00013
MS 20 (Pr ₁₄ Fe _{bal} Co ₁₆ B ₆ Nb _{0,1} Al _{0,1})	2,396	0,0714	0,87803 ± 0,00001	1,21997 ± 0,00003	0,2860 ± 0,00018
MS 21 (Pr ₁₄ Fe _{bal} Co ₁₆ B ₆ Zr _{0,1})	2,028	0,0878	0,87785 ± 0,00001	1,21985 ± 0,00003	0,2869 ± 0,00012
MS 22 (Pr ₁₄ Fe _{bal} Co ₁₆ B ₆ Nb _{0,1} Dy _{0,3})	2,509	0,0873	0,87778 ± 0,00003	1,21990 ± 0,00004	-
[46]	-	-	0,8803	1,2232	0,2867 [98]

Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 5.7, são mostrados os difratogramas de raios X das amostras MS 10 do grupo I e MS 12, MS 13 e MS 14 do grupo IV obtidas por MS. Pelos resultados obtidos e de acordo com a análise prévia utilizando o programa *SearchMatch1*, observou-se difratogramas da fase Φ com uma aproximação excelente à ficha PDF n° 77-2205 (Pr₂Fe₁₄B) com perfis característicos de materiais cristalinos e sem deslocamento dos picos de DRX das amostras. Observou-se majoritariamente a presença da fase Φ e não foram observados picos da fase Fe- α .

Figura 5.7 - Difratogramas de raios X das amostras MS 10 do grupo I e MS 12, MS 13 e MS 14 do grupo IV produzidas a partir da liga Pr₁₄Fe_{bal}Co₁₆B₆Nb_{0,1} com adição extra de Pr.



Fonte: autor da dissertação.

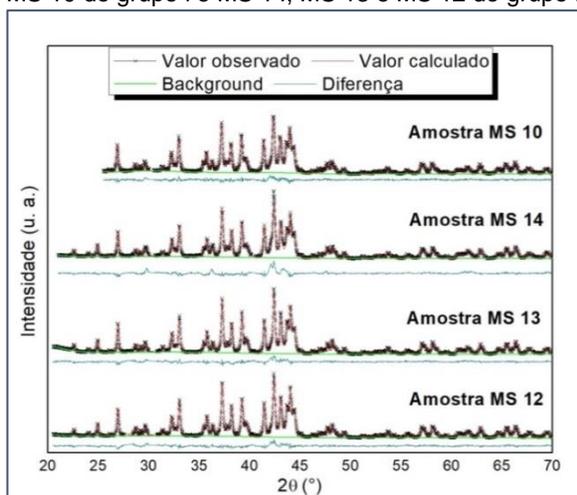
A partir dos difratogramas foram obtidos, pelo método de refinamento de Rietveld GSAS, os parâmetros de rede, o TMC e as porcentagens da fase Φ presente nas amostras. Na Tabela 5.11, são apresentados os valores de TMC e a quantidade das fases Φ e Fe- α presentes nas amostras MS 10 do grupo I e MS 12, MS 13 e MS 14 do grupo IV obtidos por refinamento de Rietveld GSAS. Na Figura 5.8, são mostrados os resultados do refinamento de Rietveld GSAS para a fase Φ das amostras MS 10 do grupo I e MS 14, MS 13 e MS 12 do grupo IV e na Tabela 5.12, são apresentados os valores do refinamento e dos parâmetros de rede das fases Φ e Fe- α presentes. Pelos resultados obtidos verificou-se difratogramas característicos da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{11,2}\text{Co}_{2,8}\text{B}$ (ficha CIF 44166-ICSD) [98] com valores coerentes de χ^2 e Rwp, porém a amostra MS 14 apresentou um valor de χ^2 inadequado para o modelo adotado. Verificou-se uma microestrutura nanocristalina constituída majoritariamente da fase Φ em todas as amostras com baixos teores da fase Fe- α , o que pode indicar uma homogeneização da liga. Observou-se alterações pouco significativas nos valores dos parâmetros de rede e TMC da fase Φ das ligas com adição extra de Pr. Os valores de parâmetro de rede da fase Φ não apresentaram variações significativas em relação às referências [46], [98].

Tabela 5.11 - Valores de TMC e a quantidade das fases Φ e Fe- α presentes obtidos pelo método de refinamento de Rietveld GSAS presentes nas amostras MS 10 do grupo I e MS 12, MS 13 e MS 14 do grupo IV.

Amostra	Adição de Pr (% em massa)	TMC Rietveld GSAS (nm)	Fase Φ (% em massa)	Fe-α (% em massa)
MS 10	0	54	99,9 \pm 0,1	0,1 \pm 0,1
MS 14	2,5	51	100	-
MS 13	5	62	99,7 \pm 0,2	0,3 \pm 0,1
MS 12	10	65	99,7 \pm 0,1	0,3 \pm 0,1

Fonte: autor da dissertação.

Figura 5.8 - Gráfico do refinamento de Rietveld GSAS para a fase Φ das amostras MS 10 do grupo I e MS 14, MS 13 e MS 12 do grupo IV.



Fonte: autor da dissertação.

Tabela 5.12 - Valores do refinamento e dos parâmetros de rede das fases Φ e Fe- α das amostras MS 10 do grupo I e MS 12, MS 13 e MS 14 do grupo IV obtidos pelo método de refinamento de Rietveld GSAS.

Amostra	Adição de Pr (% em massa)	chi ²	Rwp	Parâmetro de rede (nm)		
				Fase Φ		Fe- α
				a	c	a
MS 10	-	1,824	0,0578	0,87775 ± 0,00001	1,22098 ± 0,00003	0,28713 ± 0,00004
MS 14	2,5	4,500	0,1175	0,87761 ± 0,00003	1,22048 ± 0,00006	-
MS 13	5	2,576	0,0730	0,87766 ± 0,00002	1,22035 ± 0,00004	0,2856 ± 0,00036
MS 12	10	2,289	0,0693	0,87775 ± 0,00001	1,22083 ± 0,00003	0,2885 ± 0,00018
[46]	-	-	-	0,8803	1,2232	0,2867 [98]

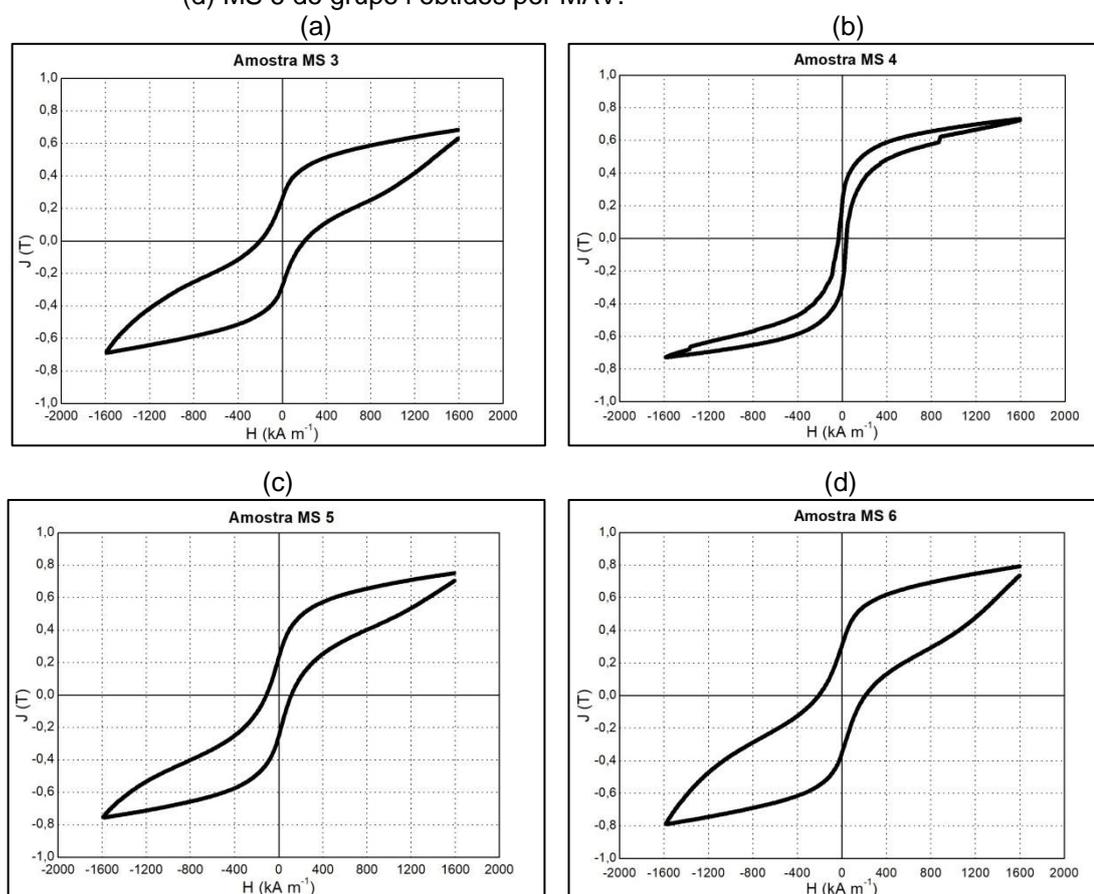
Fonte: autor da dissertação.

5.1.2 Caracterização magnética das ligas MS

As ligas obtidas por MS foram avaliadas através do ciclo de histerese considerando os valores de iH_c , J_r e o perfil das curvas. Os ciclos de histerese completos ($J \times H$) foram obtidos por MAV e analisados pelo programa *OriginPro8*. Na Figura 5.9 (a-d), são mostrados os ciclos de histerese ($J \times H$) obtidos das amostras MS 3, MS 4, MS 5 e MS 6 do grupo I obtidas por MS e os valores de J_r e iH_c são apresentados na Tabela 5.13. Pelos resultados obtidos verificou-se que a amostra MS 6 ($Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Zr_{0,1}$) apresentou os maiores valores de J_r e iH_c e amostra MS 4 ($Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Nb_{0,1}Al_{0,1}$) apresentou a menor iH_c . A amostra MS 3

($\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$) apresentou maior iH_c em comparação à amostra MS 5 ($\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Dy}_{0,3}$), nestas condições do processo, o que contraria a afirmação de que a substituição de Nd por Dy em ligas $(\text{Nd}_{70}\text{Dy}_{30})_{18}\text{Fe}_{76}\text{B}_6$ produzidas por MS resulta em um aumento aproximadamente linear de iH_c com a concentração de Dy, entretanto há uma diminuição de J_r devido à interação ferrimagnética Fe-Dy relacionada ao TMC da fase Φ (abaixo de 40 nm) [75]. Foram observados ciclos de histerese característicos de materiais magnéticos isotrópicos para todas as amostras, como demonstrado em trabalhos anteriores [58], [59], [65], [67].

Figura 5.9 (a-d) - Ciclos de histerese ($J \times H$) das amostras (a) MS 3, (b) MS 4, (c) MS 5 e (d) MS 6 do grupo I obtidos por MAV.



Fonte: autor da dissertação.

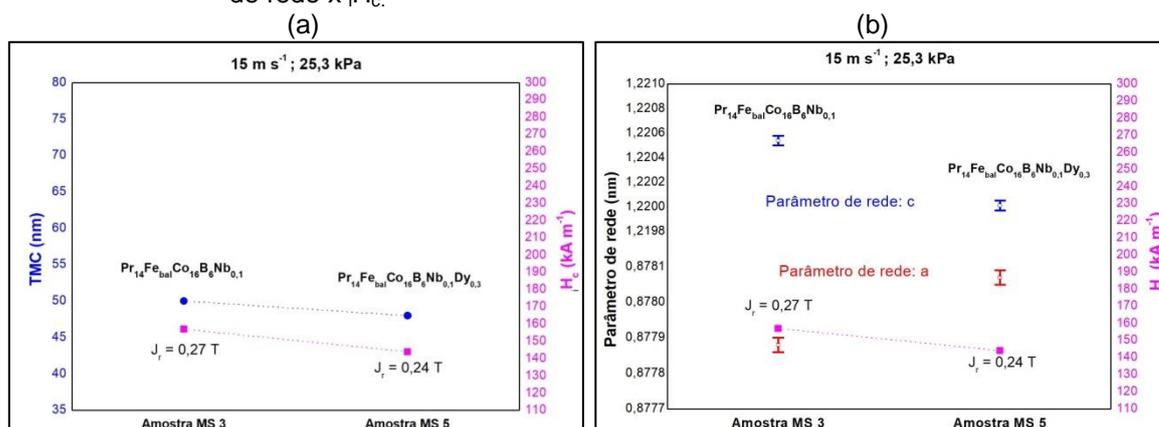
Tabela 5.13 – Valores de J_r e iH_c das amostras MS 3, MS 4, MS 5 e MS 6 do grupo I obtidos por MAV.

Amostra	(% at.)	J_r (T)	iH_c (kA m ⁻¹)
MS 3	(Pr ₁₄ Fe _{bal} Co ₁₆ B ₆ Nb _{0,1})	0,27	201
MS 4	(Pr ₁₄ Fe _{bal} Co ₁₆ B ₆ Nb _{0,1} Al _{0,1})	0,25	35
MS 5	(Pr ₁₄ Fe _{bal} Co ₁₆ B ₆ Nb _{0,1} Dy _{0,3})	0,24	113
MS 6	(Pr ₁₄ Fe _{bal} Co ₁₆ B ₆ Zr _{0,1})	0,33	210

Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 5.10 (a-b), é mostrada a comparação entre as propriedades microestruturais e magnéticas das amostras MS 3 e MS 5 do grupo I. A amostra MS 3 (Pr₁₄Fe_{bal}Co₁₆B₆Nb_{0,1}) apresentou TMC = 50 nm, $J_r = 0,27$ T e $iH_c = 201$ kA m⁻¹ enquanto que a amostra MS 5 (Pr₁₄Fe_{bal}Co₁₆B₆Nb_{0,1}Dy_{0,3}) apresentou TMC = 48 nm, $J_r = 0,24$ T e $iH_c = 113$ kA m⁻¹. Esperava-se que a amostra MS 5 apresentasse valores maiores de iH_c devido à presença de Dy e ao TMC menor, mas isso não ocorreu. Isso pode ter ocorrido devido à perda de Dy durante o processo MS, o qual foi ajustado aos parâmetros máximos do equipamento, velocidade da roda em 30 m s⁻¹ e pressão de vazamento em 50,7 kPa, resultando num baixo rendimento dos produtos, de acordo com a Tabela 5.1. Observou-se o maior valor de iH_c e J_r para a liga Pr₁₄Fe_{bal}Co₁₆B₆Nb_{0,1} em relação à liga Pr₁₄Fe_{bal}Co₁₆B₆Nb_{0,1}Dy_{0,3}. Isso também pode estar relacionado à geometria da célula unitária, que apresentou valores de parâmetro de rede da fase Φ diferentes.

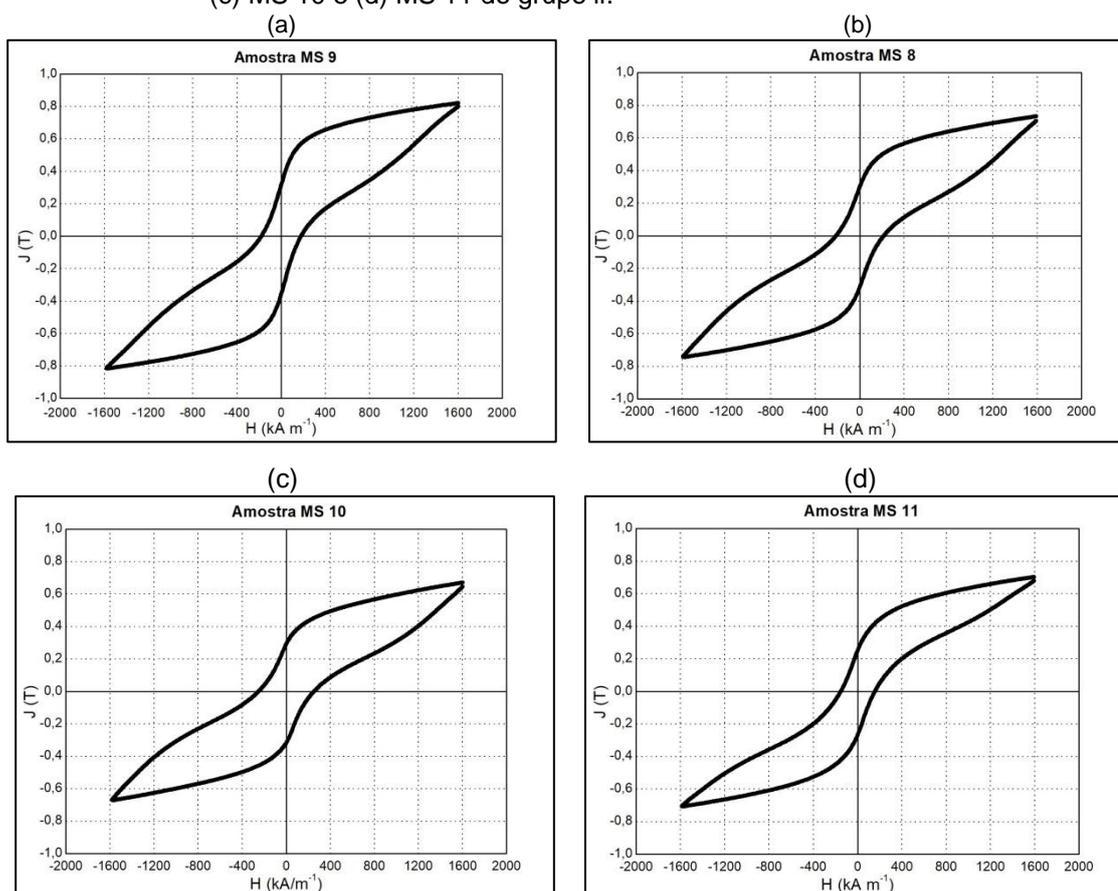
Figura 5.10 (a-b) - Comparação entre as propriedades microestruturais e magnéticas das amostras MS 3 e MS 5 do grupo I sendo, (a) TMC x iH_c e (b) parâmetro de rede x iH_c .



Fonte: autor da dissertação.

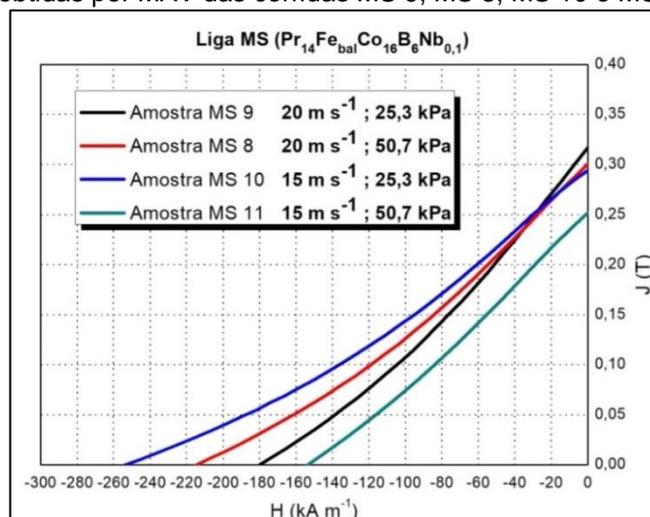
Os ciclos de histerese ($J \times H$) obtidos por MAV das amostras MS 8, MS 9, MS 10 e MS 11 do grupo II são apresentados na Figura 5.11 (a-d). Na Figura 5.12, são mostradas as respectivas curvas de desmagnetização do 2º quadrante do ciclo de histerese ($J \times H$) das amostras MS 8, MS 9, MS 10 e MS 11 do grupo II obtidas por MS e os valores de J_r e iH_c são apresentados na Tabela 5.14. Pelos resultados obtidos verificou-se que a velocidade da roda e a pressão de vazamento do processo MS influenciaram as propriedades magnéticas das ligas produzidas, principalmente na iH_c . O maior valor de iH_c (254 kA m^{-1}) foi apresentado pela amostra MS 10 do grupo II. Isso ocorreu devido à fixação dos parâmetros do processamento, mostrando que há reprodutibilidade tanto no rendimento quanto nas melhores condições microestruturais. Portanto esses parâmetros foram adotados como padrão para os demais experimentos. Foram observados ciclos de histerese característicos de materiais magnéticos isotrópicos para todas as amostras.

Figura 5.11 (a-d) - Ciclos de histerese ($J \times H$) obtidos por MAV das amostras (a) MS 9, (b) MS 8, (c) MS 10 e (d) MS 11 do grupo II.



Fonte: autor da dissertação.

Figura 5.12 - Curvas de desmagnetização do 2º quadrante do ciclo de histerese ($J \times H$) obtidas por MAV das corridas MS 9, MS 8, MS 10 e MS 11 do grupo II.



Fonte: autor da dissertação.

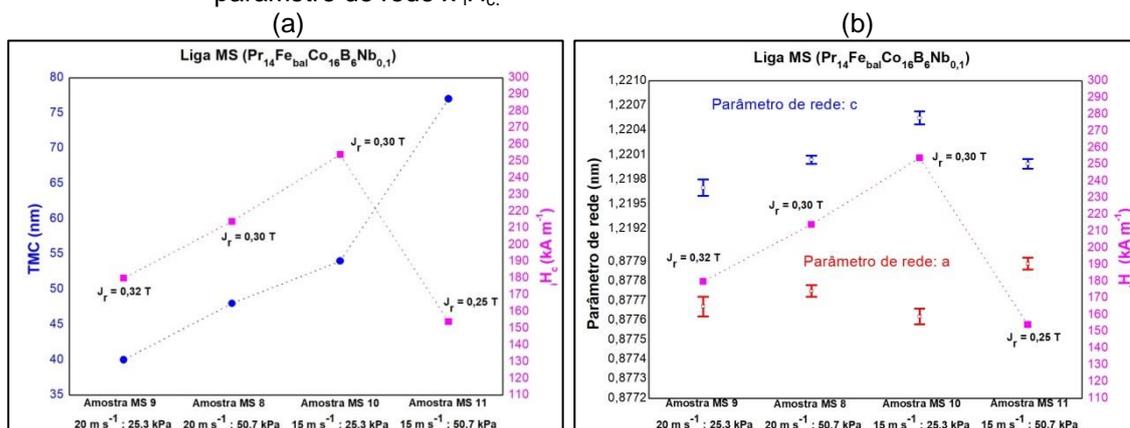
Tabela 5.14 - Valores de J_r e iH_c das amostras MS 9, MS 8, MS 10 e MS 11 do grupo II obtidos por MAV.

Amostra	Velocidade da roda ($m s^{-1}$)	Pressão de vazamento (kPa)	J_r (T)	iH_c ($kA m^{-1}$)
MS 9	20	25,3	0,32	180
MS 8	20	50,7	0,30	214
MS 10	15	25,3	0,30	254
MS 11	15	50,7	0,25	154

Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 5.13 (a-b), é mostrada a comparação entre as propriedades microestruturais e magnéticas das amostras MS 9, MS 8, MS 10 e MS 11 do grupo II. O TMC influenciou diretamente nas propriedades magnéticas devido à variação dos parâmetros do processo MS, ocorrendo uma relação proporcional até o valor de 54 nm, onde a amostra MS 10 apresentou o maior valor de iH_c (254 $kA m^{-1}$). A amostra MS 11 do grupo II apresentou o maior valor de TMC (77 nm) e maior teor da fase Fe- α , 2,1% em massa, o que pode ter deteriorado suas propriedades magnéticas ($J_r = 0,25$ T e $iH_c = 154$ $kA m^{-1}$). A amostra MS 10 do grupo II apresentou o maior valor de parâmetro de rede c da fase Φ , o que também pode estar relacionado à melhor iH_c .

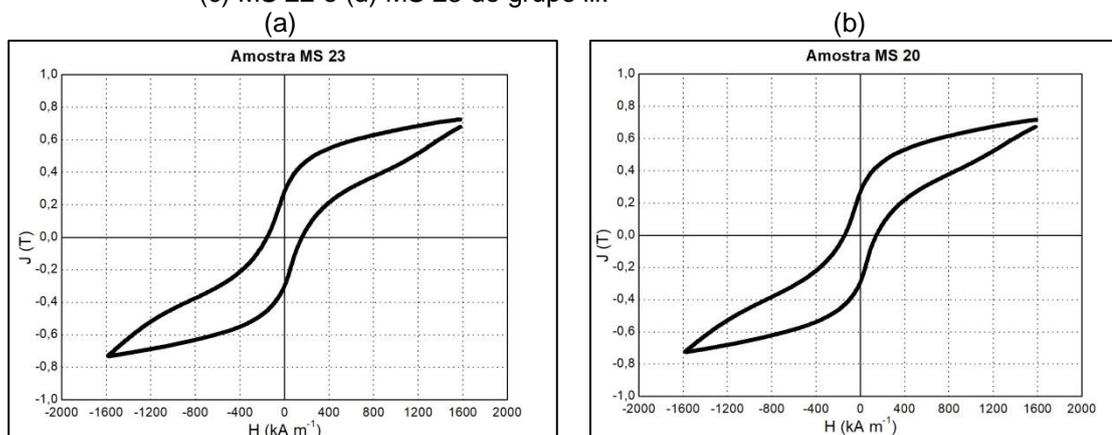
Figura 5.13 (a-b) - Comparação entre o as propriedades microestruturais e magnéticas das amostras MS 9, MS 8, MS 10 e MS 11 do grupo II sendo, (a) TMC x iH_c e (b) parâmetro de rede x iH_c .

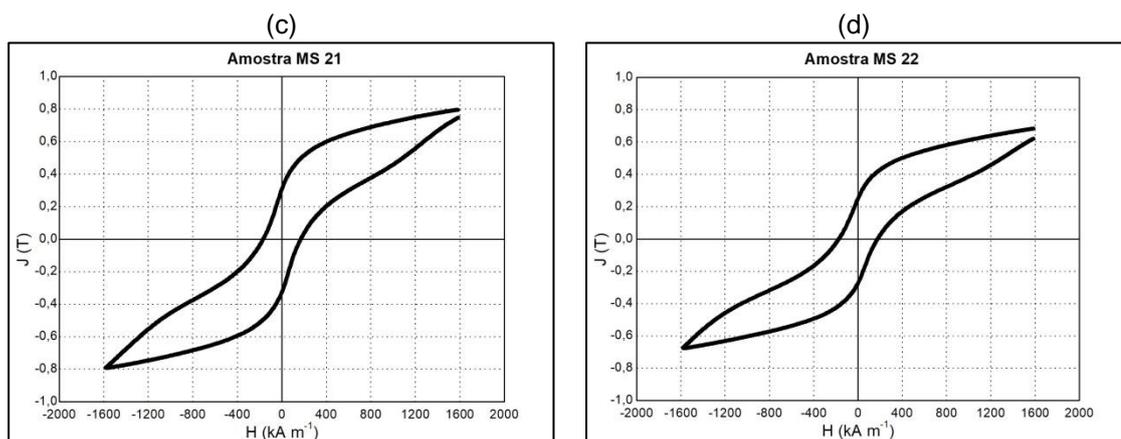


Fonte: autor da dissertação.

Os ciclos de histerese ($J \times H$) obtidos por MAV das amostras MS 20, MS 21, MS 22 e MS 23 do grupo III obtidas por MS são apresentados na Figura 5.14 (a-d) e os valores de J_r e iH_c são apresentados na Tabela 5.15. Pelos resultados obtidos não foram verificadas variações significativas nas propriedades magnéticas das amostras após o processamento, entretanto a amostra MS 22 ($\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Dy}_{0,3}$) apresentou iH_c maior e J_r menor comparada às amostras MS 20, MS 21 e MS 23 devido à presença de Dy. Foram observados ciclos de histerese característicos de materiais magnéticos isotrópicos para todas as amostras.

Figura 5.14 (a-d) - Ciclos de histerese ($J \times H$) obtidos por MAV das amostras (a) MS 20, (b) MS 21, (c) MS 22 e (d) MS 23 do grupo III.





Fonte: autor da dissertação.

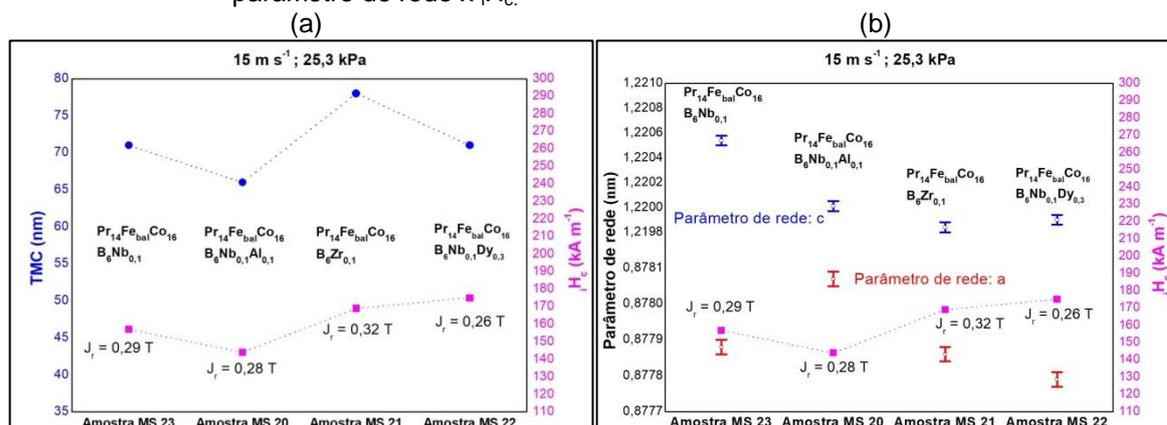
Tabela 5.15 - Valores de J_r e iH_c das amostras MS 20, MS 21, MS 22 e MS 23 do grupo III obtidos por MAV.

Amostra	(% at.)	J_r (T)	iH_c ($kA\ m^{-1}$)
MS 23	$(Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Nb_{0,1})$	0,29	157
MS 20	$(Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Nb_{0,1}Al_{0,1})$	0,28	144
MS 21	$(Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Zr_{0,1})$	0,32	169
MS 22	$(Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Nb_{0,1}Dy_{0,3})$	0,26	175

Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 5.15 (a-b), é mostrada a comparação entre as propriedades microestruturais e magnéticas das amostras MS 20, MS 21, MS 22 e MS 23 do grupo III. As propriedades magnéticas apresentaram variações pouco significativas em relação ao TMC das amostras. A amostra MS 20 ($Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Nb_{0,1}Al_{0,1}$) apresentou os menores valores de TMC e iH_c devido à presença de Al. A amostra MS 21 ($Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Zr_{0,1}$) apresentou os maiores valores de TMC e J_r em relação à amostra MS 22 ($Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Nb_{0,1}Dy_{0,3}$), o que pode indicar a influência do Dy na iH_c e J_r desta amostra. A amostra MS 22 ($Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Nb_{0,1}Dy_{0,3}$) apresentou também valores de parâmetros de rede da fase Φ inferiores à liga $Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Nb_{0,1}$, o que pode sugerir uma substituição de Pr por Dy e conseqüentemente uma variação das propriedades magnéticas.

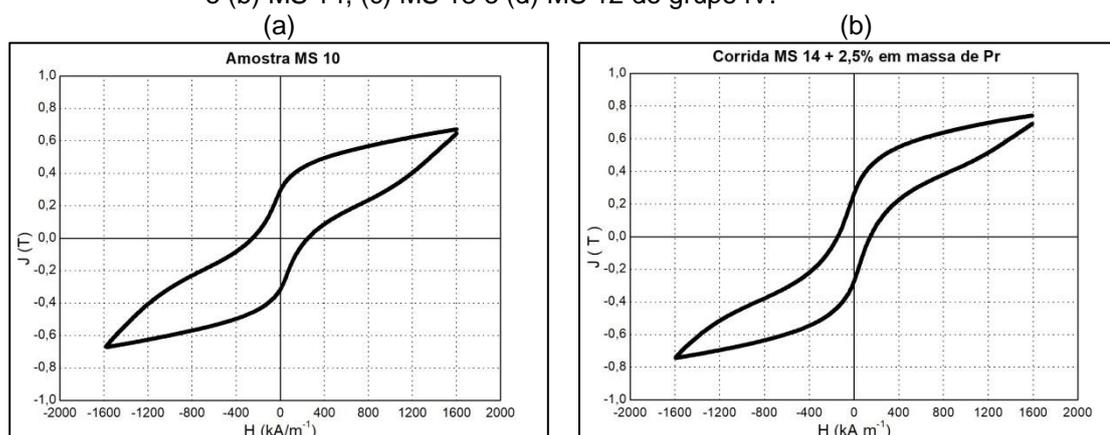
Figura 5.15 (a-b) - Comparação entre as propriedades microestruturais e magnéticas das amostras MS 20, MS 21, MS 22 e MS 23 do grupo III sendo, (a) TMC x iH_c e (b) parâmetro de rede x iH_c .

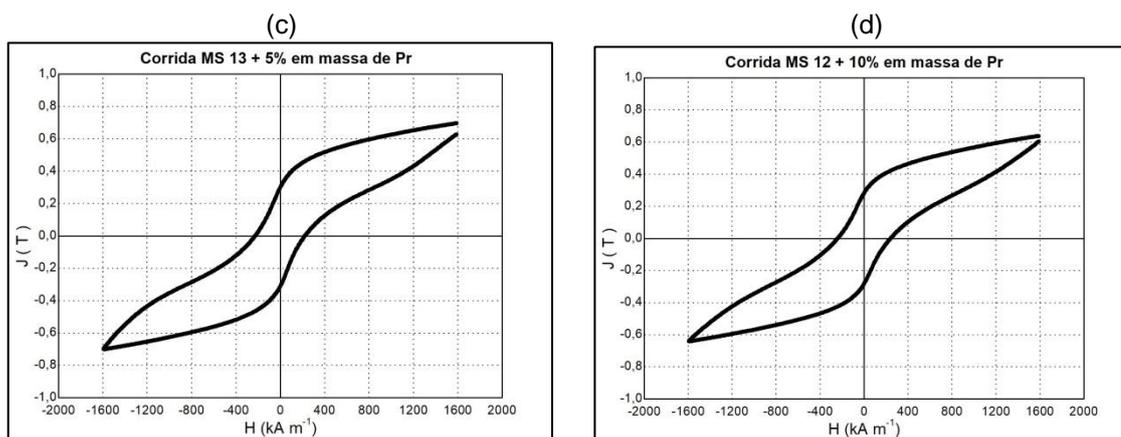


Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 5.16 (a-d), são mostrados os ciclos de histerese ($J \times H$) obtidos por MAV das amostras MS 10 do grupo II e MS 14, MS 13 e MS 12 do grupo IV processadas por MS e os valores de J_r e iH_c são apresentados na Tabela 5.16. A adição extra de Pr foi uma maneira de comparar as propriedades magnéticas das ligas produzidas por MS, as quais podem apresentar perda da quantidade de TR nas ligas após o processo [46], [71]. Pelos resultados obtidos, verificou-se que a amostra MS 12 com adição extra de 10% de Pr em massa exibiu o maior valor de iH_c em detrimento da J_r em relação à amostra MS 10 do grupo II, isso pode ter ocorrido devido à precipitação da fase rica em Pr no contorno de grão da fase Φ [48], no entanto, esta amostra apresentou iH_c maior em relação às amostras com adição extra de Pr. Foram observados ciclos de histerese característicos de materiais magnéticos isotrópicos para todas as amostras.

Figura 5.16 (a-d) - Ciclos de histerese ($J \times H$) obtidos por MAV das amostras (a) MS 10 do grupo II e (b) MS 14, (c) MS 13 e (d) MS 12 do grupo IV.





Fonte: autor da dissertação.

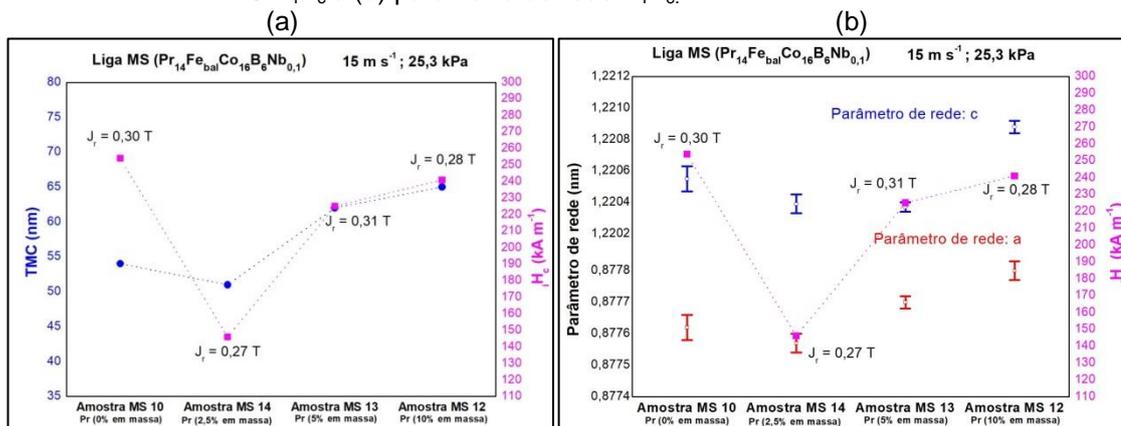
Tabela 5.16 - Valores de J_r e iH_c das amostras MS 10 do grupo II e MS 14, MS 13 e MS 12 do grupo IV obtidos por MAV.

Amostra	Adição de Pr (% em massa)	J_r (T)	iH_c (kA m ⁻¹)
MS 10	0	0,30	254
MS 14	2,5	0,27	146
MS 13	5	0,31	225
MS 12	10	0,28	241

Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 5.17 (a-b), é mostrada a comparação as propriedades microestruturais e magnéticas das amostras MS 10 do grupo II e MS 14, MS 13 e MS 12 do grupo IV. Pelos resultados obtidos, ocorreu um aumento proporcional do TMC e da iH_c em relação ao teor de Pr adicionado a mais nas amostras. A adição extra de Pr nas ligas brutas de fusão processadas por MS não melhorou a iH_c , o que pode indicar a não ocorrência de perda de Pr durante o processamento. Observou-se o maior valor de iH_c para a amostra que apresentou o maior valor de parâmetro de rede c da fase Φ entre as ligas com adição extra de Pr, o que pode estar relacionado à geometria da célula unitária.

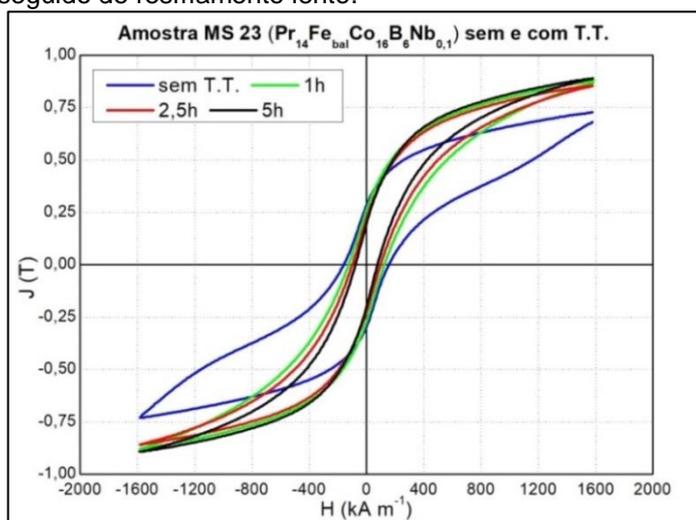
Figura 5.17 (a-b) - Comparação entre as propriedades microestruturais e magnéticas das amostras MS 10 do grupo II e MS 14, MS 13 e MS 12 do grupo IV sendo (a) $TMC \times iH_c$ e (b) parâmetro de rede $\times iH_c$.



Fonte: autor da dissertação.

Eventualmente, as ligas magnéticas produzidas por MS são submetidas a tratamentos térmicos para avaliar melhorias nas propriedades magnéticas. A liga magnética do sistema estequiométrico $Nd_2Fe_{14}B$ obtida por MS com velocidade da superfície da roda em 40 m s^{-1} assistida por DSC, exibiu uma microestrutura predominantemente amorfa, a qual submetida à TT em $600 \text{ }^\circ\text{C}$, apresenta uma melhora significativa das propriedades magnéticas [74], entretanto, ligas magnéticas $(Pr_{9,5}Fe_{84,5}B_6)_{0,97-x} + (TiC)_{0,03} + Cr_x$ ($x = 0; 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,01$) e $(Nd_{9,5}Fe_{84,5}B_6)_{0,97-x} + (TiC)_{0,03} + Cr_x$ ($x = 0,005; 0,01$) obtidas por MS com velocidades da superfície da roda entre 15 m s^{-1} e 25 m s^{-1} exibem uma microestrutura predominantemente nano-cristalina e não apresentam melhora nas propriedades magnéticas quando submetidas à TT entre $640 \text{ }^\circ\text{C}$ e $720 \text{ }^\circ\text{C}$ [61]. Com a finalidade de homogeneizar as fases presentes e o tamanho de grão da microestrutura das ligas processadas por MS, a amostra MS 23 do grupo III ($Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Nb_{0,1}$) foi submetida à TT de 1h, 2,5h e 5h, taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e patamar de $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ em vácuo de $7,5 \text{ mPa}$ seguido de resfriamento lento. Os ciclos de histerese ($J \times H$) obtido por MAV da amostra MS 23 do grupo III ($Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Nb_{0,1}$) sem e com TT são mostrados na Figura 5.18 e os valores de J_r e iH_c são apresentados na Tabela 5.17. Pelos resultados obtidos, verificou-se que os TT aplicados não promoveram melhoras na iH_c das amostras, sendo menos eficaz com o aumento do tempo de exposição, e os ciclos de histerese apresentaram formato diferente em relação à amostra sem TT, isso pode ter ocorrido devido ao crescimento dos grãos da microestrutura.

Figura 5.18 - Ciclos de histerese ($J \times H$) obtidos por MAV da amostra MS 23 do grupo III ($\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$) sem e com TT de 1h, 2,5h e 5h com taxa aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e patamar de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ em vácuo de $7,5\text{ mPa}$ seguido de resfriamento lento.



Fonte: autor da dissertação.

Tabela 5.17 - Valores de J_r e iH_c obtidos das amostras MS 10 do grupo I e MS 23 do grupo III (liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$) sem e com TT de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h, 2,5h e 5h com taxa aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e patamar de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ em vácuo de $7,5\text{ mPa}$ seguido de resfriamento lento.

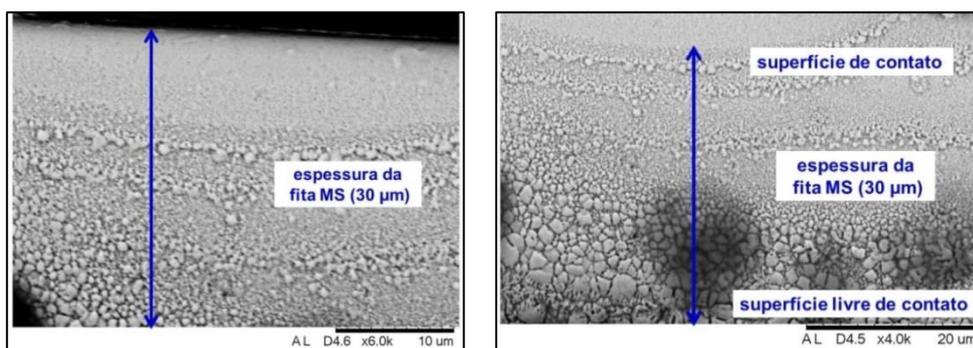
Amostra MS 23 ($\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$)	J_r (T)	iH_c (kA m^{-1})
sem T.T.	0,29	157
T.T. 1h	0,27	125
T.T. 2,5h	0,22	99
T.T. 5h	0,20	77

Fonte: autor da dissertação.

5.1.3 Microestrutura das ligas MS

Na Figura 5.19 (a-b), são mostradas as imagens obtidas por MEV do comportamento do tamanho médio de grãos da microestrutura da amostra MS 10 do grupo II. A liga apresentou regiões com diferentes tamanhos de grãos devido à variação da taxa de resfriamento do processo. A superfície da fita processada por MS em contato com a roda apresentou tamanho médio de grão de aproximadamente 50 nm e a superfície livre de contato apresentou tamanho médio de grão de aproximadamente $2\text{ }\mu\text{m}$, ocorrendo também, regiões com tamanhos de grãos variados.

Figura 5.19 (a-b) - Imagens de MEV do comportamento do tamanho médio de grãos da amostra MS 10 do grupo II, (a) aumento de 6000X e (b) aumento de 4000X.



Fonte: autor da dissertação.

5.2 Obtenção dos ímãs permanentes sinterizados

Neste trabalho foram obtidas ligas magnéticas à base de Pr-Fe-B processadas por MS através da variação da composição química e dos parâmetros do processo, as quais não necessitaram de TT, apresentando características microestruturais e magnéticas adequadas para a obtenção de ímãs permanentes. A amostra MS 10 do grupo II (liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$), processada por MS com velocidade da roda em 15 m s^{-1} e pressão de vazamento da amostra em 25,3 kPa, apresentou o maior valor de iH_c e o melhor rendimento entre todas as amostras processadas por MS, portanto esta liga foi adotada como material de partida para o processamento dos ímãs sinterizados. Foram realizadas várias corridas do processo MS com cargas variando de 7,69 a 8,94 g até atingir a quantidade necessária para a fabricação dos ímãs, cerca de 10 g para cada ímã. Devido à natureza intergranular do processo HD, o tamanho final da partícula depende do tamanho de grão da liga e na distribuição da fase rica em Nd. A este respeito, o processo MS deve ter implicações importantes, onde tamanhos de grãos muito finos podem ser obtidos [81]. Diferentemente das ligas magnéticas à base de (Pr, Nd)-Fe-B brutas de fusão processadas por HD em [27], [45] e do que afirmou [81], o processo HD com pressão máxima disponível de H_2 em 0,2 MPa não apresentou efeito prático na liga MS de partida padrão, pois não ocorreu a decrepitação da mesma, embora esta mesma liga no seu estado bruto de fusão tenha sido decrepitada pelo processo HD com a mesma pressão de H_2 durante a sua preparação para a análise quantitativa por FRX, conforme descrito no ítem 4.1.1. Isso pode ter ocorrido devido às características nanoestruturais de ligas produzidas por MS, as quais possuem uma microestrutura constituída de

uma fase Φ majoritária com cerca de 30 nm rodeados por uma camada fina com cerca de 1,2 nm da fase paramagnética intergranular rica em Nd. Os grãos individuais da fase Φ , diferente dos ímãs sinterizados, exibem orientação aleatória e dimensões próximas ao domínio magnético único, o que atribui uma alta concentração de contornos [58]. No entanto, o material de partida foi processado na sequência por moagem de alta energia, mostrando-se friável. Os ímãs produzidos apresentaram boa resistência à corrosão ao ar. Na Figura 5.20, é mostrado o ímã permanente sinterizado produzido.

Figura 5.20 - Ímã permanente sinterizado MS1 com tempo de moagem em 35min e 200 rpm.

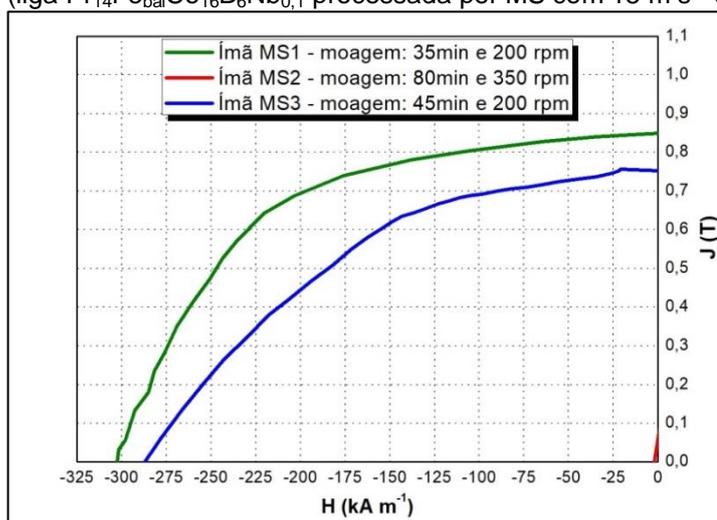


Fonte: autor da dissertação.

5.2.1 Caracterização magnética dos ímãs permanentes sinterizados

As curvas de desmagnetização intrínseca ($J \times H$) do 2º quadrante do ciclo de histerese obtidas por permeâmetro com campo magnético pulsado de 6 T dos ímãs sinterizados produzidos MS1, MS2 e MS3 a partir do material de partida (liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ processada por MS com 15 m s^{-1} e 25,3 kPa) em relação ao tempo e velocidade de moagem são mostradas na Figura 5.21 e os valores de J_r , iH_c , BH_c , $(BH)_{\text{máx}}$ e FQ obtidos são apresentados na Tabela 5.18. Assim como ocorre nos ímãs permanentes isotrópicos densos à base de Nd-Fe-B prensados a quente partir de ligas de entrada obtidas por MS [59], os ímãs permanentes sinterizados processados pela rota MP a partir da liga de partida obtida por MS, exibiram curvas de desmagnetização ($J \times H$) características de materiais isotrópicos com valores de propriedades magnéticas superiores à liga de partida, o que sugere uma transição na microestrutura devido ao crescimento dos grãos durante a etapa de sinterização. O ímã MS1 com tempo de moagem de 35min a 200 rpm apresentou as melhores propriedades magnéticas comparado ao ímã MS3 com tempo de moagem de 45min a 200 rpm. O ímã MS2 com tempo de moagem de 80min a 350 rpm apresentou as piores propriedades magnéticas. Isso ocorreu devido ao crescimento exagerado de tamanho de grão durante a sinterização induzido pelo tamanho menor de partícula obtido durante a moagem.

Figura 5.21 - Curvas de desmagnetização intrínseca ($J \times H$) do 2º quadrante do ciclo de histerese e obtidas por permeâmetro com campo magnético pulsado de 6 T dos ímãs sinterizados produzidos MS1, MS2 e MS3 a partir do material precursor (liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ processada por MS com 15 m s^{-1} e 25,3 kPa).



Fonte: autor da dissertação.

Tabela 5.18 – Valores de J_r , iH_c , BH_c , $(BH)_{\text{máx}}$ e FQ obtidos por permeâmetro com campo magnético máximo pulsado de 6 T dos ímãs sinterizados produzidos MS1, MS2 e MS3 a partir da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (processada por MS com 15 m s^{-1} e 25,3 kPa).

Ímã	J_r (T)	iH_c (kA m^{-1})	BH_c (kA m^{-1})	$(BH)_{\text{máx}}$ (kJ m^{-3})	FQ
MS1	0,85	302	270	84,8	0,507
MS2	0,06	2,11	2,04	0,03	0,14
MS3	0,75	288	236	63,2	0,405

Fonte: autor da dissertação.

5.2.2 Densidade dos ímãs sinterizados

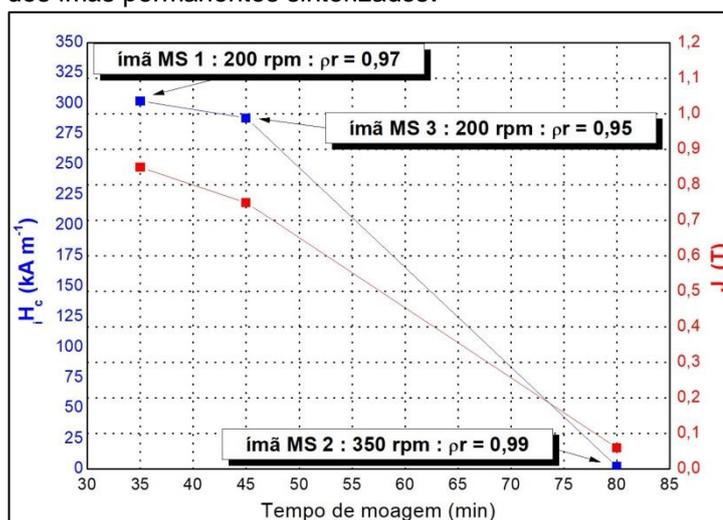
Os valores de ρ e densidade relativa (ρ_r) dos ímãs sinterizados obtidos pelo método de Arquimedes são apresentados na Tabela 5.19. O valor de ρ_r equivale à relação ρ / ρ_t e ρ_t está de acordo com a Tabela 4.7. Na Figura 5.22, é mostrada a relação entre o tempo e a velocidade de moagem e as propriedades magnéticas dos ímãs permanentes sinterizados. Apesar da liga de partida não absorver H_2 durante o processo HD, a mesma mostrou-se friável, apresentando valores aceitáveis de densidade. O ímã sinterizado MS1 apresentou os melhores valores de ρ e propriedades magnéticas em comparação ao ímã sinterizado MS3 e o ímã MS2 apresentou as piores propriedades magnéticas e o melhor valor de ρ devido ao menor tamanho de partícula obtido com o maior tempo de moagem.

Tabela 5.19 - Valores das densidades ρ e ρ_r dos ímãs sinterizados obtidos pelo método de Arquimedes.

Ímã	ms (g)	mu (g)	mi (g)	ρ (g cm ⁻³)	ρ_r (ρ / ρ_t)
MS1	5,5923	5,5929	4,8364	7,3916	0,97
MS2	4,2593	4,2597	3,6948	7,5396	0,99
MS3	6,0914	6,0921	5,2483	7,2184	0,95

Fonte: autor da dissertação.

Figura 5.22 - Relação entre tempo e velocidade de moagem e propriedades magnéticas dos ímãs permanentes sinterizados.



Fonte: autor da dissertação.

5.2.3 Caracterização microestrutural por MEV dos ímãs sinterizados

Na Figura 5.23, é mostrada a micrografia obtida por MEV com elétrons retro espalhados sem ataque dos ímãs sinterizados. Observou-se uma microestrutura constituída pelas fases Φ e rica em TR. Na Figura 5.24 (a-b), são mostradas as micrografias obtidas por MEV com elétrons retro espalhados com ataque do ímã sinterizado MS1 obtido com tempo de moagem de 80min a 200 rpm. Observou-se uma microestrutura constituída por grãos da fase Φ irregulares e distribuídos aleatoriamente com tamanho médio entre 2 μm e 10 μm e contornos bem definidos. Algumas falhas em tonalidade mais escura foram observadas, isso pode ter ocorrido durante o polimento com pasta de diamante combinada com sílica em suspensão.

Figura 5.23 - Micrografias obtidas por MEV por elétrons retro espalhados sem ataque dos ímãs sinterizados.

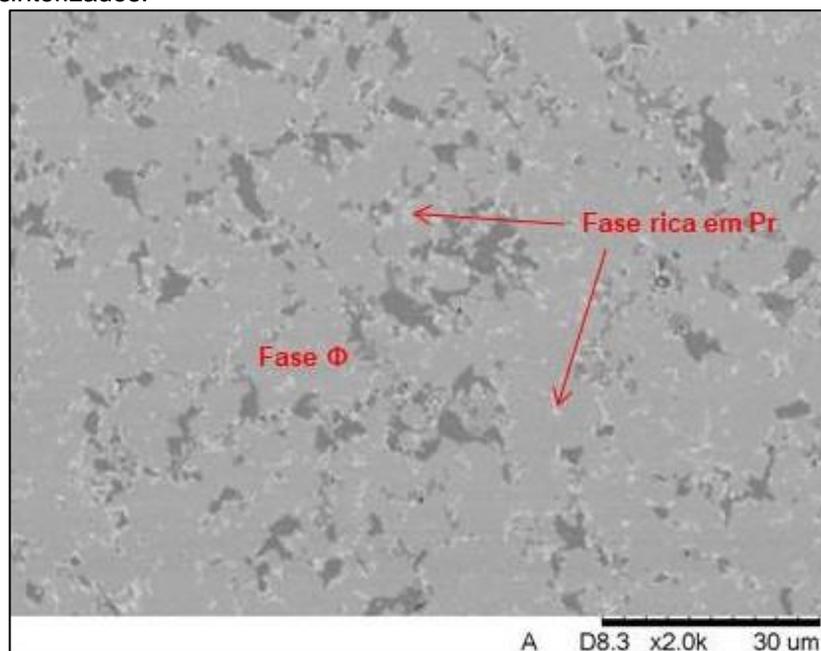
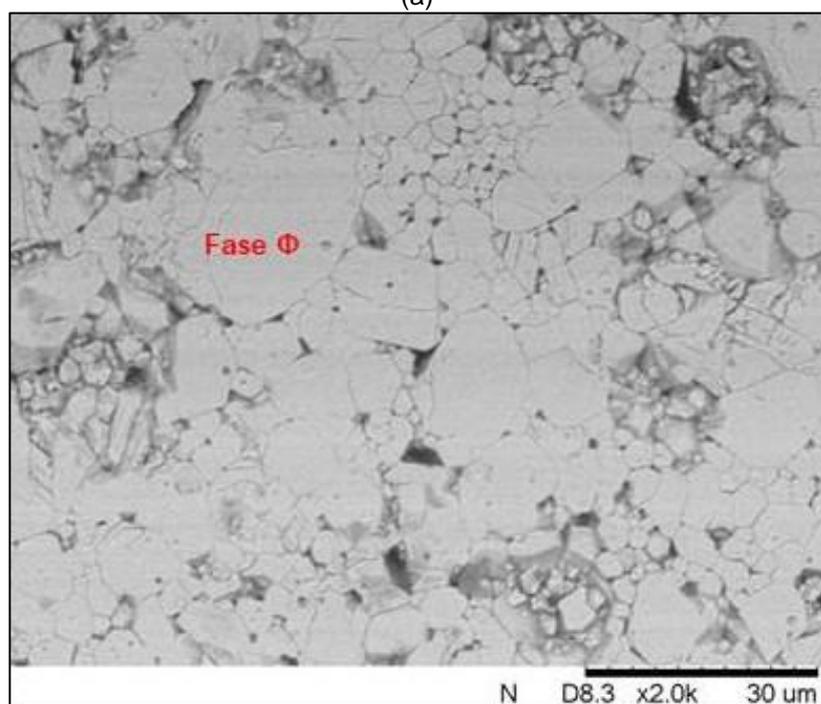
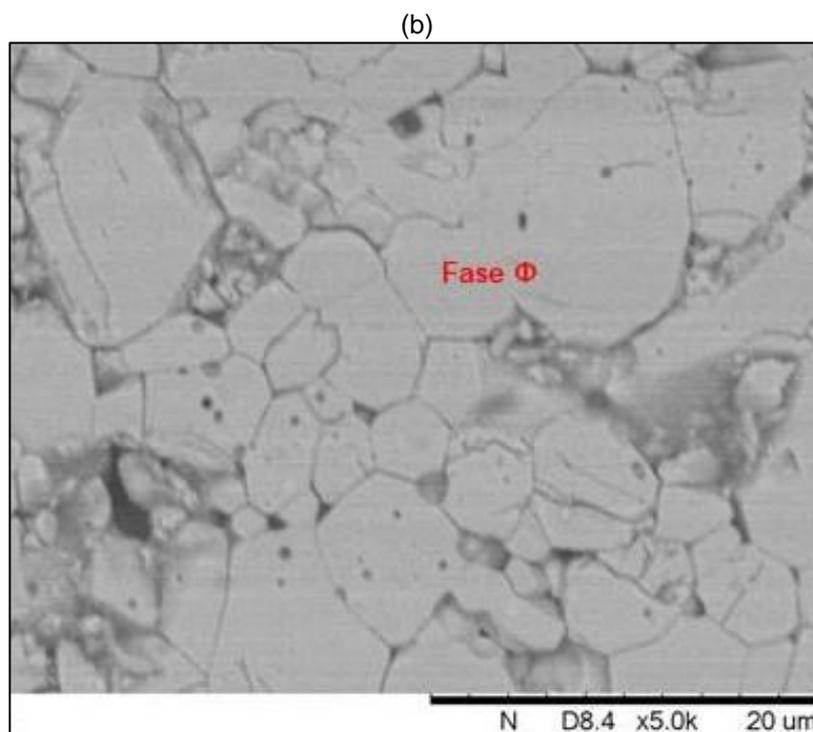


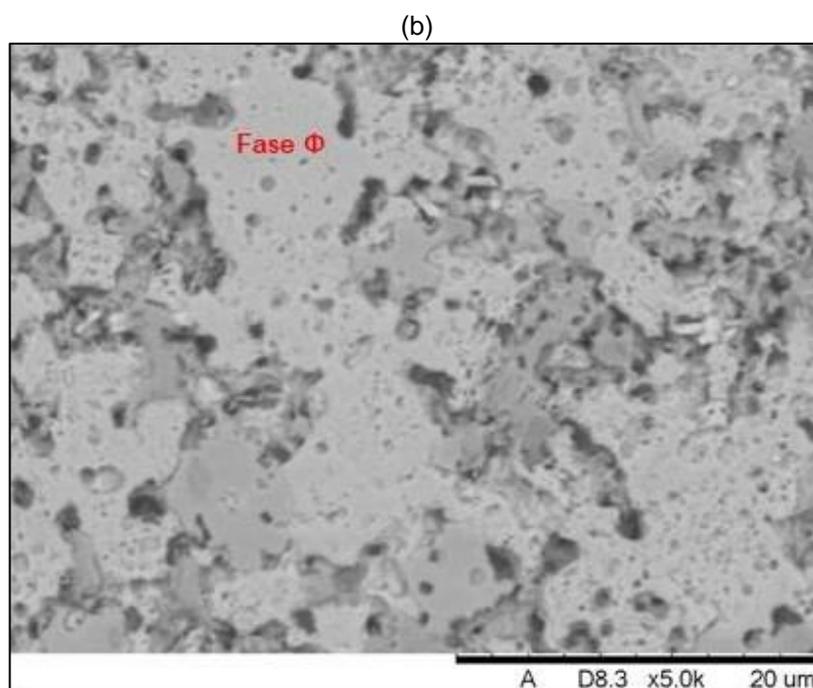
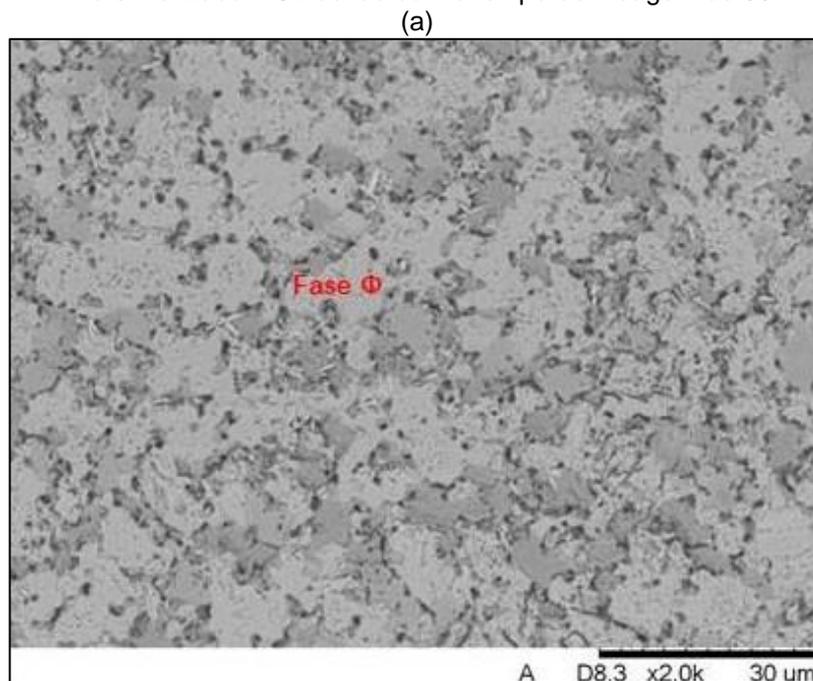
Figura 5.24 (a-b) - Micrografias obtidas por MEV com elétrons retro espalhados com ataque do ímã sinterizado MS1 obtido com tempo de moagem em 80min a 200 rpm.
(a)





Na Figura 5.25 (a-b), são mostradas as micrografias obtidas por MEV com elétrons retro espalhados com ataque do ímã sinterizado MS2 obtido com o tempo de moagem de 80min a 200 rpm. Observou-se uma microestrutura constituída por grãos da fase Φ com tamanho exagerado e sem contornos definidos. Isso ocorreu devido ao menor tamanho de partícula obtido devido ao tempo de moagem maior, o que favorece o crescimento exagerado dos grãos durante a sinterização do ímã. Algumas falhas em tonalidade mais escura foram observadas, isso pode ter ocorrido durante o polimento com pasta de diamante combinada com sílica em suspensão.

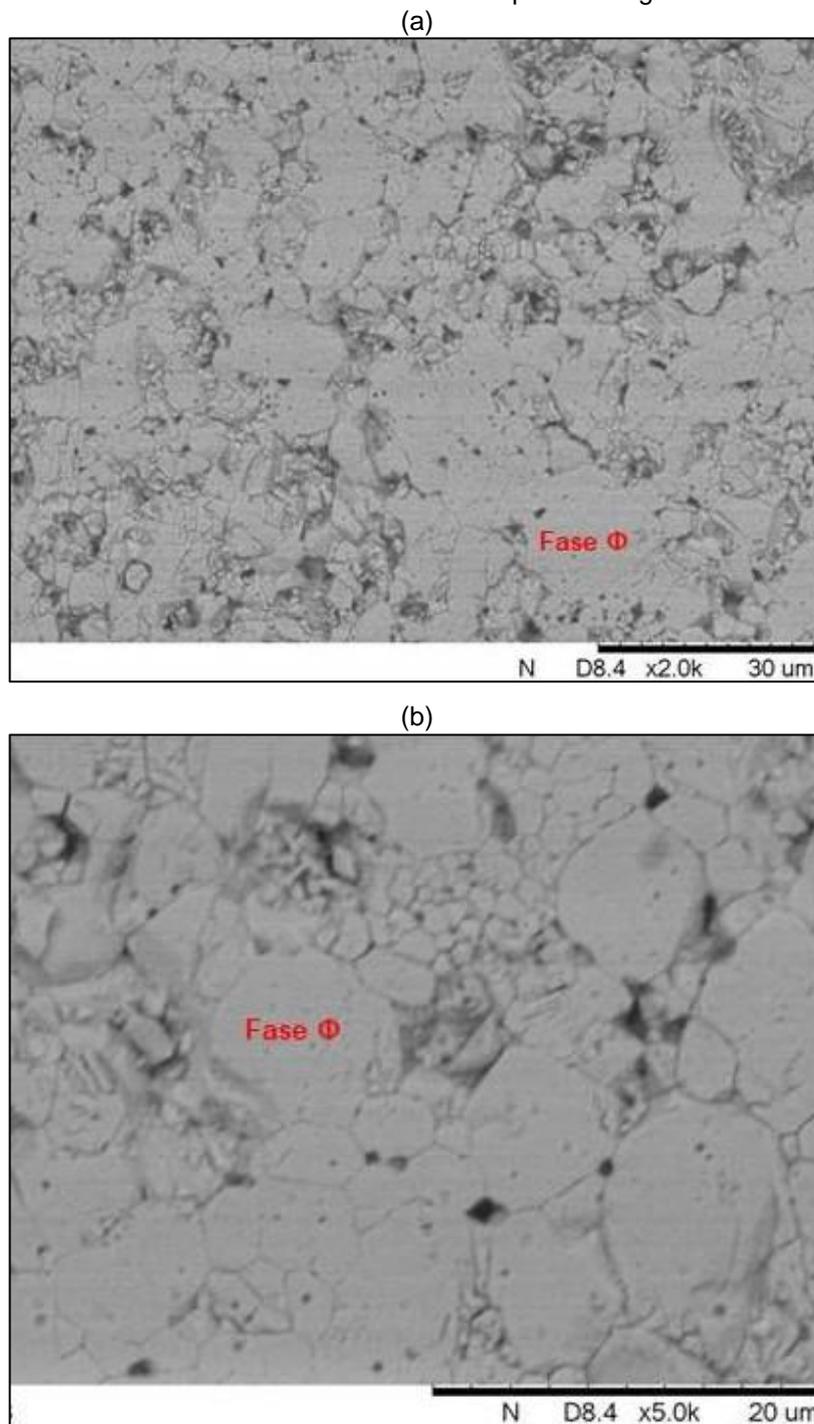
Figura 5.25 (a-b) - Micrografias obtidas por MEV com elétrons retro espalhados com ataque do ímã sinterizado MS2 obtido com o tempo de moagem de 80min a 350 rpm.



Na Figura 5.26 (a-b), são mostradas as micrografias obtidas por MEV com elétrons retro espalhados com ataque do ímã sinterizado MS3 obtido com tempo de moagem de 80min a 200 rpm. Observou-se uma microestrutura constituída por grãos da fase Φ irregulares e distribuídos aleatoriamente com tamanho médio entre 2 μ m e 10 μ m e contornos bem definidos, porém uma quantidade relativamente maior de grãos maiores. Algumas falhas em tonalidade mais escura

foram observadas, isso pode ter ocorrido durante o polimento com pasta de diamante combinada com sílica em suspensão.

Figura 5.26 (a-b) - Micrografias obtidas por MEV com elétrons retro espalhados com ataque do ímã sinterizado MS3 obtido com o tempo de moagem de 45min a 200 rpm.



6 CONCLUSÕES

A análise de DRX e refinamento Rietveld GSAS das ligas à base de Pr-Fe-B com 14% at. de Pr brutas de fusão processadas por MS e não homogeneizadas por TT indicaram predominantemente a presença da fase Φ e a presença não significativa da fase Fe- α , deletéria à iH_c . Foram observadas exclusivamente microestruturas de materiais cristalinos sem a presença de fases amorfas em todas as amostras processadas por MS.

A velocidade da roda e a pressão de vazamento da amostra no processo MS influenciaram os parâmetros de rede da fase Φ e TMC da liga $Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Nb_{0,1}$ e conseqüentemente suas propriedades magnéticas, principalmente a iH_c .

Todas as ligas produzidas por MS exibiram ciclos de histerese característicos de materiais magnéticos isotrópicos. A liga $Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Nb_{0,1}$ processada por MS com velocidade da roda em 15 m s^{-1} e pressão de vazamento da amostra em 25,3 kPa, apresentou o maior valor de iH_c e o melhor rendimento entre todas as amostras processadas. Essa liga foi processada por TT a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ e não exibiu melhoras nas suas propriedades magnéticas.

As ligas $Pr_{14}Fe_{bal}Co_{16}B_6Nb_{0,1}$ brutas de fusão com adição extra de Pr em 2,5%, 5% e 10% em massa, preparadas em forno a arco voltaico com atmosfera controlada com gás argônio e processadas por MS não apresentaram alterações significativas nas propriedades magnéticas em relação às ligas sem adição extra.

A liga de partida obtida MS para o processamento dos ímãs permanentes não absorveu H_2 durante o processo HD, porém esse material foi processado por moagem de alta energia mostrando-se friável.

Os ímãs permanentes sinterizados processados pela rota MP a partir da liga de partida obtida por MS exibiram curvas de desmagnetização (J x H) características de materiais isotrópicos com valores de propriedades magnéticas superiores à liga de partida, o que sugere uma transição na microestrutura devido ao crescimento dos grãos durante a etapa de sinterização. O ímã com menor tamanho de grão apresentou o melhor desempenho magnético.

Sugere-se como temas para trabalhos futuros:

Estudar a influência e quantificar o teor de oxigênio nos ímãs a base de Pr-Fe-B processados por MS e MP.

Estudar a combinação dos processos MS, SPS e conformação e deformação a quente a fim de melhorar as propriedades magnéticas de ímãs anisotrópicos densos sem Dy pelo controle do crescimento e formato dos grãos da microestrutura.

Estudar uma nova rota de preparação de pós, produzidos a partir de ligas à base de TR-Fe-B processadas por MS, sem a necessidade de utilização de atmosfera controlada para o processamento de ímãs permanentes densos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WESCHENFELDER, F.; PAULETTI, P.; BITTENCOURT, S. D.; PELEGRINI, L. *et al.* Situação atual e perspectivas da produção de Ímãs permanentes e reservas de terras raras: Brasil x Mundo. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, 9, n. 4, p. 309-315, 2013.
- [2] POUDYAL, N.; LIU, J. P. Advances in nanostructured permanent magnets research. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 46, n. 4, p. 23, Jan 2013. ISSN 0022-3727.
- [3] GUTFLEISCH, O. Controlling the properties of high energy density permanent magnetic materials by different processing routes. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 33, n. 17, p. R157-R172, 2000. Review.
- [4] COEY, J. M. D. **Magnetism and magnetic materials**. Cambridge University press, 2010. 1139486926.
- [5] GUTFLEISCH, O.; WILLARD, M. A.; BRÜCK, E.; CHEN, C.H.; SANKAR, S.G.; LIU, J.P. Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient. **Advanced Materials**, v. 23, n. 7, p. 821-842, Feb 2011. ISSN 0935-9648.
- [6] FATEMI, A.; NEHL, T.; YANG, X. F.; HAO, L. *et al.* Design of an Electric Machine for a 48-V Mild Hybrid Vehicle. **2018 IEEE Energy Conversion Congress and Exposition (Ecce)**, p. 2278-2285, 2018.
- [7] PIETRINI, G.; SOLDATI, A.; CONCARI, C.; BIANCHI, N. *et al.* Saliency-enhanced Spoke-type Rotor Geometry for Permanent Magnet Volume Reduction in Hybrid and Electric Vehicle Motors. **2018 IEEE Energy Conversion Congress and Exposition (Ecce)**, p. 4445-4452, 2018.

- [8] RAIHAN, M. A. H.; SMITH, K. J.; ALMORAYA, A. A.; KHAN, F. *et al.*, 2017, BUET, Dhaka, BANGLADESH. **Interior Permanent Magnet Synchronous Machine (IPMSM) design for environment friendly Hybrid Electric Vehicle (HEV) Applications.** 2017. 375-378. Disponível em: <Go to ISI>://WOS:000426969400084.
- [9] WAN, Z.; AHMED, A.; HUSAIN, I.; MULJADI, E. *et al.* A Novel Transverse Flux Machine for Vehicle Traction Applications. **2015 IEEE Power & Energy Society General Meeting**, 2015.
- [10] SILVA, G. A.; PETTER, C. O.; ALBUQUERQUE, N. R. Factors and competitiveness analysis in rare earth mining, new methodology: case study from Brazil. **Heliyon**, 4, n. 3, 2018. Article.
- [11] DE CAMPOS, M. F.; RODRIGUES, D.; DE CASTRO, J. A. Perspectives for the Brazilian industry of rare-earth magnets. **Materials Science Forum**. 869: 602-607 p. 2016.
- [12] SOUSA FILHO, P. C. D.; SERRA, O. A. Rare earths in Brazil: historical aspects, production, and perspectives. **Química Nova**, 37, n. 4, p. 753-760, 2014.
- [13] APERGIS, E.; APERGIS, N. The role of rare earth prices in renewable energy consumption: The actual driver for a renewable energy world. **Energy Economics**, 62, p. 33-42, Feb 2017.
- [14] BARTEKOVA, E.; KEMP, R. National strategies for securing a stable supply of rare earths in different world regions. **Resources Policy**, 49, p. 153-164, Sep 2016. Article.
- [15] BARTL, A.; TKACZYK, A. H.; AMATO, A.; BEOLCHINI, F. *et al.* SUPPLY AND SUBSTITUTION OPTIONS FOR SELECTED CRITICAL RAW MATERIALS: COBALT, NIOBIUM, TUNGSTEN, YTTRIUM AND RARE EARTHS ELEMENTS. **Detritus**, 3, p. 37-42, Sep 2018. Article.

- [16] BINNEMANS, K.; JONES, P. T.; MÜLLER, T.; YURRAMENDI, L. Rare Earths and the Balance Problem: How to Deal with Changing Markets? **Journal of Sustainable Metallurgy**, 4, n. 1, p. 126-146, 2018. Review.
- [17] OCHARÁN, J. S.; LIMA, F. M. S.; ALVARADO, L. M. T.; LOVÓN, G. C. *et al.* Modelagem E Análise De Cenários Do Mercado De Ímãs De Terras-Raras Na Energia Eólica Nacional. **Proceedings of the XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Belo Horizonte, Brasil**, p. 4-8, 2019.
- [18] HARRIS, I. R.; JEWELL, G. W. Rare-earth magnets: Properties, processing and applications. *In: Functional Materials for Sustainable Energy Applications*, 2012. p. 600-639.
- [19] <https://www.usgs.gov/centers/nmic/mineral-commodity-summaries> : Acesso em maio 2021.
- [20] CUI, J.; KRAMER, M.; ZHOU, L.; LIU, F. *et al.* Current progress and future challenges in rare-earth-free permanent magnets. **Acta Materialia**, 158, p. 118-137, 2018/10/01/ 2018.
- [21] JILES, D. Introduction to magnetism and magnetic materials. New York, N. Y.: Chapman and Hall, 1989.
- [22] FARIA,R.N.; LIMA, L.F.C.P. **Introdução ao Magnetismo dos Materiais**, São Paulo, Livraria da Física, 2005.
- [23] CULLITY, B.D. **Introduction to Magnetic Materials**, Massachusetts, Addison-Wesley, 1972.
- [24] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering**. John wiley & sons NY, 2011.

- [25] PADILHA, A. F. **Microestrutura e Propriedades**. São Paulo: Hemus, 1997.
- [26] NISHIUCHI, T. Nd–Fe–B-Based Sintered Magnet. *In*: FUJISAKI, K. (Ed.). **Magnetic Material for Motor Drive Systems: Fusion Technology of Electromagnetic Fields**. Singapore: Springer Singapore, 2019. p. 309-327.
- [27] MENDES NETO, T. **Estudo Microestrutural e Propriedades Magnéticas em Ímãs Permanentes Sinterizados à Base de PrFeCoBNb com Adições de Elementos de Liga**, Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, SP, Brasil, 2011.
- [28] FIDLER, J.; KNOCH, K. G. ELECTRON-MICROSCOPY OF ND-FE-B BASED MAGNETS. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 80, n. 1, p. 48-56, Aug 1989. Article.
- [29] FIDLER, J.; KNOCH, K. G.; KRONMULLER, H.; SCHNEIDER, G. ANALYTICAL TEM STUDY OF AL-DOPED, 2-PHASE ND-FE-B SINTERED MAGNETS. **Journal of Materials Research**, 4, n. 4, p. 806-814, Jul-Aug 1989. Article.
- [30] SAGAWA, M.; HIROSAWA, S. Magnetic hardening mechanism in sintered R–Fe–B permanent magnets. **Journal of Materials Research**, 3, n. 1, p. 45-54, 1988.
- [31] HERBST, J. F.; CROAT, J. J. NEODYMIUM IRON BORON PERMANENT-MAGNETS. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 100, n. 1-3, p. 57-78, Nov 1991. Review.
- [32] COEY, J. M. D. Magnetism in future. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 226, p. 2107-2112, May 2001.

- [33] SUGIMOTO, S. Current status and recent topics of rare-earth permanent magnets. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 44, n. 6, p. 11, Feb 2011. ISSN 0022-3727.
- [34] LOEWE, K.; BROMBACHER, C.; KATTER, M.; GUTFLEISCH, O. Temperature-dependent Dy diffusion processes in Nd-Fe-B permanent magnets. **Acta Materialia**, v. 83, p. 248-255, Jan 2015. ISSN 1359-6454.
- [35] YAN, G. L.; McGUINNESS, P. J.; FARR, J.P.G.; HARRIS, I.R. Optimisation of the processing of Nd-Fe-B with dysprosium addition. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 491, n. 1-2, p. L20-L24, Feb 2010. ISSN 0925-8388.
- [36] BINNEMANS, K.; JONES, P. T.; BLANPAIN, B.; GERVEN, T. V.; YANG, Y.; WALTON, A.; BUCHERT, M. Recycling of rare earths: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 51, p. 1–22, Jul 2013. ISSN 0959-6526.
- [37] HONO, K.; SEPEHRI-AMIN, H. Strategy for high-coercivity Nd-Fe-B magnets. **Scripta Materialia**, v. 67, n. 6, p. 530-535, Sep 2012. ISSN 1359-6462.
- [38] STEGEN, K. S. Heavy rare earths, permanent magnets, and renewable energies: An imminent crisis. **Energy Policy**, v. 79, p. 1-8, Apr 2015. ISSN 0301-4215.
- [39] PATHAK, A. K.; GSCHINEIDNER Jr., K.A.; KHAN, M.; McCALLUM, R.W.; PECHARSKY, V.K. High performance Nd-Fe-B permanent magnets without critical elements. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 668, p. 80-86, May 2016. ISSN 0925-8388. Disponível em: <<Go to ISI<>://WOS:000371763700012 >>.
- [40] HOENDERDAAL, S.; ESPINOZA, L. T.; MARSCHEIDER-WEIDEMANN, F.; GRAUS, W. Can a dysprosium shortage threaten green energy technologies? **Energy**, v. 49, p. 344-355, Jan 2013. ISSN 0360-5442.

- [41] SAGAWA, M.; FUJIMURA, S.; YAMAMOTO, H.; MATSUURA, Y. *et al.* PERMANENT-MAGNET MATERIALS BASED ON THE RARE EARTH-IRON-BORON TETRAGONAL COMPOUNDS. **IEEE Transactions on Magnetics**, 20, n. 5, p. 1584-1589, 1984. Article.
- [42] HERBST, J. F.; CROAT, J. J.; PINKERTON, F. E.; YELON, W. B. RELATIONSHIPS BETWEEN CRYSTAL-STRUCTURE AND MAGNETIC-PROPERTIES IN Nd₂Fe₁₄B. **Physical Review B**, 29, n. 7, p. 4176-4178, 1984.
- [43] FARIA, R.N. **Structures and Properties of Pr/Nd-Fe-B-(Cu) Permanent Magnets and Alloys**, Tese de PhD, University of Birmingham, 1993.
- [44] HIROSAWA, S.; MATSUURA, Y.; YAMAMOTO, H.; FUJIMURA, S. *et al.* MAGNETIZATION AND MAGNETIC-ANISOTROPY OF R₂Fe₁₄B MEASURED ON SINGLE-CRYSTALS. **Journal of Applied Physics**, 59, n. 3, p. 873-879, Feb 1986. Article.
- [45] TAKIISHI, H. **Estudo da Microestrutura e Propriedades de Ligas Magnéticas e Ímãs Permanentes de Terras Raras-Metals de Transição-Boro Processados com Hidrogênio**, Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, SP, Brasil, 2001.
- [46] NEIVA, A. C.; TSCHIPTSCHIN, A. P.; MISSELL, F. P. Phase diagram of the Pr₂Fe₁₄B system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 217, n. 2, p. 273-282, 1995/02/01/ 1995. ISSN 0925-8388. Available at:
< <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092583889401356X> >.
- [47] MURAKAMI, R. K. Novos materiais magnéticos para ímãs de alta performance. Tese de Doutorado, IFUSP, 2005.
- [48] DAVIES, H. A. Nanocrystalline exchange-enhanced hard magnetic alloys. **Journal of magnetism and magnetic materials**, 157, p. 11-14, 1996.

- [49] COEHOORN, R.; DE MOOIJ, D. B.; DUCHATEAU, J.; BUSCHOW, K. H. J. Novel permanent magnetic materials made by rapid quenching. **Le Journal De Physique Colloques**, 49, n. C8, p. C8-669, 1988.
- [50] GALEGO, E.; SERNA, M. M.; DE FARIA JUNIOR, R. N. Evaluation of mean crystallite size on magnetic powder by scanning electron microscopy and synchrotron diffractometry. **Materials Sciences and Applications**, 2014, 2014.
- [51] DA SILVA, M. R. M.; FIM, R. G. T.; SILVA, S. C.; CASINI, J. C. S. *et al.*, **Influence of alloying elements Zr, Nb and Mo on the microstructure and magnetic properties of sintered Pr-Fe-Co-B based permanent magnets**. Trans Tech Publ. 440-444.
- [52] SILVA, M. R. M.; FIM, R. G. T.; SILVA, S. C.; CASINI, J. C. S. *et al.* Microestrutural and Magnetic Properties Characterization of PrFeCoB-Based Alloys and Permanent HD Sintered Magnets. **Blucher Physics Proceedings**, 3, n. 1, p. 73-76, 2016.
- [53] SILVA, S. C.; DUVAIZEM, J. H.; TAKIISHI, H., **Crystallite size and magnetic properties of HDDR powders obtained from PrFeCoBNb alloys**. Trans Tech Publ. 308-313.
- [54] SILVA, S. C. D. **Estudo da influência da temperatura nas propriedades magnéticas e na microestrutura nos ímãs permanentes à base de Pr-Fe-B-Nb-Co obtidos com hidrogênio**. Tese de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, SP, Brasil, 2007.
- [55] FIM, R. G. T. **Influência dos parâmetros de processamento na microestrutura e nas propriedades magnéticas de ímãs permanentes de (Nd, Pr) FeB**, Tese de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, SP, Brasil, 2018.

- [56] JING, X.; SHIHONG, Y.; DUNBO, Y.; ZONGAN, L. *et al.* Influence of solidification rate on microstructures of cast strips and corresponding sintered NdFeB magnets. **Journal of rare earths**, 24, n. 1, p. 306-309, 2006.
- [57] FIDLER, J.; SCHREFL, T. Overview of Nd-Fe-B magnets and coercivity. **Journal of Applied Physics**, 79, n. 8, p. 5029-5034, Apr 1996. Article; Proceedings Paper.
- [58] CROAT, J. J. **Rapidly solidified neodymium-iron-boron permanent magnets**. Woodhead Publishing, 2017. 0081022263.
- [59] BROWN, D. N.; WU, Z.; HE, F.; MILLER, D. J. *et al.* Dysprosium-free melt-spun permanent magnets. **Journal of Physics. Condensed Matter**, 26, n. 6, 2014.
- [60] CUI, S. L.; OUYANG, G. Y.; MA, T.; MACZIEWSKI, C. R.; LEVITAS, V. I.; ZHOU, L.; KRAMER, M. J.; CUI, J. Thermodynamic and kinetic analysis of the melt spinning process of Fe-6.5 wt.% Si alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 771, p. 643-648, Jan 2019. ISSN 0925-8388. Available at: <<Go to ISI>://WOS:000449621500082 >.
- [61] FRANCO, V. C. de **Estudo das Propriedades Magnéticas e Estruturais do (Nd,Pr)Fe-B Nanocristalino com Adição de TiC e Cr**, Tese de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade de Caxias do Sul, RS, Brasil, 2009.
- [62] BASSIM, N.; KIMINAMI, C. S.; KAUFMAN, M. J.; OLIVEIRA, M. F.; PERDIGAO, M.; FILHO, W. J. B. Crystallization behavior of amorphous Al₈₄Y₉Ni₅Co₂ alloy. **Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 304, p. 332-337, May 2001. ISSN 0921-5093. Available at: <<Go to ISI>://WOS:000168457100057 >.

- [63] MARASHI, S. P. H.; ABEDI, A.; KAVIANI, S.; ABOUTALEBI, S. H.; RAINFORTH, M.; DAVIES, H. A. Effect of melt-spinning roll speed on the nanostructure and magnetic properties of stoichiometric and near stoichiometric Nd-Fe-B alloy ribbons **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 42, n. 11, p. 8, Jun 2009. ISSN 0022-3727.
Available at: <<Go to ISI>://WOS:000266250300045 >.
- [64] MEIRA, M. A.; MOISÉS, L. C.; DA SILVA, M. R. M.; JANASI, S. R. et al. Prfeb based alloys obtained by melt spinning for the production of permanent magnets. **Materials Science Forum**. 1012 MSF: p. 314-318, Oct. 2020.
- [65] HONO, K.; SEPEHRI-AMIN, H. Reprint of Prospect for HRE-free high coercivity Nd-Fe-B permanent magnets. **Scripta Materialia**, v. 154, p. 277-283, 2018. Available at: <<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85048314753&doi=10.1016%2fj.scriptamat.2018.05.003&partnerID=40&md5=0b636e7c48998c383f5c7208d9a9d9ab>>.
- [66] CASTLE, E.; SHERIDAN, R.; ZHOU, W.; GRASSO, S.; WALTON, A.; REECE, M. J. High coercivity, anisotropic, heavy rare earth-free Nd-Fe-B by Flash Spark Plasma Sintering. **Scientific Reports**, v. 7, Sep 2017. ISSN 2045-2322.
Available at: <<Go to ISI>://WOS:000410063400063 >.
- [67] LIU, Z. W.; HUANG, H. Y.; GAO, X. X.; YU, H. Y. *et al.* Microstructure and property evolution of isotropic and anisotropic NdFeB magnets fabricated from nanocrystalline ribbons by spark plasma sintering and hot deformation. **Journal of Physics D-Applied Physics**, 44, n. 2, p. 10, Jan 2011. Article.
- [68] ZAGAR, K.; KOCJAN, A.; KOBE, S. Magnetic and microstructural investigation of high-coercivity net-shape Nd-Fe-B-type magnets produced from spark-plasma-sintered melt-spun ribbons blended with DyF₃. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 403, p. 90-96, Apr 2016. ISSN 0304-8853. Available at: <<Go to ISI>://WOS:000366588000014 >.

- [69] ZHANG, Z. Y.; ZHAO, L. Z.; ZHONG, X. C.; JIAO, D. L. *et al.* Phase precipitation behavior of melt-spun ternary Ce₂Fe₁₄B alloy during rapid quenching and heat treatment. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 441, p. 429-435, Nov 2017.
- [70] LAI, R.; CHEN, R.; YIN, W.; TANG, X. *et al.* High performance (La, Ce, Pr, Nd)-Fe-B die-upset magnets based on misch-metal. **Journal of Alloys and Compounds**, 724, p. 275-279, 2017. Article.
- [71] ALAM, M. K.; HAN, G. B.; KANG, S. S. High coercivity Pr₂Fe₁₄B/ α -Fe nanocomposite permanent magnets with Zr addition. **Rare Metals**, 39, n. 1, p. 41-47, 2020. Article.
- [72] LI, Y.; PENG, S. J.; ZHANG, M.; WANG, S. H. *et al.* Magnetic properties and microstructure of nanocomposite (La, Pr)₃Fe₁₄B ribbons by doping La element. **AIP Advances**, 9, n. 3, 2019. Article.
- [73] PATHAK, A. K.; KHAN, M.; GSCHNEIDNER Jr., K.A.; McCALLUM, R.W.; ZHOU, L.; SUN, K.; DENNIS, K.W.; ZHOU, C.; PINKERTON, F.E.; KRAMER, M.J.; PECHARSKY, V.K. Cerium: An Unlikely Replacement of Dysprosium in High Performance Nd-Fe-B Permanent Magnets. **Advanced Materials**, v. 27, n. 16, p. 2663-2667, 2015. ISSN 1521-4095. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adma.201404892> >.
- [74] SARAFRAZIAN, S.; GHASEMI, A.; TAVOOSI, M. Magnetic characterization of nanocrystalline Fe₁₄Nd₂B₁ alloy during melt spinning and subsequent annealing. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 402, p. 115-123, 2016/03/15/ 2016. ISSN 0304-8853. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885315308234> >.
- [75] HARLAND, C. L.; DAVIES, H. A. Magnetic properties of melt-spun Nd-rich NdFeB alloys with Dy and Ga substitutions. **Journal of alloys and compounds**, 281, n. 1, p. 37-40, 1998.

- [76] LI, H. J.; WU, Q.; YUE, M.; LI, Y. Q. *et al.* Structure and magnetic properties of nanocrystalline dysprosium powders. **Rare Metals**, 39, n. 1, p. 28-35, 2020. Article.
- [77] TANG, X.; LI, M.; JU, J.; YIN, W. *et al.* High thermal stability of hot-deformed Nd–Fe–B magnets by spraying Pr₇₀Cu₃₀ powders on melt-spun powders. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 498, 2020. Article.
- [78] HARRIS, I. R.; MCGUINNESS, P. J.; JONES, D. G. R.; ABELL, J. S. ND-FE-B PERMANENT-MAGNETS - HYDROGEN ABSORPTION DESORPTION STUDIES (HADS) ON ND₁₆FE₇₆B₈ AND ND₂FE₁₄B. **Physica Scripta**, T19B, p. 435-440, 1987. Article.
- [79] KIANVASH, A.; HARRIS, I. R. The influence of free iron on the hydrogen decrepitation capability of some Nd(Pr)-Fe-B alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 279, n. 2, p. 245-251, 1998. Article.
- [80] COEY, J.M.D. **Rare-earth iron permanent magnets**. New York: Oxford University Press, 1996. 522 p.
<https://docplayer.com.br/docs-images/72/67483324/images/39-0.jpg>
- [81] HARRIS, I. R.; NOBLE, C.; BAILEY, T. THE HYDROGEN DECREPITATION OF AN ND₁₅FE₇₇B₈ MAGNETIC ALLOY. **Journal of the Less-Common Metals**, 106, n. 1, p. L1-L4, 1985a. Letter.
- [82] FARIA, R. N.; ABELL, J. S.; HARRIS, I. R. HIGH COERCIVITY SINTERED PR-FE-B-CU MAGNETS USING THE HYDROGEN DECREPITATION PROCESS. **Journal of Alloys and Compounds**, 177, n. 2, p. 311-320, Dec 1991. Article.
- [83] FARIA, R. N.; YIN, X. J.; ABELL, J. S.; HARRIS, I. R. Microstructural and magnetic studies of Pr-Fe-B-Cu HD sintered magnets. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 129, n. 2-3, p. 263-270, 1994. Article.

- [84] FARIA, R. N.; ABELL, J. S.; HARRIS, I. R. THE EFFECT OF INGOT HEAT-TREATMENT ON THE MAGNETIC-PROPERTIES OF PR-FE-B-CU HYDROGEN DECREPITATION SINTERED MAGNETS. **Journal of Alloys and Compounds**, 185, n. 1, p. 81-88, Jul 1992. Article.
- [85] FARIA, R. N.; TAKIISHI, H.; LIMA, L.; COSTA, I. Praseodymium-based HD-sintered magnets produced using a mixture of cast alloys. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 237, n. 3, p. 261-266, Dec 2001. Article.
- [86] CORFIELD, M. R.; HARRIS, I. R.; WILLIAMS, A. J. The effects of annealing at 1000°C for 24h on the extrinsic properties of Pr-Fe-B and Nd-Fe-B-type sintered magnets. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 322, n. 1, p. 36-45, 2010/01/01/ 2010.
- [87] MURAL, Z.; KOLLO, L.; XIA, M. L.; BAHL, C. R. H. *et al.* The effect of nano-TiC addition on sintered Nd-Fe-B permanent magnets. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 429, p. 23-28, May 2017. Article.
- [88] SHUMKIN, S. S.; PROKOF'EV, P. A.; SEMENOV, M. Y. Production of Permanent Magnets for Magnetically Hard Alloys Using Rare-Earth Metals. **Metallurgist**, 63, n. 5-6, p. 462-468, Sep 2019. Article.
- [89] SONG, J.; GUO, S.; DING, G. F.; CHEN, K. *et al.* Boundary structure modification and coercivity enhancement of the Nd-Fe-B magnets with TbCu doping by the process of pre-sintering and hot-pressing. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 469, p. 613-617, Jan 2019. Article.
- [90] 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**, 463, n. 1, p. 180-188, 2008/09/08/ 2008.
- [91] TAKIISHI, H.; LIMA, L.; FARIA, R. N. The production of rare-earth sintered magnets by a low-cost powder technique. **Powder Technology**, 127, n. 3, p. 223-225, Nov 2002. Article.

[92] TAKIISHI, H.; LIMA, L. F. C. P.; COSTA, I.; FARIA, R. N. The influence of process parameters and alloy structure on the magnetic properties of NdDyFeBNb HD sintered magnets. **Journal of Materials Processing Technology**, 152, n. 1, p. 1-8, 2004/10/01/ 2004.

[93] CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**. Addison-Wesley Publishing, 1956.

[94] EMURA, M. Propriedades magnéticas de ímãs aglomerados e nanocristalinos. Tese de Doutorado, IFUSP, 1999.

[95] ALTOÉ, M. V. P. Propriedades magnéticas e microestrutura em liga Ferro-6,4% Silício obtida por solidificação rápida, Tese de Doutorado, EPUSP, 1992.

[96] MURAKAMI, R. K.; RECHENBERG, H. R.; NEIVA, A. C.; MISSELL, F. P. *et al.* Effect of Ti and C additions on structural and magnetic properties of (Pr, Nd)-Fe-B nanocrystalline magnetic materials. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 320, n. 14, p. e65-e68, 2008.

[97] BARRA-BARRERA, A. D.; MURAKAMI, R. K.; PARTITI, C. S. M.; VILLAS-BOAS, V. Mössbauer study of nanocrystalline PrFeB and PrFeCrB alloys. **Journal of magnetism and magnetic materials**, 226, p. 1426-1427, 2001.

[98] FILE, I. P. D. International Centre for diffraction Data, edited by WF McClune. **Newtown Square, PA**, p. 19073-13272, 2005.

[99] MARTINEZ, L. G. **Estudo da Estrutura Cristalina do Composto Supercondutor $H_{1-x}Re_xBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ - Hg,Re - 1223**, Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, SP, Brasil, 2005.

[100] Young, R. A. (Ed.), **The rietveld method**, IUCr Monographs on Crystallography - 5, IUCr, Oxford, 1995.

- [101] YOUNG, R. A. **The rietveld method**, Oxford University Press, 1993.
- [102] FERREIRA, É. A. **Estudo das Propriedades Magnéticas e da Microestrutura em Ímãs Permanentes à Base de Pr-Fe-B-Co-Nb Obtidos Pelos Processos HD e HDDR**, Tese de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, SP, Brasil, 2008.
- [103] VIEIRA, D. A.; SANTOS, M. P.; LIMA, D. S. G.; RODRIGUEZ, Y. P. M. *et al.* PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NÚCLEO DE FERRO PURO OBTIDO POR METALURGIA DO PÓ PARA APLICAÇÃO COMO CAPTADOR EM ENERGY HARVESTING. **HOLOS**, 3, p. 74-81, 2015.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax (0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento,
associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e
administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**
