

## **ESTUDO MICROESTRUTURAL DE ÍMÃS DO TIPO Pr-Fe-Co-B-Zr-Ga SINTERIZADOS**

A. G. Fusco, G. J. Santos, H. Takiishi, R. N. Faria

**Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN**

CEP 05422-970, SP, Brasil, e-mail: ag.fusco@ig.com.br

### **RESUMO**

*Estudos recentes mostram que as propriedades magnéticas de ímãs sinterizados do tipo  $Pr_{12,6}Fe_{68,3}Co_{11,6}B_6Zr_{0,5}Ga_1$ , produzidos pelo processo de decrepitação por hidrogênio (HD), podem ser influenciadas substancialmente pela presença de Co, Zr e Ga. Esses ímãs permanentes foram produzidos utilizando-se misturas de ligas fundidas, em proporções idênticas. Ímãs padrões com as composições  $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ ,  $Pr_{16}Fe_{75,5}B_8Zr_{0,5}$  e  $Pr_{17}Fe_{76,5}B_5Cu_{1,5}$  foram usados como comparação. A adição de Zr (0,5 %at) melhorou o fator de quadratura (FQ) dos ímãs sinterizados de PrFeB mas, com uma diminuição da coercividade intrínseca. No presente trabalho, a microestrutura desses ímãs foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) na tentativa de revelar a razão deste comportamento magnético. As micrografias foram obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) e analisadas por dispersão de energia de raios-X (EDX). Foi mostrada a influência das adições de Co, Ga e Zr na microestrutura dos ímãs à base de Pr. As fases presentes nesses ímãs permanentes processados por HD foram observadas e identificadas por EDX.*

Palavras-Chave: Ímãs Sinterizados; Decrepitação por Hidrogênio; Ligas PrFeBZr.

### **INTRODUÇÃO**

Após o desenvolvimento dos ímãs permanentes à base de terras raras (Sagawa et al. 1984), vários trabalhos foram realizados com a finalidade de melhorar suas propriedades, como a temperatura de Curie e coeficiente de temperatura da remanência e da coercividade. O caminho encontrado para melhorar estas propriedades magnéticas tem sido a substituição química de um ou mais elementos (por exemplo Co, Zr, Ga, Al, Nb, etc.) (Jiang et al. 1988; Pourarian et al. 1988; Jiang et al. 1989). A utilização do processo de decrepitação por hidrogênio das ligas magnéticas na fabricação destes ímãs à base de terras raras teve a finalidade de diminuir custos de produção (Harris, 1987; Ragg et al. 1997).

Atualmente, estudos realizados utilizando-se a técnica de misturas de ligas magnéticas mostraram que este é um caminho eficiente para aumentar a remanência e, conseqüentemente, o produto de energia nos ímãs à base de praseodímio (Faria et al. 2001). Utilizando-se esta técnica de mistura de ligas na produção é possível controlar a composição final desses ímãs de terras raras.

Ímãs HD sinterizados à base de Pr que foram produzidos com mistura de ligas magnéticas e com adição de 0,5 % at. de Zr mostraram uma melhora considerável no fator de quadratura mas, com dramática diminuição da coercividade intrínseca. Adições de Co e/ou Ga melhoraram a coercividade intrínseca destes ímãs. O aumento no produto de energia verificado nestes ímãs foi atribuído ao aumento na fração volumétrica da fase  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (Faria et al. 2001). A alteração na coercividade foi decorrente provavelmente do fator microestrutural (ainda que a adição de Zr é conhecida por aumentar a anisotropia magnetocristalina) (Faria, 2002). Já, para os ímãs com adições de Cu não se verificou melhoria nas propriedades magnéticas.

Em estudos microestruturais de ligas magnéticas e ímãs  $\text{Nd}_{14}\text{Zr}_1\text{Fe}_{78}\text{B}_7$  verificou-se que o Zr não dissolve (~0,1at%) na fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $\Phi$ ) e não pode alterar suas propriedades intrínsecas (temperatura de Curie, anisotropia e magnetização de saturação)(Alliberti, 1989). O Zr concentra-se em precipitados na fase rica em Pr que são sólidos na temperatura de sinterização e podem modificar significativamente a cinética de crescimento de grãos. Consequentemente a influência do Zr nas propriedades magnéticas é tipicamente um efeito microestrutural. As fases encontradas no  $\text{Nd}_{14}\text{Zr}_1\text{Fe}_{78}\text{B}_7$  foram:  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (matriz),  $\text{ZrB}_2$  (partículas aciculares) geralmente entrelaçadas com a fase rica em Nd(Alliberti, 1989).

Pollard et al., 1988, verificaram, por microscopia de Lorentz, que os precipitados de Zr estão fortemente presos na fase  $\Phi$  e que perturbam a estrutura de domínio, fornecendo regiões de forte ancoramento (“pinning”) nas paredes de domínio.

Por outro lado, substituindo o Fe por Co nos ímãs NdFeB, verificou-se uma baixa coercividade que foi atribuída a existência da fase magneticamente mole rica em Co ou seja,  $\text{NdCo}_2$  e  $\text{Nd}(\text{Co},\text{Fe})_3$ . Essas fases são regiões de nucleação de domínios reversos. Com a adição de Ga, nestes ímãs, essas fases não foram encontradas e foi observada um aumento da coercividade(Fidler et al. 1990).

Neste trabalho estudou-se a influência da adição de Zr e Ga na microestrutura dos ímãs HD sinterizados à base de Pr obtidos pela mistura de ligas magnéticas. Os ímãs estudados possuem as seguintes composições:  $\text{Pr}_{14,3}\text{Fe}_{71,9}\text{Co}_{5,8}\text{B}_7\text{Zr}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}$ ,  $\text{Pr}_{14,5}\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Zr}_{0,5}$ ,  $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{75,5}\text{B}_8\text{Zr}_{0,5}$  e  $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$ . A liga magnética e o ímã com a composição  $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  foi usada como comparação. Este trabalho apresenta estudos das fases presentes na microestrutura desses ímãs obtidas por EDX e faz uma correlação entre a microestrutura e as propriedades magnéticas dos mesmos.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Para a obtenção dos ímãs HD sinterizados foram utilizadas ligas magnéticas com as seguintes composições: (liga 1)  $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{75,5}\text{B}_8\text{Zr}_{0,5}$ ; (liga 2)  $\text{Pr}_{13}\text{Fe}_{80,5}\text{B}_6\text{Zr}_{0,5}$ ; (liga 3)  $\text{Pr}_{12,6}\text{Fe}_{68,3}\text{Co}_{11,6}\text{B}_6\text{Zr}_{0,5}\text{Ga}_1$ ; (liga 4)  $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$ . Os ímãs foram produzidos conforme procedimento descrito na referência e não foi aplicado tratamento térmico após sinterização (Faria et al. 2001). O ímã  $\text{Pr}_{14,3}\text{Fe}_{71,9}\text{Co}_{5,8}\text{B}_7\text{Zr}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}$  foi produzido com as ligas (1) e (3) em proporções iguais e o  $\text{Pr}_{14,5}\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Zr}_{0,5}$  com as ligas (1) e (2). Ímã com a composição  $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  foi preparado para

comparação. O estudo microestrutural das ligas magnéticas e dos ímãs HD-sinterizados foi realizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Philips XL 30) e as fases presentes analisadas por EDX. As amostras foram preparadas por técnicas convencionais de metalografia.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 1 encontram-se as propriedades magnéticas e densidades dos ímãs sinterizados estudados neste trabalho.

**Tabela 1.** Propriedades magnéticas de ímãs sinterizados de Pr-Fe-B(Faria et al. 2001).

Composição do ímã (%at)	$B_r$ [T] (±0,02)	$H_c$ [T] (±0,02)	$(BH)_{máx}$ [Kj/m <sup>3</sup> ] (±5)	SF [razão]	densidade [g/cm <sup>3</sup> ] (± 0,03)
Pr <sub>14,3</sub> Fe <sub>72,1</sub> Co <sub>5,8</sub> B <sub>7</sub> Zr <sub>0,5</sub> Ga <sub>0,5</sub>	1,20	0,92	261	0,70	7,27
Pr <sub>14,5</sub> Fe <sub>78</sub> B <sub>7</sub> Zr <sub>0,5</sub>	1,23	0,72	277	0,90	7,35
Pr <sub>16</sub> Fe <sub>75,5</sub> B <sub>8</sub> Zr <sub>0,5</sub>	1,19	0,67	266	0,96	7,33
Pr <sub>17</sub> Fe <sub>76,5</sub> B <sub>5</sub> Cu <sub>1,5</sub>	1,08	0,64	175	0,64	7,30
Pr <sub>16</sub> Fe <sub>76</sub> B <sub>8</sub> (padrão)	1,16	1,21	253	0,68	7,31

Na Figura 1 está mostrada a micrografia do ímã Pr<sub>16</sub>Fe<sub>76</sub>B<sub>8</sub> (utilizada como padrão), onde foram identificadas as fase matriz ( $\Phi$ ), fase boreto ( $\eta$ ), fase rica em Pr (W),. Na Tabela 2 está apresentada as composições das fases presentes neste ímã.

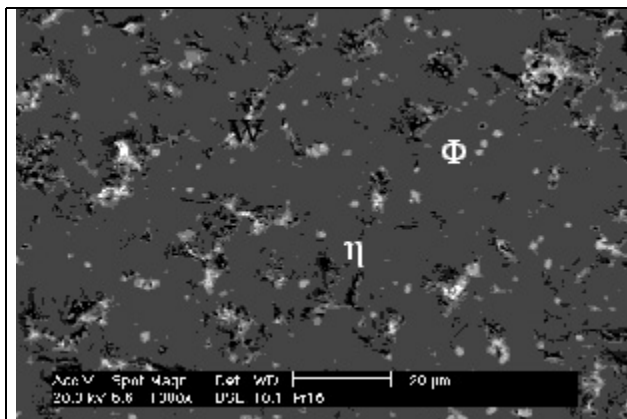


Figura 1: Micrografia obtida no MEV por elétrons retro-espalhados do ímã padrão Pr<sub>16</sub>Fe<sub>76</sub>B<sub>8</sub>.

Nas Figuras 2 a 4 estão mostradas as micrografias, obtidas no MEV, das ligas magnéticas. Foram identificadas as seguintes fases: fase matriz ( $\Phi$ ), fase boreto ( $\eta$ ), fase rica em Pr (W), Fe livre e Zr. As análises mostraram também que o Zr está concentrado como precipitados bem definidos e localizados na fase rica e angularmente fixados na parede da fase matriz. Para a liga (3), a presença do gálio foi predominante na fase rica em Pr e com pouca presença na fase rica em Zr. Nas Tabelas

3, 4 e 5 estão mostradas as composições das fases obtidas por EDX das ligas (1), (2) e (3), respectivamente.

Tabela 2. Análise das fases presentes no ímã padrão  $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ .

Fase		Pr	Fe
		At%	At%
$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	$\Phi$	$13,3 \pm 0,3$	$86,7 \pm 1,7$
$\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$	$\eta$	$20,7 \pm 0,4$	$79,3 \pm 1,6$
$\text{Pr}_3\text{Fe}$	W	$77,2 \pm 1,5$	$22,8 \pm 0,5$

Na Figura 5 está mostrada a micrografia da liga  $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$ . Foram identificadas as fases  $\Phi$ , rica em Pr (com presença acentuada de Cu) e Fe livre. As composições das fases da liga  $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$  estão apresentadas na Tabela 6.

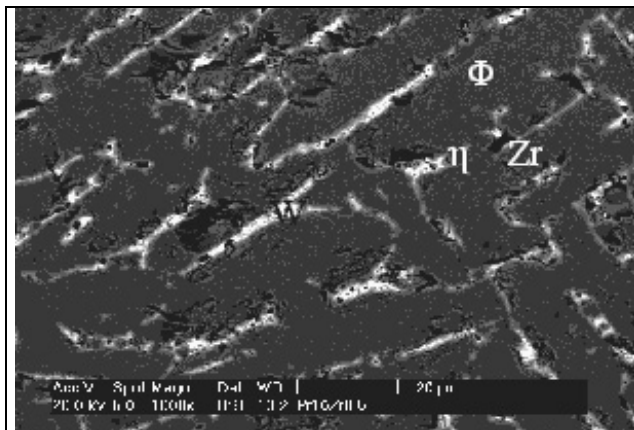


Figura 2: Micrografia obtida no MEV por elétrons retro-espalhados do  $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{75,5}\text{B}_8\text{Zr}_{0,5}$  (liga 1).

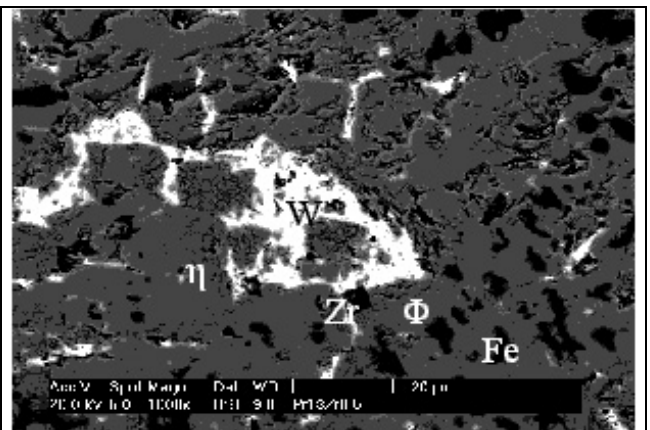


Figura 3: Micrografia obtida no MEV por elétrons retro-espalhados do  $\text{Pr}_{13}\text{Fe}_{80,5}\text{B}_6\text{Zr}_{0,5}$  (liga 2).

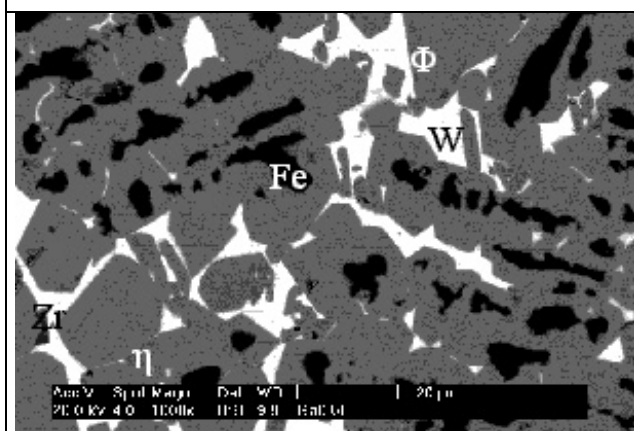


Figura 4: Micrografia obtida no MEV por elétrons retro-espalhados do  $\text{Pr}_{12,6}\text{Fe}_{68,3}\text{Co}_{11,6}\text{B}_6\text{Zr}_{0,5}\text{Ga}_1$  (liga 3).

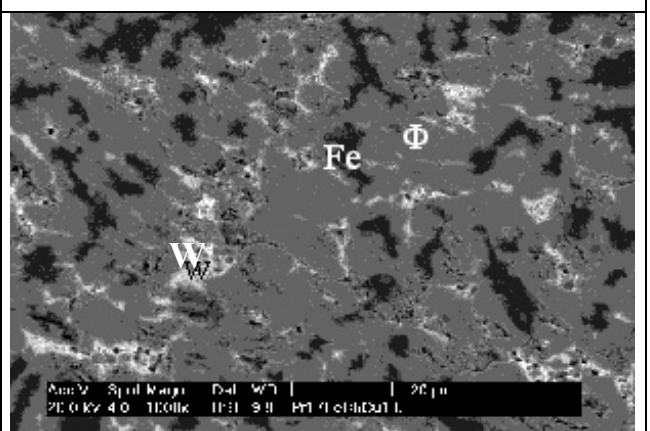


Figura 5: Micrografia obtida no MEV por elétrons retro-espalhados do  $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$  (liga 4).

Tabela 3. Análise das fases presentes na liga  $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{75,5}\text{B}_8\text{Zr}_{0,5}$  obtidas por EDX.

<i>Fase</i>		<i>Pr</i>	<i>Fe</i>	<i>Zr</i>
		%At	%At	%At
$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	$\Phi$	14,2±0,3	85,4±1,7	traços
Boreto	$\eta$	21,6±0,4	78,0±1,6	traços
Rica Pr	W	85,7±1,7	8,5± 0,2	0,9±0,1
Rica Zr	Zr	14,6±0,3	57,2±1,1	28,2±0,6

Tabela 4. Análise das fases presentes na liga  $\text{Pr}_{13}\text{Fe}_{80,5}\text{B}_6\text{Zr}_{0,5}$  obtidas por EDX.

<i>Fase</i>		<i>Pr</i>	<i>Fe</i>	<i>Zr</i>
		%At	%At	%At
$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	$\Phi$	13,3±0,3	86,8±1,7	traços
Rica Pr	W	90,6±1,8	8,5± 0,2	0,9±0,1
Fe livre	<i>Fe</i>	3,6 a 7,9	91,8 a 96,1	traços
Rica Zr	Zr	1,2 a 2,5	65,8 a 75,5	23,3 a 31,7

Tabela 5. Análise das fases presentes na liga  $\text{Pr}_{12,6}\text{Fe}_{68,3}\text{Co}_{11,6}\text{B}_6\text{Zr}_{0,5}\text{Ga}_1$  obtidas por EDX.

<i>Fase</i>		<i>Pr</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ga</i>	<i>Zr</i>
		%At	%At	%At	%At	%At
$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	$\Phi$	12,9±0,3	71,8±1,4	13,7±0,3	Traços	Traços
$\text{Nd}_{1+\epsilon}(\text{FeCo})_4\text{B}_4$	$\eta$	21,3±0,4	62,9±1,3	14,8±0,3	Traços	Traços
Rica Pr	W	57,4± 1,2	8,1± 0,2	22,1± 0,4	11,8±0,3	Traços
Fe livre	<i>Fe</i>	1,2±0,1	87,6±1,8	10,6±0,2	Traços	Traços
Rica Zr	Zr	4,0±0,1	51,9±1,0	12,7±0,3	0,9±0,1	30,4±0,6

Tabela 6. Análise das fases presentes na liga  $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$  obtidas por EDX.

<i>Fase</i>		<i>Pr</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>
		%At	%At	%At
$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	$\Phi$	13,1±0,3	86,4±1,7	traços
Rica Pr	W	68,2 a 81,1	8 a 11,3	10,6 a 20,5
Fe livre	<i>Fe</i>	1,3 a 4,2	95,1 a 98,3	traços

Nas Figuras 6, 7 e 8 estão mostradas as micrografias dos ímãs  $\text{Pr}_{14,3}\text{Fe}_{71,9}\text{Co}_{5,8}\text{B}_7\text{Zr}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}$ ,  $\text{Pr}_{14,5}\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Zr}_{0,5}$  e  $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{75,5}\text{B}_8\text{Zr}_{0,5}$ , respectivamente. Foram identificadas as fases matriz( $\Phi$ ), boreto ( $\eta$ ) e a fase rica em Pr. Nas Tabelas 7, 8 e 9 temos as composições dos respectivos ímãs. Observamos que na fase W (rica em Pr) temos a presença de Zr. Isso indica que o precipitado de Zr está na fase rica e com uma distribuição mais homogênea. Para o ímã  $\text{Pr}_{14,3}\text{Fe}_{721,9}\text{Co}_{5,8}\text{B}_7\text{Zr}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}$  a fase rica apresenta regiões sem Zr.

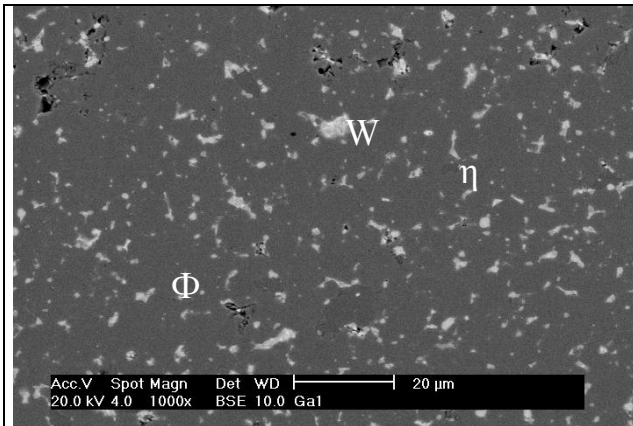


Figura 6: Micrografia obtida no MEV por elétrons retro-espalhados do ímã  $\text{Pr}_{14,3}\text{Fe}_{71,9}\text{Co}_{5,8}\text{B}_7\text{Zr}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}$ .

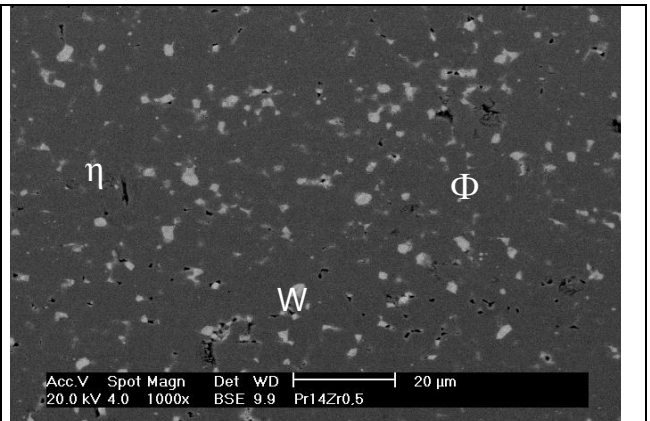


Figura 7: Micrografia obtida no MEV por elétrons retro-espalhados do ímã  $\text{Pr}_{14,5}\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Zr}_{0,5}$ .

Na Figura 9 está mostrada a micrografia do ímã  $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$ , onde foram identificadas as fases  $\Phi$ ,  $\eta$ , fase rica em Pr com presença acentuada de Cu. Na Tabela 10 está apresentada as composições das fases presentes neste ímã.

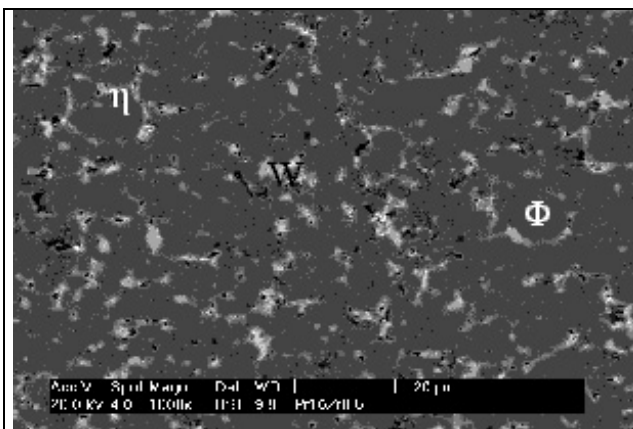


Figura 8: Micrografia obtida no MEV por elétrons retro-espalhados do ímã  $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{75,5}\text{B}_8\text{Zr}_{0,5}$ .

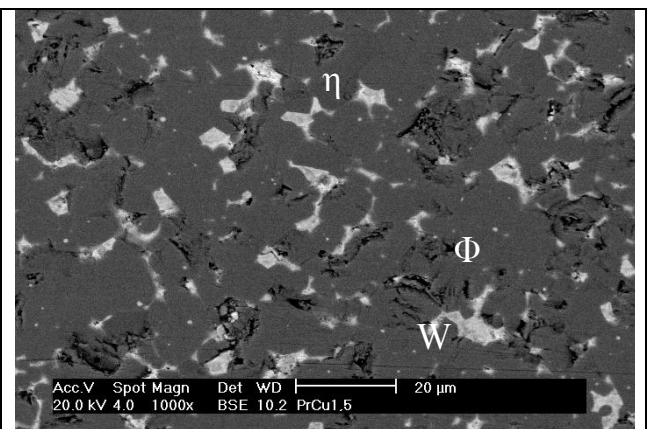


Figura 9: Micrografia obtida no MEV por elétrons retro-espalhados do ímã  $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$ .

Tabela 7. Análise das fases presentes no ímã  $\text{Pr}_{14,3}\text{Fe}_{71,9}\text{Co}_{5,8}\text{B}_7\text{Zr}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}$  obtidas por EDX.

Fase		Pr	Fe	Co	Ga	Zr
		At%	At%	At%	At%	At%
$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	$\Phi$	13,5±0,3	77,7±1,6	8,0±0,2	traços	traços
$\text{Nd}_{1+e}(\text{FeCo})_4\text{B}_4$	$\eta$	21,3±0,4	64,4±1,3	12,3±0,3	traços	traços
Rica Pr	W	46,6 a 71,5	22,2 a 38,8	2,4 a 10,6	1,7 a 6,0	traços-13,6

Tabela 8. Análise das fases presentes no ímã  $\text{Pr}_{14,5}\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Zr}_{0,5}$  obtidas por EDX.

<i>Fase</i>		<i>Pr</i>	<i>Fe</i>	<i>Zr</i>
		At%	At%	At%
$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	$\Phi$	13,4±0,3	86,4±1,7	traços
$\text{Nd}_{1+\epsilon}(\text{FeCo})_4\text{B}_4$	$\eta$	22,7±0,5	77,0±1,5	traços
Rica Pr	W	45,5 a 83,0	15,5 a 46,3	8,1 a 20,1

Tabela 9. Análise das fases presentes no ímã  $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{75,5}\text{B}_8\text{Zr}_{0,5}$  obtidas por EDX.

<i>Fase</i>		<i>Pr</i>	<i>Fe</i>	<i>Zr</i>
		At%	At%	At%
$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	$\Phi$	13,4±0,3	86,2±1,7	traços
$\text{Nd}_{1+\epsilon}(\text{FeCo})_4\text{B}_4$	$\eta$	23,0±0,5	76,9±1,5	traços
Rica Pr	W	36,7 a 84,8	11,0 a 80,5	1,4 a 10,2

Tabela 10. Análise das fases presentes no ímã  $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$  obtidas por EDX.

<i>Fase</i>		<i>Pr</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>
		At%	At%	At%
$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	$\Phi$	13,5±0,3	85,7±1,7	traços
$\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$	$\eta$	22,1±0,4	77,2±1,5	traços
Rica Pr	W	44,3 a 87,1	12,3 a 41,8	traços-38,8

A coercividade de ímãs permanentes à base de terras raras e metais de transição se dá por ancoramento (“pinning”) ou nucleação (“nucleation”) das paredes de Bloch. No primeiro caso, típico de ímãs de samário-cobalto, a coercividade é determinada pelo aprisionamento ou ancoramento das paredes de domínio em defeitos, dentre eles precipitados presentes no material. Quanto maior for a dificuldade de movimentação das paredes dentro do material, devido a estas imperfeições, maior será a coercividade do ímã permanente (Ramesh and Srikrishina, 1988).

Já para o mecanismo de nucleação, típico de ímãs de neodímio-ferro-boro, a coercividade é determinada pelo aparecimento ou nucleação de domínios reversos. Uma vez que, um domínio com orientação contrária, nuclear na fase magneticamente dura, a parede dele percorrerá instantaneamente o grão revertendo sua magnetização. Assim, maior coercividade será obtida em materiais que apresentem uma maior dificuldade para o aparecimento de domínios reversos. Neste caso, impurezas ou precipitados presentes no material, assim como defeitos da rede cristalina, favorecem o aparecimento de domínios reversos e diminuem a coercividade, desempenhando portanto, um papel oposto àquele esperado nos materiais com coercividade controlada por ancoramento.

A presença de Zr na fase rica Pr foi responsável pela diminuição da coercividade em concordância com Kim e Camp, 1997, na medida em que os precipitados podem ser um elemento de nucleação de domínios reversos. Nos ímãs  $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{75,5}\text{B}_8\text{Zr}_{0,5}$  e  $\text{Pr}_{14,5}\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Zr}_{0,5}$  o Zr está presente em todas as regiões ricas em Pr medidas mostrando bastante homogeneidade o que proporciona o aumento no fator de quadratura. Por outro lado a presença de Co e Ga podem proporcionar regiões da fase rica sem Zr e, conseqüentemente, melhorando a coercividade.

## CONCLUSÃO

A baixa coercividade encontrada nos ímãs acima estudados está relacionada com o fator microestrutural provocado pelo Zr. Nas ligas magnéticas, o Zr está localizado e concentrado em regiões bem definidas entre a fase rica (W) e a fase matriz ( $\Phi$ ). Já, nos ímãs o Zr aparece distribuído de forma homogênea na fase rica. Nos ímãs  $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{75,5}\text{B}_8\text{Zr}_{0,5}$  e  $\text{Pr}_{14,5}\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Zr}_{0,5}$  a presença de Zr, em todas as regiões da fase rica, indica que estes precipitados podem ser um fator de nucleação de domínios reversos. Por outro lado, a presença de Co e Ga estabelecem regiões sem Zr podendo diminuir o fator de nucleação dos domínios reversos possibilitando desta forma, uma melhora na coercividade. A homogeneidade adquirida na distribuição do Zr, provavelmente propiciou o aumento do fator de quadratura. O Ga e Co diminuem a homogeneidade do Zr e, portanto, diminuiu o fator de quadratura dos ímãs.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Allibert C. H., Effect of Nb and Zr on the phases present in Nd-Fe-B alloys for permanent magnets. *J. Less-Common Metals*, v. 152, L1-L4, 1989.
- Faria, R.N.; Takiishi, H.; Lima, L.F.C.P.; Costa, I. Praseodymium-based HD-sintered magnets produced using a mixture of cast alloys. *J. Mag. Mag. Mat.*, v. 237, p.261-266, 2001.
- Faria, R.N. The influence of zirconium addition and process parameters on the magnetic properties of Pr-Fe-B sintered magnets. *J. Mag. Mag. Mat.*, v.238, p.56-64, 2002.
- Fidler, J.; Groiss, C. and Tokunaga, M. The influence of Ga-substitution on the coercivity of Nd-(FeCo)-B sintered Permanent Magnets. *IEEE Trans. Mag.*, v. 26, n<sup>o</sup> 5, p. 1948-50, 1990.
- Harris, I.R. The potential of hydrogen in permanent magnet production. *J. Less-Common Metals*, v. 131, p. 245-262, 1987.
- Jiang, S.Y.; Chen, H.Y.; Cheng, S.F.; Boltich, E.B.; Sankar, S.G.; Laughlin, D.E.; Wallace, W.E. Magnetic properties of R-Fe-B and R-Fe-Co-Al-B magnets (R=Pr and Nd). *J. Appl. Phys*, v. 64(10), p. 5510-12, 1988.
- Jiang, S.Y.; Yan, J.X.; Ma, B.M.; Sankar, S. G.; Wallace, W.E. Magnetics properties of sintered PrRFeCoB (R=Dy or Tb) magnets. In **10<sup>th</sup> Intern. Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications**, Kyoto, Japan, p.457-463, 1989.

Kim, A.S. and Camp, F.E. Microstructure of Zr Containing NdFeB. *IEEE Trans. Mag.*, v. 33, n<sup>o</sup> 5, p. 3823-25, 1997.

Pollard, R.J.; Grundy, P.J.; Parker, S.F.H. and Lord, D.G., Effect of Zr additions on the microstructural and magnetic properties of NdFeB based magnets. *IEEE Trans. Mag.*, v. 24, n<sup>o</sup> 2, p. 1626-28, 1988.

Pourarian, F.; Sankar, S. G.; Wallace, W. E. Intrinsic magnetic properties of multicomponent  $\text{Pr}_{2-x-y}\text{R}_x\text{R}'_y\text{Fe}_{11.6}\text{Co}_2\text{Al}_{10.4}\text{B}$  (R=Tb or Dy, R'=Nd X=0-0,2,y=0-0,5) compounds. *J. Mag. Mag. Mat.*, v.74, p.177-52, 1988.

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

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

Sagawa, M.; Fujimura, S.; Togawa, N.; Yamamoto, H.; Matsuura, Y. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe. *J. Appl. Phys.*,v. 55(6), p. 2083-87, 1984.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao IPEN-CNEN e à FAPESP pelos suportes fornecidos para a realização deste trabalho. Aos técnicos do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do IPEN-CNEN.

## MICROSTRUCTURAL STUDIES OF Pr-Fe-Co-B-Zr-Ga SINTERED MAGNETS

### ABSTRACT

Recent investigation has shown that the magnetic properties of  $\text{Pr}_{12.6}\text{Fe}_{68.7}\text{Co}_{11.6}\text{B}_6\text{Zr}_{0.5}\text{Ga}_1$ -type sintered magnets produced by the hydrogen decrepitation (HD) process can be influenced substantially by the presence of Co, Zr and Ga. These permanent magnets were produced using a mixture of cast alloys, in equal proportions, and standard magnets with compositions  $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ ,  $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{75.5}\text{B}_8\text{Zr}_{0.5}$  and  $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76.5}\text{B}_5\text{Cu}_{1.5}$  were used as a comparison. Zirconium addition (0.5 at%) had the effect of improving the squareness factor of the Pr-Fe-B HD sintered magnet, but at the expenses of coercivity. Cobalt and/or gallium addition improved somewhat this latter property. In the present work, the microstructure of these magnets have been investigated by scanning electron microscopy (SEM) in an attempt to reveal the reason for this magnetic behavior. Backscattered electron image on SEM and energy dispersive X-ray analysis (EDX) have also been employed in the present investigations. The influence of additions on the microstructure of these Pr-based magnets has been shown. The phases present in these HD permanent magnets have been observed and identified using EDX.

*Keywords:* Sintered Magnets; Hydrogen decrepitation; PrFeBZr-alloys