



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**ESTUDO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DA LIGA
MAGNÉTICA $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ POR REDUÇÃO-DIFUSÃO
(R/D) CALCIOTÉRMICA**

ENEIDA DA GRAÇA GUILHERME

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Tecnologia Nuclear.**

**Orientador:
Dr. José Octávio Armani Paschoal**

**São Paulo
1992**

ESTUDO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DA LIGA MAGNÉTICA
 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ POR REDUÇÃO-DIFUSÃO (R/D) CALCIOTÉRMICA

ENEIDA DA GRAÇA GUILHERME

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para a obtenção do
Grau de Mestre em Tecnologia Nuclear

Orientador: Dr. José Octávio Armani Paschoal

SÃO PAULO
1992



A meu pai com ternas
lembranças do passado e a
minha mãe com as alegrias
e memórias do presente.

MEMÓRIA

Amar o perdido
deixa confundido
este coração.

Nada pode o olvido
contra o sem sentido
apelo do Não.

As coisas tangíveis
tornam-se insensíveis
à palma da mão.

Mas as coisas findas,
muito mais que lindas,
essas ficarão.

Drummond

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. José Octávio Armani Paschoal, pela orientação, pelas sugestões e pelo apoio na execução desta dissertação.

A Edson P. Soares, Hidetoshi Takiishi, Rubens N. Faria, Deives Monzani, Elza Ullrich e Maria Tereza P. de Acevedo, integrantes do grupo de ímãs permanentes da divisão de materiais metálicos, pela prestativa colaboração no processamento dos pós da liga magnética $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$.

Ao MSc. Ricardo M. Leal Neto, pelas sugestões, pelo incentivo e, principalmente, pela compreensão nas horas mais difíceis.

Ao Dr. Hercílio R. Rechenberg, do IFUSP, pelas discussões e pelo auxílio na análise por espectroscopia Mössbauer.

Ao Dr. Henrique Kaln, da EPUSP, pela realização da análise de distribuição granulométrica pelo método laser.

Ao MSc. Nilton Morimotu e ao tecnólogo Weliton Matsumura, da EPUSP, pelo empenho na análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura.

A Waldyr Ristow, do laboratório de materiais da UFSC, pela execução da análise metalográfica dos domínios magnéticos pelo "efeito Kerr".

Ao Dr. Luís Filipe C. P. de Lima, pela amizade e pelo incentivo sempre constante.

A Dr. Elisabete J. Pessini e ao técnico Olandir V. Correa pela transformação do óxido de neodímio em cloreto pelo processo de cloretação.

À Selma Luiza Silva, Luciana R. Guimarães, Luís G. Martinez, Nelson B. de Lima, Magali de Campos, Marco Andreoli, Luís Carlos E. da Silva, Emília M.S. Seo, Vera Lúcia R. Salvador, Luís Nagamine, Eronídes Almeida e Rodolfo Politano, pessoas muito importantes neste processo de crescimento e auto-conhecimento, cada uma com o seu papel, e sem dúvida todas imprescindíveis.

A meus pais Rômulo Guilherme e Maria de Lourdes da G. Guilherme pelo incentivo e pelo apoio constante.

A CNPQ-RHAE pela concessão da bolsa de mestrado imprescindível para a execução deste trabalho.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Dr. Cláudio Rodriguez, ex-Superintendente e ao Dr. Spero Penha Morato, atual Superintendente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pela oportunidade de pesquisa e pelas facilidades proporcionadas.

ESTUDO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DA LIGA MAGNÉTICA $Nd_{15}Fe_{77}B_8$
POR REDUÇÃO-DIFUSÃO (R/D) CALCIOTÉRMICA

ENEIDA DA GRAÇA GUILHERME

RESUMO

As ligas à base de Nd, Fe e B são empregadas, comercialmente, na fabricação de ímãs permanentes de alto produto energético. No presente trabalho foram estudadas a influência das principais variáveis do processo de redução-difusão (R/D) calciotérmica para a síntese da liga magnética $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ na forma particulada.

Partindo-se da mistura de óxido de neodímio (Nd_2O_3), de ferro, da liga Fe-B e do agente redutor (cálcio metálico), todos de alta pureza, verificou-se a influência da temperatura, do tempo e das quantidades em excesso de cálcio metálico, óxido de neodímio e da liga Fe-B nas características físicas e químicas do pó final. Adicionalmente, estudou-se uma rota alternativa, partindo-se do cloreto de neodímio ($NdCl_3$), ao invés do Nd_2O_3 .

Os pós da liga magnética $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ tratados em diferentes condições foram caracterizados segundo: grau de pureza, identificação de fases (qualitativa e quantitativamente), rendimento do processo, morfologia, distribuição granulométrica e teor de oxigênio.

Os melhores resultados foram obtidos quando a R/D calciotérmica foi tratada a $1100^\circ C$ por 5 horas com excessos de 80% de cálcio, 20% de Nd_2O_3 e 20% da liga Fe-B, para uma carga de 10g. Com relação às ligas obtidas a partir do neodímio na forma de cloreto, o melhor resultado foi atingido a $950^\circ C$ por 3 horas com excesso de 50% de Ca e 20% de $NdCl_3$.

A STUDY OF PROCESS OF $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ MAGNETIC ALLOY
PREPARATION BY CALCIOTHERMIC REDUCTION-DIFFUSION (R/D)

ENEIDA DA GRAÇA GUILHERME

ABSTRACT

The alloys based on Nd, Fe and B are employed in the manufacturing of high coercivity and maximum energy product permanent magnets. In the present work the preparation of $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ alloy powder for high-performance permanent magnets by reduction-diffusion (R/D) process has been investigated.

A mixture comprising neodymium oxide (Nd_2O_3), iron and Fe-B alloy powders as well as a reduction agent (metallic calcium), all of high purity, have been reacted. The effect of variables such as reaction temperature and time, excess content of metallic calcium, neodymium oxide and Fe-B alloy was examined. Supplementary the effect of neodymium trichloride (NdCl_3) reverse side of Nd_2O_3 (raw material) was studied too.

The powders of $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ magnetic alloy have been characterized by purity, phase identification (qualitative and quantitatively), process yield, morphology, particle size distribution and oxygen content.

Reduction-diffusion treatments at 1100°C for 5 hours with 80% excess content Ca, 20% excess content Nd_2O_3 and 20% excess content Fe-B alloy gave the best results for 10g. And the R/D process employing NdCl_3 at 950°C for 3 hours with 20% excess content NdCl_3 and 50% excess content Ca gave a very good result for 10g too.

SUMÁRIO

Página

Resumo	i
Abstract	ii
I. INTRODUÇÃO	1
II. ÍMÃS PERMANENTES À BASE DE TERRAS RARAS	4
II.1. Materiais Magnéticos	4
II.2. Desenvolvimento de ímãs à base de R-Co ₅	8
II.3. Desenvolvimento de ímãs à base de Nd-Fe	10
II.4. Propriedades dos Ímãs de Nd-Fe-B	14
II.4.1. Estrutura Cristalina	14
II.4.2. Propriedades Magnéticas do Composto Nd ₂ Fe ₁₄ B	16
II.4.3. Diagrama de Fase do Sistema Ternário Nd-Fe-B	20
III. PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE LIGAS Nd-Fe-B	23
III.1. Processo de Fusão	23
III.2. Processo de Redução - Difusão Calciotérmica	24

III.3.	Comparação Entre os Dois Processos	27
III.3.1.	Matérias-Primas	27
III.3.2.	Material do Cadinho	27
III.3.3.	Operação	29
III.3.4.	Qualidade do Pó da Liga	29
III.4.	Considerações Sobre o Agente Redutor	31
III.5.	Objetivo do Presente Estudo	33
IV.	TRABALHO EXPERIMENTAL	34
IV.1.	Matéria-Prima	34
IV.2.	Método Proposto de Obtenção da Liga Nd ₁₅ Fe ₇₇ B ₈	34
IV.2.1.	Método Alternativo de Obtenção da Liga Nd ₁₅ Fe ₇₇ B ₈ por R/D Calciotérmica	39
IV.3.	Métodos de Caracterização	41
IV.3.1.	Difratometria de Raios X	41
IV.3.2.	Determinação do Teor de Cálcio	41
IV.3.3.	Microscopia Ótica	42
IV.3.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura	42
IV.3.5.	Determinação do Tamanho Médio de Partículas e Área de Superfície Específica	43

IV.3.6.	Determinação da Distribuição Granulométrica de Partículas	43
IV.3.7.	Espectroscopia Mössbauer	44
IV.3.8.	Determinação do Rendimento do Processo de R/D Calciotérmica	47
IV.3.9.	Determinação do Teor de Oxigênio	47
V.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
V.1.	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	48
V.2.	ESTUDO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO DE OBTENÇÃO DA LIGA MAGNÉTICA $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ POR R/D CALCIOTÉRMICA	58
V.2.1.	Influência da Temperatura de R/D Calciotérmica	58
V.2.2.	Influência do Tempo de R/D Calciotérmica	61
V.2.3.	Influência da Concentração, em Excesso, de Cálcio Metálico	65
V.2.4.	Influência do Teor, em Excesso, do Óxido de Neodímio	68
V.2.5.	Estudo da Etapa de Remoção do Agente Redutor	71
V.2.6.	Tamanho e Forma das Partículas	73
V.2.7.	Estudo da Etapa de Moagem	76
V.2.8.	Emprego do Cloreto de Neodímio (NdCl_3)	81
V.2.9.	Tamanho e Forma das Partículas	84

VI.	CONCLUSÕES	88
VII.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	90
VIII.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

ÍNDICE DE FIGURAS

Página

Figura 1-	Curvas Típicas de magnetização	5
Figura 2-	Ciclo de histerese	6
Figura 3-	a) Curva de desmagnetização, b) produto energético em função do campo desmagnetizante	7
Figura 4-	Produto energético máximo e coercividade dos ímãs permanentes	8
Figura 5-	Célula unitária do composto $Nd_2Fe_{14}B$. A razão c/a nesta figura está exagerada para enfatizar a distorção das redes hexagonais do ferro (após Herbst et al.)	14
Figura 6-	Diagrama de bloco das correlações da microestrutura com as propriedades magnéticas e com as etapas de processamento	18
Figura 7-	Corte isotérmico do sistema ternário Nd-Fe-B, a $900^{\circ}C$ para as ligas pobres em neodímio e $700^{\circ}C$ para as ligas ricas em neodímio	20
Figura 8-	Seção vertical do sistema ternário Nd-Fe-B	21
Figura 9-	Fluxograma das etapas de processo de obtenção de ligas de Nd-Fe-B por fusão e redução-difusão	28

Figura 10-	Diagrama de Elinghan	32
Figura 11-	Fluxograma do processo de obtenção de ligas Nd-Fe-B por R/D calciotérmica	35
Figura 12-	Equipamento utilizado para a produção da liga $Nd_{15}Fe_{77}B_8$	37
Figura 13-	Dispositivo de desintegração do produto obtido por R/D calciotérmica	38
Figura 14-	Representação de uma lorentziana	45
Figura 15-	Espectro Mössbauer da liga $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ obtida por R/D nas condições do experimento 3	46
Figura 16-	Resultado da análise de difração de raios x do pó de Nd_2O_3	49
Figura 17-	Resultado da análise de difração de raios x do pó de Fe	50
Figura 18-	Resultado da análise de difração de raios x do pó da liga Fe-B	51
Figura 19-	Resultado da análise de difração de raios x dos grânulos de Ca	52
Figura 20-	Micrografias a partir do pó de Nd_2O_3	53
Figura 21-	Micrografias a partir do pó de Fe	54
Figura 22-	Micrografias a partir do pó da liga Fe-B	55
Figura 23-	Resultado da análise de distribuição granulométrica a partir do Nd_2O_3	56
Figura 24-	Resultado da análise de distribuição granulométrica a partir do Fe	56

Figura 25-	Resultado da análise de distribuição granulométrica a partir da liga Fe-B	57
Figura 26 a 29-	Resultados da análise de difração de raios x das ligas obtidas nos experimentos 1, 2, 3 e da liga ligada importada	60
Figura 30 a 33-	Resultados da análise de difração de raios x das ligas obtidas nos experimentos 4, 5, 3 e da liga importada	63
Figura 34 a 37-	Resultados da análise de difração de raios x das ligas obtidas nos experimentos 7, 8, 3 e 9	66
Figura 38 a 41-	Resultados da análise de difração de raios x das ligas obtidas nos experimentos 10, 11, 12 e da liga importada	70
Figura 42-	Micrografia do pó da liga obtida nas condições do experimento 3 (MEV)	73
Figura 43-	Micrografia do pó da liga obtida nas condições do experimento 3 (estereoscopia)	74
Figura 44-	Micrografias do pó da liga obtida nas condições do experimento 3 (microscopia ótica)	75
Figura 45-	Resultado da análise de distribuição granulométrica da liga sem moagem	76
Figura 46-	Resultado da análise de distribuição granulométrica dos pós das ligas obtidas após diferentes tempos de moagem	77

Figura 47-	Resultado da análise de oxigênio e do tamanho médio de partícula por laser em função do tempo de moagem em moinho de bolas com ciclo-hexano	78
Figura 48-	Micrografias de amostras obtidas segundo as condições do experimento 3 após diferentes tempos de moagem (MEV)	80
Figura 49 a 51-	Resultados da análise de difração de raios x das ligas obtidas nos experimentos 13, 14 e da liga importada	83
Figura 52-	Resultado da análise de distribuição granulométrica da liga obtida nas condições do experimento 14 sem moagem	85
Figura 53-	Micrografias do pó da liga obtida nas condições do experimento 14 (microscopia ótica)	86
Figura 54-	Micrografia do pó da liga obtida nas condições do experimento 14 (MEV)	87

ÍNDICE DE TABELAS

Página

Tabela I-	Comparação entre composição e propriedades de diferentes ímãs permanentes comerciais	13
Tabela II-	Sítios atômicos, ocupações e coordenadas x, y e z (em unidades dos parâmetros da rede a=8,81 e c=12,19) para o composto $Nd_2Fe_{14}B$ obtidos pela análise de difratometria de nêutrons à temperatura ambiente	15
Tabela III-	Parâmetros da rede cristalina e densidade dos compostos tipo $R_2Fe_{14}B$	16
Tabela IV-	Propriedades dos compostos $R_2Fe_{14}B$ à temperatura de 4,2K. Os valores da constante de anisotropia magnética (J_s) e do campo de anisotropia foram obtidos à temperatura ambiente. Os valores são a média dos valores encontrados na literatura	19
Tabela V-	Energia livre padrão de formação dos óxidos de alguns elementos	25
Tabela VI-	Algumas propriedades dos ímãs $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ produzidos por diferentes técnicas metalúrgicas	26
Tabela VII-	Elementos chave na tecnologia de produção de ímãs permanentes de terras raras	30

Tabela VIII-	Discriminação das ligas Nd-Fe-B obtidas por R/D calciotérmica em diferentes condições de processamento	39
Tabela IX-	Energias livres de formação e pontos de fusão do NdCl_3 , CaCl_2 e Ca	40
Tabela X-	Discriminação das ligas Nd-Fe-B obtidas por R/D calciotérmica a partir do NdCl_3	41
Tabela XI-	Resultados da análise química por espectrografia de emissão ótica a partir do Nd_2O_3 , Fe, Fe-B e de Ca (ppm)	48
Tabela XII-	Distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I ₀) referentes aos picos mais intensos de difração de raios x do Nd_2O_3 comercial e padronizado	49
Tabela XIII-	Distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I ₀) referentes aos picos mais intensos de difração de raios x do Fe comercial e padronizado	50
Tabela XIV-	Distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I ₀) referentes aos picos mais intensos de difração de raios x da liga Fe-B comercial e padronizada	51
Tabela XV-	Resultados da análise da área de superfície específica	57
Tabela XVI-	Resultados da análise química por espectrografia de emissão ótica a partir das amostras obtidas nos experimentos 1, 2, 3 e da liga importada (ppm)	59

Tabela XVII-	Distâncias interplanares (d) e intensidades relativas (I/I ₀) referentes aos picos mais intensos de difração de raios x das amostras obtidas nos experimentos 1, 2, 3, da liga importada e da fase ϕ	59
Tabela XVIII-	Resultados da análise por espectroscopia Mössbauer	61
Tabela XIX-	Resultados da análise química por espectrografia de emissão ótica a partir das amostras obtidas nos experimentos 4, 5, 3 e da liga importada (ppm)	62
Tabela XX-	Distâncias interplanares (d) e intensidades relativas (I/I ₀) referentes aos picos mais intensos de difração de raios x das amostras obtidas nos experimentos 4, 5, 3, da liga importada e da fase ϕ	64
Tabela XXI-	Resultados da análise por espectroscopia Mössbauer	64
Tabela XXII-	Distâncias interplanares (d) e intensidades relativas (I/I ₀) referentes aos picos mais intensos de difração de raios x das amostras obtidas nos experimentos 7, 8, 3, 9 e da fase ϕ	67
Tabela XXIII-	Resultados da análise por espectroscopia Mössbauer	67
Tabela XXIV-	Resultados da análise química por espectrografia de emissão ótica a partir das amostras obtidas nos experimentos 10, 11, 12 e da liga importada (ppm)	68

Tabela XXV-	Distâncias interplanares (d) e intensidades relativas (I/I ₀) referentes aos picos mais intensos de difração de raios x das amostras obtidas nos experimentos 10, 11, 12, da liga importada e da fase ϕ	69
Tabela XXVI-	Resultados da análise por espectroscopia Mössbauer	71
Tabela XXVII-	Resultados da análise química do cálcio para diferentes tempos de desintegração	72
Tabela XXVIII-	Resultados da análise química de oxigênio em amostras obtidas após desintegração com e sem lixívia ácida	72
Tabela XXIX-	Resultados da análise por energia dispersiva de raios x	74
Tabela XXX-	Comparação entre os valores do tamanho médio de partículas determinados pelo método Fisher e Laser e do teor de oxigênio	78
Tabela XXXI-	Resultados da análise química por espectrografia de emissão ótica a partir das amostras obtidas nos experimentos 13, 14 e da liga importada (ppm)	81
Tabela XXXII-	Distâncias interplanares (d) e intensidades relativas (I/I ₀) referentes aos picos mais intensos de difração de raios x das amostras obtidas nos experimentos 13, 14, da liga importada e da fase ϕ	82
Tabela XXXIII-	Resultados da análise por espectroscopia Mössbauer	84

I. INTRODUÇÃO

Desde a descoberta dos fenômenos eletromagnéticos tem-se verificado o papel significativo e crescente que os materiais magnéticos passaram a exercer em vários ramos da atividade humana.

Assim é, que a grande maioria dos dispositivos que envolvem a conversão de energia elétrica em energia mecânica, e vice-versa, utiliza-se de ímãs. Estes materiais também estão presentes quando o objetivo é o sensoriamento de movimento, sendo os componentes fundamentais de dispositivos de equipamentos que atendem desde setores específicos, como a diagnose médica, até o mundo mais prático e de interesse comercial da automação industrial. O grande avanço tecnológico nestas áreas está intimamente associado ao desenvolvimento de materiais magnéticos, particularmente os ímãs permanentes.

Nos últimos vinte anos, o desenvolvimento destes ímãs caracterizou-se pelo emprego de novos materiais baseados, geralmente, na combinação de elementos da família de terras raras (R) e metais de transição (T). Esta combinação propiciou a obtenção de ímãs cada vez mais poderosos, capazes de trabalhar em ambientes altamente desmagnetizantes sem perda de suas características. Tais propriedades advêm da anisotropia magnetocristalina, posteriormente discutida, bastante intensa naqueles materiais, bem como de um elevado produto energético máximo $(BXH)_{\text{máx}}$ - uma grandeza proporcional à máxima energia magnética por unidade de volume do material. Tal produto chega a ser superior a 20 MGOe^[1], portanto muito maior do que o encontrado nos ímãs tradicionais.

Na procura de compostos R-Fe, de elevadas propriedades magnéticas, foram obtidos pela primeira vez em 1983 ímãs de Nd-Fe-B processados por metalurgia do pó^[2]. Rapidamente, estes magnetos mostraram-se capazes de competir, em várias áreas com os ímãs de Sm-Co, previamente desenvolvidos e até então de melhor desempenho.

A metalurgia do pó é uma das técnicas mais utilizadas na produção dos modernos super-ímãs, pois permite a obtenção de partículas monocristalinas suficientemente pequenas a ponto de que

suas dimensões sejam equivalentes às de um único domínio magnético (monodomínio). Tais partículas podem ser orientadas mais facilmente, sob ação de um campo magnético na direção de mais fácil magnetização do cristal, antes de serem processadas, o que contribui para um aumento da magnetização do produto final. Para que estes magnetos apresentem boa resistência mecânica e que suas propriedades magnéticas não sejam degradadas pela oxidação, utiliza-se a sinterização ou mesmo a aglomeração das partículas com polímeros.

As ligas de terras raras com metais de transição que merecem destaque devido a suas excepcionais propriedades magnéticas são SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ e $\text{Nd-Fe-B}^{[3]}$. Os ímãs de Sm-Co são especialmente indicados para o trabalho a temperaturas elevadas, pois deixam de ser magnéticos a 1000K, enquanto que os ímãs de Nd-Fe-B perdem suas propriedades a 585K. No entanto, quando a temperatura não for um fator limitante, os magnetos de Nd-Fe-B são preferidos, sobretudo nos casos que envolvem produção em grande escala, como por exemplo na indústria automotiva. A razão disso é que o samário é uma terra rara pouco abundante (ao contrário do neodímio) e o cobalto um material estratégico de alto custo e baixa disponibilidade (ao contrário do ferro). Atualmente, os ímãs sinterizados de Nd-Fe-B, ocupam uma fatia de mais de 14% do mercado mundial de magnetos e prevê-se para daqui dez anos a triplicação deste valor^[4]. Motores de arranque, servomotores e micromotores de corrente contínua, usados na indústria automotiva, em computadores, ou válvulas e bombas de equipamentos médicos, são exemplos das aplicações comerciais destes supermagnetos^[5]. Eles também são os substitutos dos ímãs de ALNICO - ímãs à base de ferro contendo alumínio, níquel e cobalto - de focagem de feixe de elétrons, tubos guias de ondas, mancais magnéticos, alto-falantes, interruptores, geradores e equipamentos audiovisuais^[5].

A título de ilustração do impacto tecnológico advindo da substituição de ímãs permanentes tradicionais pelos novos magnetos de terras raras, convém citar a evolução do projeto de servomotores. Estes equipamentos, a partir da referida substituição, passaram a ser concebidos sob novas configurações, o que resultou em vantagens técnicas inquestionáveis como: maior eficiência por volume unitário; possibilidade de um alto pico de torque; melhora na dissipação de calor; menor constante de tempo eletro-mecânica; linearidade na curva torque-corrente ou torque-

velocidade; melhor flexibilidade, menor risco de desmagnetização, e melhor confiabilidade^[5].

O Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, sensível a estes avanços, iniciou em 1986, um programa de desenvolvimento de ímãs permanentes, que, associado ao programa de separação de terras raras, visa a produção de magnetos com alto produto energético, com base e insumos totalmente nacionais. É neste contexto que se insere o presente trabalho. A fim de que os objetivos deste estudo sejam melhor compreendidos e situados na produção de ímãs avançados far-se-á primeiramente uma revisão histórica destes magnetos, bem como dos processos de obtenção das ligas de Nd-Fe-B em questão.

II. ÍMAS PERMANENTES À BASE DE TERRAS RARAS

II.1. Materiais Magnéticos

De acordo com o comportamento magnético, os materiais podem ser classificados em: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos^[6]. Nos materiais diamagnéticos, a magnetização de saturação (M_s) é oposta ao campo aplicado (H_{apl}), enquanto que, nos materiais paramagnéticos e antiferromagnéticos, ela se dá no mesmo sentido de H_{apl} . Consequentemente, estes últimos apresentam efeitos magnéticos fracos. Já, os materiais ferro e ferrimagnéticos, são caracterizados pela existência de regiões espontaneamente magnetizadas no seu interior, mesmo sem um campo aplicado. Estas regiões são conhecidas como domínios magnéticos. As direções de magnetização dos vários domínios distribuem-se aleatoriamente de forma que a magnetização total é nula. Esta característica gera fortes efeitos magnéticos quando sujeitos a um H_{apl} .

Na figura 1 pode-se observar a diferença no comportamento magnético destes materiais quando sujeitos à ação de um campo magnético externo. A linha a representa a curva de magnetização dos materiais diamagnéticos, enquanto que a linha b representa o comportamento dos materiais paramagnéticos e antiferromagnéticos. Os materiais ferro e ferrimagnéticos comportam-se, sob um campo aplicado H_{apl} , como ilustrado na linha c. Para altos valores de H_{apl} , a magnetização torna-se constante e seu valor é definido como magnetização de saturação (M_s). Após a saturação e com o decréscimo de H_{apl} até zero, nota-se que a magnetização decresce lentamente até um valor diferente de zero. Esta grandeza é denominada magnetização remanente (M_r). Desta forma, estes materiais conseguem reter uma certa imantação, mesmo na ausência de um campo externo.

Normalmente, a curva de magnetização é construída a partir da densidade de fluxo (B), e do campo aplicado (H_{apl}). A relação que associa M e B é expressa por:

$$B = H_{apl} + 4\pi M \quad (1)$$

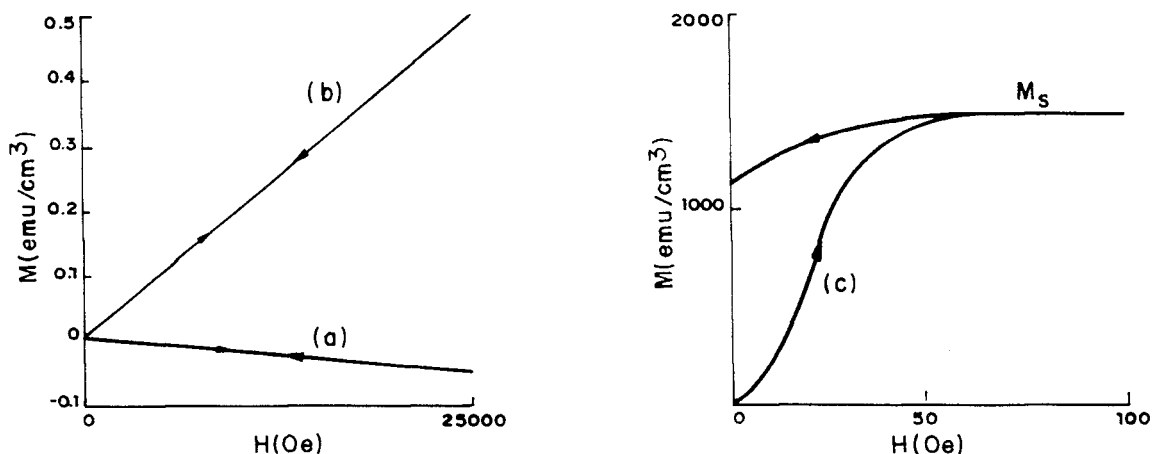


Figura 1- Curvas típicas de magnetização: (a) materiais diamagnéticos, (b) materiais paramagnéticos e antiferromagnéticos, e (c) materiais ferro e ferrimagnéticos^[6].

A figura 2 mostra um exemplo típico da curva de magnetização para um material ferro ou ferrimagnético. Com o aumento do campo aplicado atinge-se o ponto de saturação (B_s). Em seguida, ao se reduzir H_{apl} a zero, nota-se que a densidade de fluxo (B) segue a curva 2 até o ponto B_r , denominado densidade residual ou remanência.

Para se reduzir B a zero é necessário aplicar um campo negativo, denominado de campo coercivo ($-H_c$). Com o aumento do campo (curva 2), atinge-se a densidade de saturação ($-B_s$), com a polaridade oposta. A redução do campo novamente a zero deixa uma magnetização residual ou densidade de fluxo residual ($-B_r$) e para reduzir B a zero deve-se aplicar um campo coercivo $+H_c$ (curva 3). Aumentando-se o campo ainda mais, o material fica novamente saturado, com a polaridade original (curva 3), completando, assim, o ciclo denominado histerese magnética.

Os ímãs permanentes pertencem ao grupo dos materiais magneticamente duros, ou seja, necessitam de altos campos externos para atingir a saturação. Uma vez saturados, devem suportar a ação de campos magnéticos reversos, ou seja, devem resistir à desmagnetização. Assim, é de particular interesse a seção do

segundo quadrante no ciclo de histerese, mais comumente conhecida como curva de desmagnetização, conforme pode ser visto na figura 3. As principais propriedades magnéticas que caracterizam estes materiais encontram-se neste quadrante.

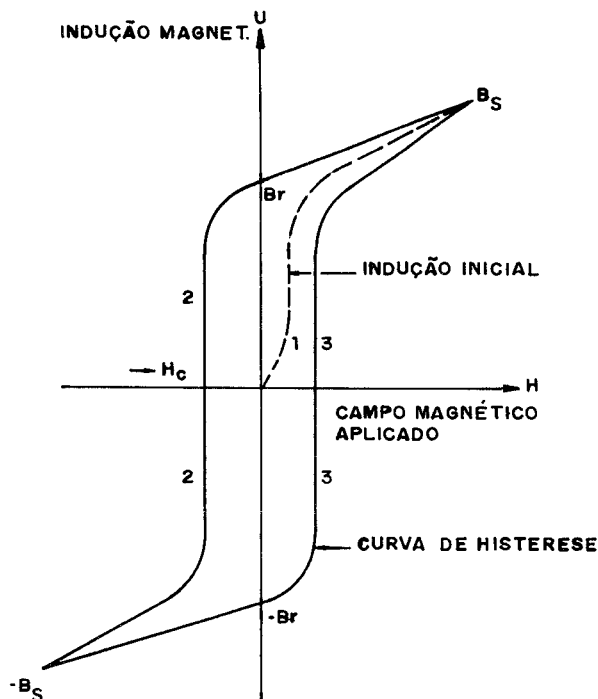


Figura 2- Ciclo de histerese^[6].

As intersecções da curva com o eixo B e com o eixo H_{apl} determinam, respectivamente, a densidade de fluxo residual máxima possível (B_r), ou a remanência do material, e o campo coercivo máximo ou coercividade (H_c). Geralmente, é desejável que os materiais utilizados para magnetos permanentes tenham não só uma elevada remanência, mas também uma alta coercividade, pois isto dificulta, a desmagnetização do ímã na presença de intensos campos externos.

O produto energético máximo, $(BXH)_{m\acute{a}x}$ é também outra propriedade magnética importante, pois está diretamente relacionado com o bom desempenho de um magneto permanente. Esta grandeza é inversamente proporcional ao volume do material magnético necessário para se criar um determinado campo magnético numa certa região do espaço. Portanto, quanto maior for o valor de

$(BXH)_{\text{máx}}$ menor será o volume por ele ocupado. Na figura 3a, o $(BXH)_{\text{máx}}$ é representado pelo ponto P, e é proporcional à área do retângulo sombreado. Na figura 3b pode-se observar o produto energético como função do campo reverso. A melhor condição corresponde, justamente, ao $(BXH)_{\text{máx}}$, associado ao ponto P da figura 3a.

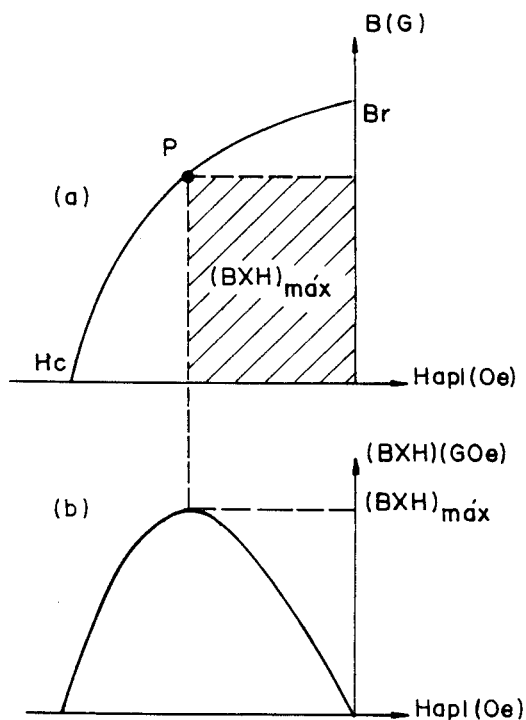


Figura 3- a) Curva de desmagnetização e b) produto de energia em função do campo desmagnetizante^[6].

O desenvolvimento dos ímãs permanentes à base de terras raras (R) e metais de transição (T), em particular as ligas de SmCo_5 , na década de setenta^[5], e de $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, na década de oitenta^[2], contribuiu para o aumento do valor de $(BXH)_{\text{máx}}$ em relação aos melhores ímãs à base de alumínio-níquel-cobalto, mais conhecidos como ALNICO^[6], como apresentado na figura 4. Conseqüentemente, estes novos super-ímãs assumem grande significado, onde a redução do peso e do volume é necessária, como é o caso dos supercomputadores e dos veículos aeroespaciais. Na figura 4a e 4b pode-se observar o desenvolvimento do $(BXH)_{\text{máx}}$ e do campo coercivo dos ímãs produzidos desde o início do século XX até

os dias de hoje com a nova geração de supermagnetos à base de terras raras^[5].

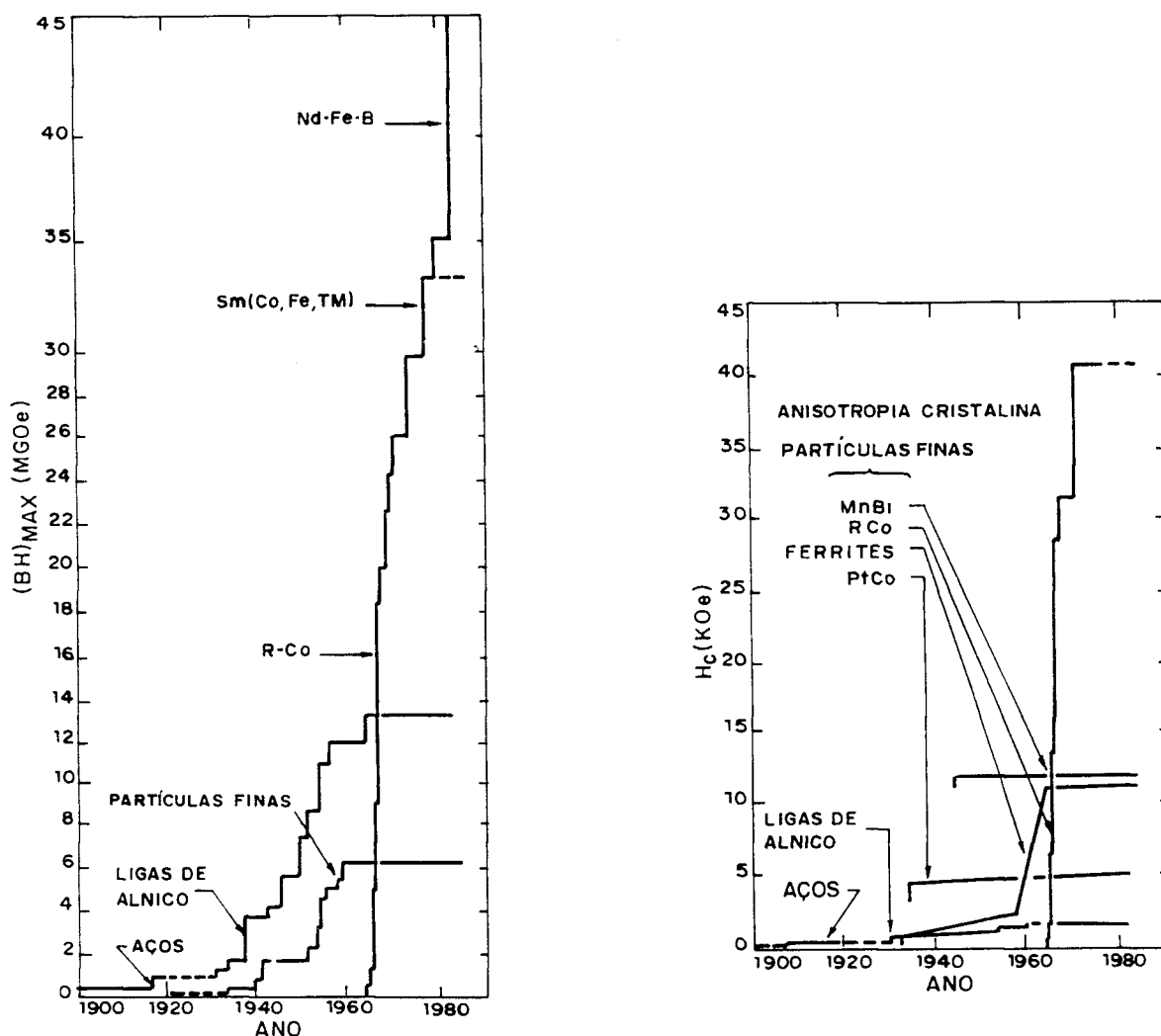


Figura 4- Produto energético máximo e coercividade dos ímãs permanentes^[5].

II.2. Desenvolvimento de ímãs à Base de $R-Co_5$

Após o desenvolvimento bem sucedido dos ímãs permanentes à base de alumínio-níquel-cobalto com produtos energéticos superiores a 13MGOe^[6,7], na década de sessenta, constatou-se que

os novos materiais utilizados para a obtenção de magnetos permanentes deveriam possuir uma elevada anisotropia cristalina, ao invés de uma anisotropia de forma, como é o caso dos ALNICOS. A alta anisotropia cristalina impede a reversão magnética dos domínios e, conseqüentemente, proporciona uma maior coercividade (H_c). Isto motivou a pesquisa, por volta da década de sessenta, de materiais que apresentassem fases cristalinas anisotrópicas, preferencialmente, hexagonais ou tetragonais, e que combinassem a alta magnetização de saturação, com a alta anisotropia magnetocristalina^[8]. Os fatores que determinaram a escolha de compostos intermetálicos, à base de terras raras e metais de transição (R-T) foram:

- a). a maioria dos elementos de terras raras possui ordenação magnética e elevados momentos magnéticos a baixas temperaturas^[9];
- b). a grande diferença entre os raios atômicos dos elementos de terras raras e dos metais de transição ($M = \text{Mn, Fe, Co e Ni}$), aumenta a tendência de formação de compostos intermetálicos^[10];
- c). a maioria destes compostos intermetálicos exibe o ordenamento magnético devido ao acoplamento da terra rara (4f) com o metal de transição (3d)^[11].

Após vários estudos^[12], observou-se que quase todas as terras raras formavam compostos intermetálicos do tipo R_2T_{17} , RT_5 e R_2T_7 , além de várias fases metaestáveis. A utilização destes novos compostos para a fabricação de ímãs permanentes se deve ao fato de possuírem uma elevada saturação magnética, uma alta temperatura de Curie (T_c), e uma altíssima anisotropia magnetocristalina^[6]. Porém, apenas alguns compostos do tipo RCO_5 , com $R = \text{Y, Ce, Pr, Nd ou Sm}$ ^[13], apresentaram boas propriedades magnéticas para ímãs permanentes. Dentre as várias possibilidades do tipo $R-Co_5$, somente o composto $SmCo_5$, apresentou ótimas propriedades magnéticas, quando medidas em um pó constituído de partículas finas^[11], ou em um ímã permanente maciço, preparado pelos processos de metalurgia do pó^[12-16]. Desde os primeiros avanços com esta nova classe de materiais, os compostos R-Co, e

mais recentemente, os do tipo R-Fe, têm formado a base para a produção comercial e o futuro desenvolvimento de super-ímãs.

II.3. Desenvolvimento de Ímãs à Base de Nd-Fe

Históricamente, o desenvolvimento de magnetos permanentes do tipo R-Fe foi um pouco retardado, uma vez que:

- a). o Fe forma menos compostos intermetálicos com as terras raras do que Co;
- b). os compostos estáveis do tipo R-Fe₅, a exemplo do R-Co₅ não são formados;
- c). os compostos estáveis, como os do tipo R₂Fe₁₇, apresentam uma baixa temperatura de Curie e, geralmente, uma anisotropia cristalina planar. O composto Nd₂Fe₁₇, por exemplo, apresenta uma Tc da ordem de 60°C^[17].

Entretanto, no início da década de 70, observou-se que alguns compostos cúbicos, do tipo R-Fe₂, mais conhecidos como fases de Laves, apresentavam anisotropia magnetocristalina similar aos da série R-Co₅^[18].

O primeiro sucesso no desenvolvimento da coercividade dos compostos R-Fe₂ foi alcançado pelo tratamento de recozimento de ligas amorfas de TbFe₂ preparadas por "melt-spinning". Clark^[19] e colaboradores^[20] obtiveram coercividades acima de 240kA/m (3KOe), pelo tratamento de recozimento, que produzia grãos finos e, conseqüentemente, uma microestrutura de monodomínios. Porém, os ímãs permanentes constituídos de terras raras pesadas, como é o caso do Tb, são comercialmente inviáveis, devido ao seu alto preço. Adicionalmente, as terras raras leves apresentam um acoplamento paralelo entre R e Fe, o que acarreta altos valores de saturação magnética, enquanto que as terras raras pesadas apresentam um acoplamento antiferromagnético, gerando assim baixas saturações magnéticas.

Entretanto, as terras raras leves, (La, Ce, Pr e Nd), além de formarem poucos compostos intermetálicos, também apresentavam

baixíssimas temperaturas de Curie. Consequentemente, as fases binárias R-Fe não eram promissoras para a fabricação de magnetos permanentes. Porém, algumas modificações foram feitas a fim de que o desenvolvimento de ímãs do tipo R-Fe fosse possível. Elas foram:

- a). o estudo de fases metaestáveis e de fases que não estão em equilíbrio, ao invés de se limitar às fases em equilíbrio;
- b). o estudo de sistemas ternários e quaternários para fases estáveis termodinamicamente.

Vários pesquisadores^[2,21-24] adotaram estas duas linhas de trabalho, e na maioria das pesquisas utilizou-se a técnica de "melt-spinning" para a obtenção de ligas amorfas.

Croat et al.^[25-29] publicaram vários trabalhos sobre as propriedades das ligas $R_{0,4}Fe_{0,6}$, sendo R=Nd e Pr, obtidas por solidificação rápida. A coercividade à temperatura ambiente foi estudada como função da velocidade do disco, no aparato de "melt-spinning". Observou-se que a coercividade era máxima quando a velocidade do disco encontrava-se entre 5 e 15m/s. A microestrutura obtida, a partir de uma taxa resfriamento ótima, foi parcialmente amorfa e cristalina, mas a composição e a estrutura da fase magnética dura não puderam ser precisamente determinadas.

Durante o mesmo período, Koon e Das^[30] reportaram que as ligas Fe-B, contendo quantidades moderadas de terras raras, poderiam ser preparadas por "melt-spinning", se pequenas quantidades de La fossem adicionadas, para impedir a formação de intermetálicos do tipo R-Fe, durante o resfriamento. O recozimento de ligas amorfas $(Fe_{0,82}B_{0,18})_{0,9}Tb_{0,05}La_{0,05}$ a 920K resultou em coercividades de aproximadamente 9Koe e uma T_c de 500K. Entretanto, as baixas remanências e as pobres características de desmagnetização reduziram o interesse desta liga, como um material de bom desempenho para ímãs permanentes. As análises por difratometria de raios x permitiram associar uma ótima coercividade à mistura de finos grãos das fases estáveis R_6Fe_{23} e Fe_3B ^[31].

Mais recentemente, a pesquisa de novos compostos no sistema R-Fe, baseou-se no estudo de fases estáveis formadas nos sistemas

ternários e quaternários. Em 1983, Stadelmaier et al.^[21] apontaram para importantes estudos de inúmeros sistemas do tipo R-T-B^[33]. A descoberta destes novos compostos ternários estáveis sugeriu a possibilidade de sua utilização como ímãs permanentes. Durante o ano de 1983 efetuou-se um intenso estudo destas ligas. Koon e Das^[21], Becker^[22] e Hadjipanayis et al.^[23] apresentaram resultados sobre ligas R-Fe-B, obtidas por "melt-spinning", os quais mostravam que a microestrutura está intimamente ligada com a obtenção de boas propriedades magnéticas. Estas ligas eram constituídas de grãos finos e a fase magnética dura apresentava uma estrutura tetragonal, com uma composição similar à reportada pelos pesquisadores russos^[33]. Grande parte dos pesquisadores desta época acreditavam, que esta fase era estável e poderia ser melhor produzida por métodos convencionais de fusão, do que pelo processo de "melt-spinning". Este fato foi confirmado por Stadelmaier^[32], que produziu compostos ternários R-Fe-B, com R=Nd, Pr, La, etc, por fusão a arco. As fases magnéticas ternárias de estrutura cristalina tetragonal e elevada anisotropia magnetocristalina também foram encontradas nas ligas obtidas por este processo.

Pesquisadores da "General Motors" (GM), nos EUA, chegaram independentemente a resultados similares aos anteriormente citados. Croat^[24] obteve, à temperatura ambiente, valores de produtos energéticos $(BXH)_{\text{máx}}$ superiores a 110kJ/m^3 (14MGOe), em ligas de Nd-Fe-B e Pr-Fe-B, por "melt-spinning". A microestrutura, responsável pelos excelentes resultados de coercividade era constituída de partículas esféricas do composto tetragonal em equilíbrio. Em contradição aos outros grupos, Croat anunciou que esta fase deveria ser produzida, preferencialmente, por "melt-spinning", pois assim a coercividade seria controlada pela microestrutura de grãos finos de monodomínios.

Durante o ano de 1983, a "Sumitomo Special Metals" do Japão anunciou que iria iniciar a produção de ímãs de Nd-Fe-B por metalurgia do pó.

Sagawa et al.^[2] reportaram os resultados obtidos com os sistemas ternários de terras raras leves, Fe e B, particularmente, a liga ternária de composição 12%at. Nd, 6%at. B e 82%at. Fe, de estequiometria muito próxima à sugerida pelos pesquisadores russos^[33], que apresentou excelentes propriedades magnéticas para a utilização como ímãs permanentes. Esta liga possui uma estrutura

tetragonal com uma alta anisotropia uniaxial e uma Tc de 585K. Ligas com a composição de 15%at.Nd, 8%at.B e 77%at.Fe produzidas pelo processo convencional de metalurgia do pó, apresentaram valores de $(BH)_{\text{máx}}$ superiores a 279kJ/m^3 (35MGOe)^[2].

Na tabela I são apresentadas algumas propriedades magnéticas de diferentes ímãs permanentes. Constata-se que, apesar das excelentes propriedades magnéticas do ímã RES 270 (Nd-Fe-B), este apresenta uma baixa temperatura de Curie, se comparado com o ímã RES 190 (SmCo_5). Assim um dos maiores desafios tecnológicos é aumentar a temperatura de Curie dos magnetos de Nd-Fe-B, o que somente pode ser conseguido pela substituição química. Matsuura et al.^[34] mostraram que a substituição parcial do Fe por Co acarreta um aumento significativo na temperatura de Curie. Tem sido observado também que a substituição de Nd por Dy ocasiona uma elevação do campo coercivo intrínstico (J_{Hc}). Isto sugere que, a nova geração de super-ímãs deverá ser do tipo R-Fe-B-M, sendo que R representa Nd e outras terras raras e, M outros metais de transição.

Tabela I- Comparação entre composição e propriedades de diferentes ímãs permanentes comerciais^[35].

COMPOSIÇÃO DO MATERIAL	Nd ₂ Fe ₁₄ B (RES 270)	SmCo ₅ (RES 190)	SrFeO ₁₉ (FXD 380)
Br (T)	1,1	0,89	0,39
$(BH)_{\text{máx}}$ (KJ/m^3)	215	154	28,2
J_{Hc} (KA/m)	1000	1100	275
Permeabilidade de recuo	1,05	1,05	1,1
Ponto de Curie (°C)	310	720	450
Máxima temperatura de operação (°C)	120	250	350
Densidade ($\times 10^3 \text{ kg/m}^3$)	7,4	8,3	4,75

Os ímãs de Nd-Fe-B apresentam pelo menos uma fase magnética dura ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$)^[2], além da presença de outras fases não magnéticas, tais como a fase $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ e a fase rica em neodímio^[36]. Nos itens seguintes serão apresentados algumas características do composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, para uma melhor compreensão das propriedades destes magnetos.

II.4.1. Estrutura Cristalina

Um dos primeiros estudos detalhando a estrutura cristalina do composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ foi realizado por Herbst et al.^[37], utilizando difração de nêutrons, em amostras na forma de pó. Investigações posteriores, realizadas por Givord et al.^[38] e Shoemaker et al.^[39], utilizando difração de raios x em amostras monocristalinas, confirmaram os resultados obtidos anteriormente por Herbst.

A estrutura cristalina deste composto é tetragonal, com 68 átomos por célula unitária e pertence ao grupo espacial $P4_2/mnm$. As posições ocupadas pelos átomos nesta estrutura complexa podem ser vistas na figura 5.

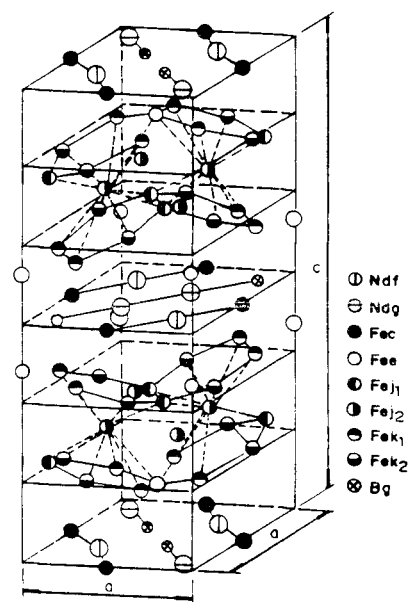


Figura 5- Célula unitária do composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. A razão c/a nesta figura está exagerada para enfatizar a distorção das redes hexagonais do ferro (após Herbst et al.^[40]).

Conforme pode ser observado na tabela II, essa estrutura apresenta seis sítios cristalográficos distintos para o Fe, dois sítios diferentes para o Nd e um único sítio para o B.

Esta estrutura é caracterizada pela distribuição de cada elemento em camadas distintas. Existem camadas de Fe em que quase todos os átomos estão concentrados, com exceção dos sítios 4c, que se encontram nas camadas de Nd-B. As camadas de Fe possuem uma estrutura semelhante à fase sigma do sistema Fe-Cr e, por esta razão, também são denotadas de camadas σ -Fe. As camadas de Nd, nas quais também estão presentes os átomos de B, são separadas pelas camadas de σ -Fe.

Tabela II- Sítios atômicos, ocupações e coordenadas x, y e z (em unidades dos parâmetros da rede $a=8,81\text{\AA}$ e $c=12,19\text{\AA}$) para o composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ obtidos pela análise de difratometria de nêutrons à temperatura ambiente^[37].

Átomo	Sítio	Ocupação	x	y	z
Nd	f	4	0,266	0,266	0,000
Nd	g	4	0,139	-0,139	0,000
Fe	k_1	16	0,224	0,568	0,128
Fe	k_2	16	0,039	0,359	0,176
Fe	j_1	8	0,097	0,097	0,205
Fe	j_2	8	0,318	0,318	0,247
Fe	e	4	0,500	0,500	0,113
Fe	c	4	0,000	0,500	0,000
B	g	4	0,368	-0,368	0,000

Na tabela III apresenta-se os valores dos parâmetros da rede (a e c) e da densidade de alguns compostos do tipo $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Tabela III- Parâmetros da rede cristalina e densidade dos compostos tipo $R_2Fe_{14}B^{[41]}$.

R	a (Å)	c (Å)	ρ (g/cm ³)
Y	8,77	12,04	6,98
La	8,82	12,34	7,39
Ce	8,76	12,11	7,78
Pr	8,80	12,23	7,45
Nd	8,81	12,20	7,59
Sm	8,80	12,15	7,76
Gd	8,79	12,09	7,88
Tb	8,77	12,05	7,92
Dy	8,76	12,01	8,05
Ho	8,75	11,99	8,09
Er	8,73	11,95	8,23
Tm	8,74	11,95	8,20
Lu	8,70	11,85	8,41

II.4.2. Propriedades Magnéticas do Composto $Nd_2Fe_{14}B$

As propriedades magnéticas dos ímãs de Nd-Fe-B são fortemente influenciadas pelas propriedades físicas intrínsecas, as quais independem da microestrutura, como é o caso da magnetização de saturação (M_s) e da temperatura de Curie (T_c), e pelas propriedades extrínsecas, as quais são diretamente influenciadas pela microestrutura, como é o caso da coercividade intrínseca (H_c), da remanescência (B_r), do produto energético $(BXH)_{máx}$ entre outras.

Os valores elevados de H_c e de $(BXH)_{máx}$ dos materiais magnéticos duros estão intimamente relacionados com composição química e com as condições de processamento do magneto.

A magnetização de saturação (M_s), por ser uma propriedade intrínseca do material, é função da fração volumétrica das fases magnéticas presentes. Nos ímãs de Nd-Fe-B, a única fase magnética dura é a $Nd_2Fe_{14}B$ (ϕ), com $M_s = 1,62T$ ^[42].

A magnetização remanente (M_r) depende tanto do M_s como do grau de orientação das partículas com relação ao eixo de fácil

magnetização. A fase ϕ apresenta o eixo c ($\langle 001 \rangle$), como o de fácil magnetização. A capacidade de orientação depende do tamanho de partícula, que garante sua monocristalinidade, e do campo magnético aplicado nesta orientação.

O campo H_k , que corresponde ao valor onde a magnetização cai aproximadamente 90% de M_r , deve ser mais próximo possível de H_c , mas será menor, dependendo da existência de regiões mais facilmente desmagnetizadas que outras.

O campo coercivo intrínseco (H_c) depende em uma primeira instância do campo de anisotropia magnetocristalina (H_a), o qual é uma propriedade intrínseca da fase magnética $Nd_2Fe_{14}B$, cujo H_a é de $7MA/m$ ^[42]. Entretanto, o campo H_a determina apenas a potencialidade do material quanto à coercividade. O campo coercivo (H_c) é a propriedade que mais depende da microestrutura e do processamento. Portanto, o controle do tempo de moagem, tamanho de partículas, tempo e temperatura de sinterização, tratamentos térmicos, teores de oxigênio, neodímio e boro, bem como a presença de outras fases magnéticas são importantes para a obtenção de magnetos com alta coercividade.

O produto energético $(BXM)_{máx}$ é, portanto, uma consequência imediata do controle das propriedades anteriormente descritas, e nestes magnetos situa-se na faixa de 30 a 50MGOe^[6].

Por isso, para se atingir uma alta performance é necessário, primeiramente, conhecer a correlação existente entre as etapas de processamento dos ímãs com a microestrutura final e as propriedades magnéticas resultantes^[43]. A figura 6 ilustra de uma forma didática estas correlações.

Na tabela IV encontram-se os valores da saturação magnética (M_s), do campo de anisotropia (H_a), da constante de anisotropia (K_1) e da temperatura de Curie (T_c) dos compostos $R_2Fe_{14}B$. Os valores de M_s foram obtidos a partir de medidas feitas em monocristais a baixas temperaturas (4,2K). No caso dos compostos $La_2Fe_{14}B$ e $Lu_2Fe_{14}B$, os valores foram obtidos a partir de partículas alinhadas em altos campos magnéticos.

Por meio dos valores de M_s apresentados na tabela IV é possível entender como se estabelece o acoplamento Fe e R. A magnetização de saturação nestes compostos sofre uma contribuição devido à existência de duas subredes distintas, a subrede do Fe e a subrede da terra rara. Atribui-se o valor de magnetização do composto $Y_2Fe_{14}B$ à contribuição proveniente da subrede do Fe, uma

vez que o elemento Y não é magnético. Dessa forma, a partir do valor de $M_s = 30,7 \mu_B/\text{F.U.}$ obtém-se, para os compostos $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, onde R é um terra rara magnética, a contribuição para a magnetização devido à subrede da terra rara (M_R). A partir do sinal de M_R pode-se concluir que o acoplamento dos momentos de R e de Fe nos compostos $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ é o mesmo dos compostos binários R-Fe^[44]. Para compostos, onde R é uma terra rara leve ($J=L-S$, R=Pr, Nd, Sm), o acoplamento é ferromagnético, ou seja, o momento total da terra rara (μ_T) acopla-se paralelamente ao momento do Fe. Em compostos, onde R é uma terra rara pesada ($J=L+S$, R=Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm), o acoplamento é antiferromagnético, isto é, o momento R acopla-se antiparalelamente ao momento do Fe. Estes resultados foram confirmados através de experimentos com difração de nêutrons^[37, 45, 46, 47].

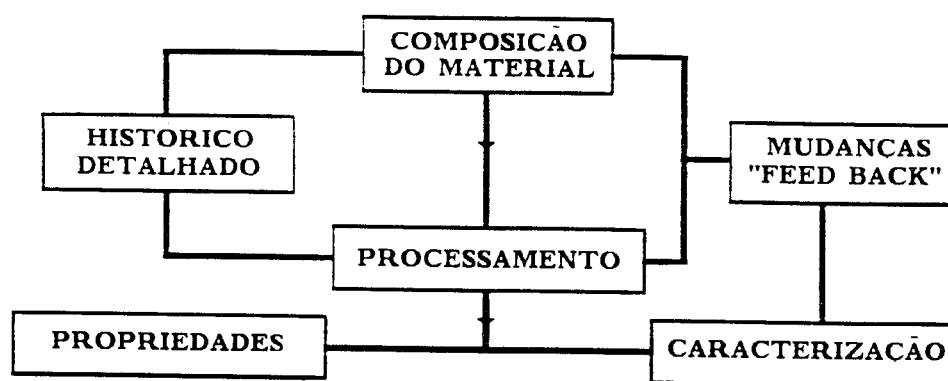


Figura 6- Diagrama de bloco das correlações da microestrutura com as propriedades magnéticas e com as etapas de processamento^[43].

A temperatura de Curie (T_c) está intimamente ligada à interação de troca entre os átomos de Fe, os átomos de R e os átomos de Fe e R. A interação Fe-Fe domina e determina T_c . A princípio, essa contribuição é a mesma para todos os compostos $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Estes dois argumentos explicam o fato de não haver uma grande variação nos valores de T_c ao longo da série. O composto $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ apresenta o maior valor de T_c entre os compostos tipo $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

A direção de fácil magnetização, à temperatura ambiente, é o eixo c da estrutura tetragonal, para todos os compostos tipo $R_2Fe_{14}B$, com exceção dos compostos, onde R= Sm, Er e Tm. Nestes casos os momentos estão no plano basal.

Tabela IV- Propriedades magnéticas dos compostos $R_2Fe_{14}B$ à temperatura de 4,2K. Os valores da constante de anisotropia (K_1), da polarização magnética (J_s) e do campo de anisotropia foram obtidos à temperatura ambiente. Os valores listados são a média dos valores encontrados na literatura^[36].

$R_2Fe_{14}B$	T_c (K)	M_s (m_B /f.u.)	J_s (T)	K_1 (MJ/m ³)	H_a (MA/m)	M_R (m_B /R)
Y	571	30,7	1,36	1,06	1,5	0
La	516	30,6	1,38	----	---	0
Ce	533	29,4	1,16	1,70	2,9	0
Pr	565	37,6	1,41	5,60	7,9	3,4
Nd	588	37,6	1,59	5,00	7,2	3,4
Sm	618	33,3	1,49	-12	----	1,3
Gd	660	17,9	0,84	0,67	1,6	-6,4
Tb	629	13,2	0,62	5,90	19,0	-8,7
Dy	593	11,3	0,67	4,50	13,4	-9,7
Ho	574	11,2	0,85	2,50	5,9	-9,7
Er	557	12,7	0,95	-0,03	----	-9,1
Tm	540	18,4	1,10	-0,03	----	-6,1
Lu	539	28,4	1,17	---	----	0

Na tabela IV, pode-se também observar que os valores do campo de anisotropia (H_a), que é o campo necessário para desviarmos a magnetização de uma direção de fácil para uma direção de difícil magnetização, são grandes para toda a série $R_2Fe_{14}B$. Entretanto, nos compostos onde R não é magnético (Y), ou tem anisotropia nula (Gd), os valores de H_a são menores. Isto, indica que grande parte da anisotropia presente nestes compostos provém da terra rara.

No sistema ternário Nd-Fe-B forma-se pelo menos uma fase magnética dura, de composição $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, também conhecida por fase ϕ na literatura técnica^[48,49,50]. Contudo, tem sido verificado que a liga de composição $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ apresenta um melhor desempenho como ímã permanente^[2]. Esta é uma liga trifásica, constituída, predominantemente, da fase ϕ , além de uma fase rica em neodímio^[51] e outra rica em boro, cuja composição é $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$, também conhecida por fase η ^[52]. Na figura 7 apresenta-se uma seção isotérmica do sistema ternário Nd-Fe-B a 700°C ^[36], onde estão representadas as fases ϕ e η . A fase rica em neodímio, em face da dificuldade de caracterizá-la, está representada nesta figura como neodímio puro, embora haja uma grande controvérsia a respeito da sua composição química^[51]. Pode-se notar, na figura 7, que a liga de composição $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ se situa dentro do campo trifásico, porém muito próximo da composição da fase ϕ , o que significa que a liga é predominantemente formada por esta fase. As outras fases (η e Nd), com pequena fração volumétrica (5-10%), se situam nos contornos dos grãos da fase ϕ . A fase η , por ser paramagnética, produz campos parasitas desmagnetizantes que podem facilitar a nucleação de domínios reversos ou deslocamento de paredes de domínios nos grãos vizinhos de ϕ , ocasionando uma redução na coercividade do ímã.

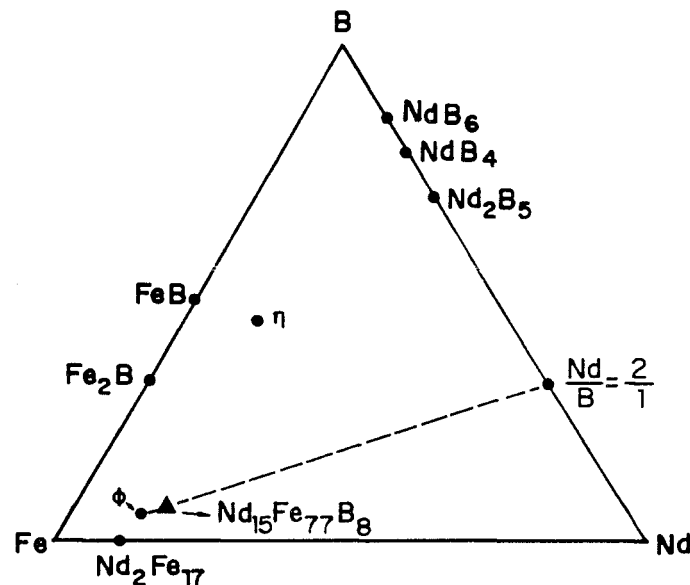


Figura 7- Corte isotérmico do sistema ternário Nd-Fe-B^[36], a 900°C para ligas pobres em neodímio e a 700°C para as ligas ricas em neodímio.

Entretanto, a fase rica em neodímio presente nos contornos de grãos de ϕ atua benéficamente, aumentando a coercividade do ímã. Esta fase, não magnética, age como uma barreira impedindo a nucleação de domínios reversos no grão de ϕ vizinho.

Um outro corte do diagrama ternário Nd-Fe-B também é mostrado na figura 8, onde a relação Nd/B é constante e igual a 2. Este corte está representado na figura 7 pela linha tracejada. Na figura 8 pode-se observar que a fase ϕ é formada a partir da reação peritética $Fe + L \rightarrow \phi$. Como esta reação é muito lenta, frequentemente não se completa, o que resulta na presença de Fe livre na liga.

Segundo Sagawa et al. [2], este problema pode ser evitado, trabalhando-se com a composição $Nd_{15}Fe_{77}B_8$, indicada pela seta B na figura 8. É importante observar que a composição $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ não está contida na seção vertical desta figura, uma vez que, a razão Nd/B não é 2:1. Porém, esta seção pode ser utilizada para ilustrar a sequência de solidificação desta liga. Neste caso, a fase ϕ , primeira a se cristalizar, é formada apenas a partir do líquido, $L \rightarrow \phi$, e não via reação peritética, como observado anteriormente. A solidificação prossegue, durante o resfriamento, com a ocorrência da reação $L \rightarrow \phi + \eta$, e, posteriormente, $L \rightarrow \phi + \eta + Nd$ (eutético trifásico) a $650^\circ C$. Abaixo desta temperatura existem apenas as fases sólidas ϕ , η e Nd.

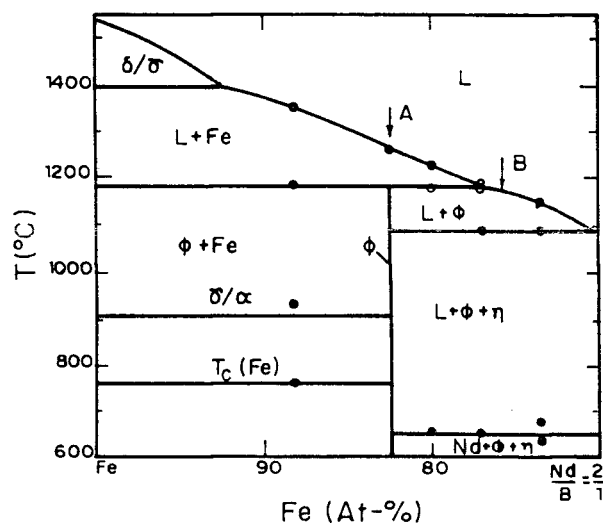


Figura 8- Seção Vertical do Sistema Ternário Nd-Fe-B [50].

A alta reatividade química dos metais de terras raras e de suas ligas, associada à forte dependência das propriedades magnéticas com a composição química, impõe um controle efetivo de contaminação durante as etapas de processamento. Em particular, a oxidação dos componentes de terras raras por oxigênio e por água deve ser minimizada, pois acarreta um desvio na concentração de neodímio em relação aos demais componentes. A alta volatilização do neodímio, que pode ocorrer durante o processamento, também contribui para alterar esta relação. Consequentemente, há um deslocamento da composição da liga, para o lado rico em ferro do diagrama de fases, mostrado na figura 7 ^[53], favorecendo a ocorrência de Fe livre na liga obtida. A presença de Fe- α , sendo uma fase de baixo campo coercivo, agirá como um centro de nucleação de domínios reversos da fase ϕ , reduzindo assim, o campo coercivo do ímã.

III. PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE LIGAS Nd-Fe-B

Os processos de obtenção da liga ternária Nd-Fe-B são, em muitos aspectos, similares aos da liga binária SmCo_5 . Dentre os vários processos metalúrgicos de obtenção de ligas, os mais utilizados são: i. processo de fusão, também conhecido por processo convencional e ii. processo de redução-difusão (R/D) calciotérmica. A seguir são apresentados alguns comentários sobre esses dois processos.

III.1. Processo de Fusão

O processo de fusão é o mais utilizado para a obtenção de ligas magnéticas Nd-Fe-B, por propiciar um maior controle do teor de oxigênio durante as etapas de fabricação. Este processo consiste, em uma primeira etapa, na fusão do Fe e B em cadinhos de alumina, numa atmosfera de argônio purificado. A massa reagida é desgaseificada sob vácuo e, somente então, o neodímio é adicionado à liga em uma temperatura ligeiramente maior que a temperatura líquidus do sistema Fe-B^[53]. O material bruto de fusão é resfriado rapidamente, objetivando-se minimizar a contaminação por oxigênio e a ocorrência de Fe- γ livre durante a solidificação da liga.

As temperaturas de fusão são geralmente altas, e situam-se na faixa de 1200 a 1300°C. Nessas condições, os metais de terras raras reagem fortemente com a maioria dos componentes da atmosfera (O_2 , N_2 , CO_2 , CO, H_2O), bem como, com o material do próprio cadinho^[54]. Portanto, a fusão destas ligas requer condições tais que evitem reações paralelas, que, seletivamente, reduzam o teor de neodímio metálico. A fusão pode ser realizada em forno a arco ou de indução^[53].

Após a etapa de solidificação, e antes da moagem, a liga é submetida a um tratamento térmico de homogeneização, devido à citada tendência de formação de austenita (Fe- γ) e de ferrita no ímã. Esse tratamento normalmente é feito abaixo de 1180°C,

temperatura máxima da curva monovariante $L + \gamma \rightarrow \phi$, lembrando-se que esta transição de fases depende da composição da liga. Geralmente, a homogeneização é feita na faixa de 850 a 900°C por aproximadamente uma semana^[55].

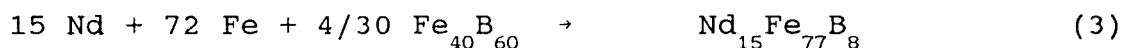
Os métodos de fusão por indução e a arco têm a vantagem de possibilitar a produção da liga em maiores escalas, além de propiciar uma homogeneização mais efetiva pela interação do campo induzido e das correntes de "Foucault" no metal. Entretanto, essas vantagens são contrapostas pelo alto custo inicial do equipamento.

III.2. Processo de Redução-Difusão Calciotérmica

O neodímio é comercializado principalmente na forma de óxido. Por esse motivo, procurou-se desenvolver um processo alternativo, através do qual, o Nd_2O_3 , o Fe e o B pudessem ser convertidos diretamente em ligas do tipo Nd-Fe-B.

O processo de redução-difusão calciotérmica foi desenvolvido na década de setenta, simultaneamente, pela "General Electric", nos EUA^[56], e pela "Thomas Goldschmidt", na Alemanha Ocidental^[57], para a obtenção das ligas Sm-Co. Herget^[58], em 1983, utilizou este processo para a obtenção das ligas do tipo Nd-Fe-B, na composição $Nd_{15}Fe_{77}B_8$, como sugerida por Sagawa et al.^[2].

Este processo consiste na redução com cálcio metálico do óxido de neodímio na presença de Fe e da liga Fe-B, seguida pela difusão dos constituintes e formação da liga. As reações que descrevem estas etapas são apresentadas abaixo:



Uma vez que o valor da energia livre padrão de formação (ΔG_f°) do óxido de cálcio é menor que a do óxido de neodímio (vide tabela V) o primeiro, na forma metálica, pode ser usado como

agente redutor do segundo. Por outro lado, como a diferença entre os valores de energia livre de formação dos óxidos de cálcio e neodímio é muito pequena, não há liberação de calor suficiente para a fusão da liga Nd-Fe-B, durante o processo de R/D. Como resultado, a liga formada via R/D permanece na forma particulada, favorecendo a etapa de moagem.

Tabela V- Energia livre padrão de formação dos óxidos de alguns elementos^[56].

	$-\Delta G_f^\circ$ (cal)	
	298K	1000K
CaO	144,350	127,200
$1/3\text{Pr}_2\text{O}_3$	140,165	125,335
$1/3\text{Nd}_2\text{O}_3$	137,500	121,735
$1/3\text{Sm}_2\text{O}_3$	136,835	122,000
$1/3\text{Y}_2\text{O}_3$	144,485	127,340

O óxido de cálcio formado e o excesso de cálcio metálico não consumido são removidos pela imersão do produto em água deionizada. Esta reação pode ser representada por:



O processo de redução-difusão, desenvolvido por Herget^[58], é descrito a seguir. O óxido de neodímio, o Fe e a liga Fe-B são misturados e a mistura homogeneizada em um misturador mecânico. Em seguida o cálcio metálico granulado é adicionado à massa homogeneizada. A mistura é colocada em um cadinho de aço, que é introduzido em uma retorta. O conjunto (retorta + cadinho) é aquecido a 1200°C sob vácuo, durante 4 horas. O produto é então imerso em H₂O, conforme citado anteriormente.

Uma importante diferença, entre o processo de produção da liga Sm-Co e da liga Nd-Fe-B reside na etapa da lixívia^[59]. A liga de composição Nd₁₅Fe₇₇B₈ contém, entre outras, uma fase rica em Nd. Esta fase é responsável pela alta coercividade destes magnetos^[55-60], o que tem exigido um maior controle na etapa de lixívia. Neste sentido, Herget^[58] desenvolveu um novo e apropriado processo de lixívia para as ligas à base de Nd, Fe e B, que permitia a remoção do excesso de cálcio e do subproduto CaO e, conseqüentemente, a produção de ligas de boa qualidade, numa ampla faixa de composição química.

Na tabela VI podemos observar algumas propriedades magnéticas de ligas Nd-Fe-B, produzidas por diferentes processos.

Tabela VI- Algumas propriedades dos ímãs Nd₁₅Fe₇₇B₈, produzidos por diferentes técnicas metalúrgicas^[55,58].

FABRICANTE	GENERAL-MOTORS (Estados Unidos)	GOLDSCHMIDT (Alemanha)	SUMITOMO (Japão)
ÍMÃ COMERCIAL	MAGNEQUENCH 1	-----	NEOMAX 35
PROCESSO DE OBTENÇÃO	"Melt-Spinning"	R/D	Fusão
Teor de O ₂ (ppm)	< 200	> 2000	< 200
Teor de Ca (ppm)	< 500	1000-2000	< 500
Densidade (g/cm ³)	7,50	7,47	7,50
B _r (KG)	7,30-7,70	10,80	12,20
i _{H_c} (KOe)	13,0-17,0	4,05	11,20
(BXH) _{máx} (MGOe)	12,0	21,00	35,00
T _c (°C)	305	310	320

No fluxograma da figura 9 apresentam-se as etapas do processo de obtenção da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, por fusão e por R/D calciotérmica. É importante observar que o processo de fusão necessita de uma etapa de redução do Nd_2O_3 a neodímio metálico. A redução metalotérmica e a eletrólise são geralmente empregadas para esta finalidade.

Na tabela VII são mencionados os principais processos de obtenção de ligas magnéticas de $\text{Nd-Fe-B}^{[61]}$, utilizados em escala comercial.

Em seguida, são apresentadas e discutidas as principais diferenças existentes entre os processos de fusão e de R/D calciotérmica, utilizados para a obtenção da liga magnética $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$.

III.3.1. Matérias-Primas

No processo de fusão, o neodímio, o ferro e a liga ferro-boro são utilizados na forma metálica. Devido à natureza reativa do neodímio metálico, este se deteriora rapidamente quando exposto à atmosfera, o que requer cuidados especiais no seu manuseio, sem levar em conta o seu alto preço.

No processo de R/D calciotérmica, o neodímio é utilizado na forma de óxido, o que evita problemas de manuseio, além do preço ser bastante reduzido.

III.3.2. Material do Cadinho

Em virtude da alta reatividade do neodímio, apenas alguns materiais são completamente resistente ao seu ataque. Nitreto de boro, tântalo metálico, alumina e magnésia são alguns dos materiais sugeridos. Porém, todos eles são muito caros e a vida útil bastante curta, o que limita o número de corridas.

No processo de R/D calciotérmica, o neodímio metálico produzido, após a redução, se difunde rapidamente no Fe e na liga

Fe-B. Consequentemente, o tempo de contato com o cadinho é extremamente pequeno, permitindo assim, a utilização de cadinhos de aço inoxidável. Além disso, a temperatura de operação é inferior à do processo de fusão.

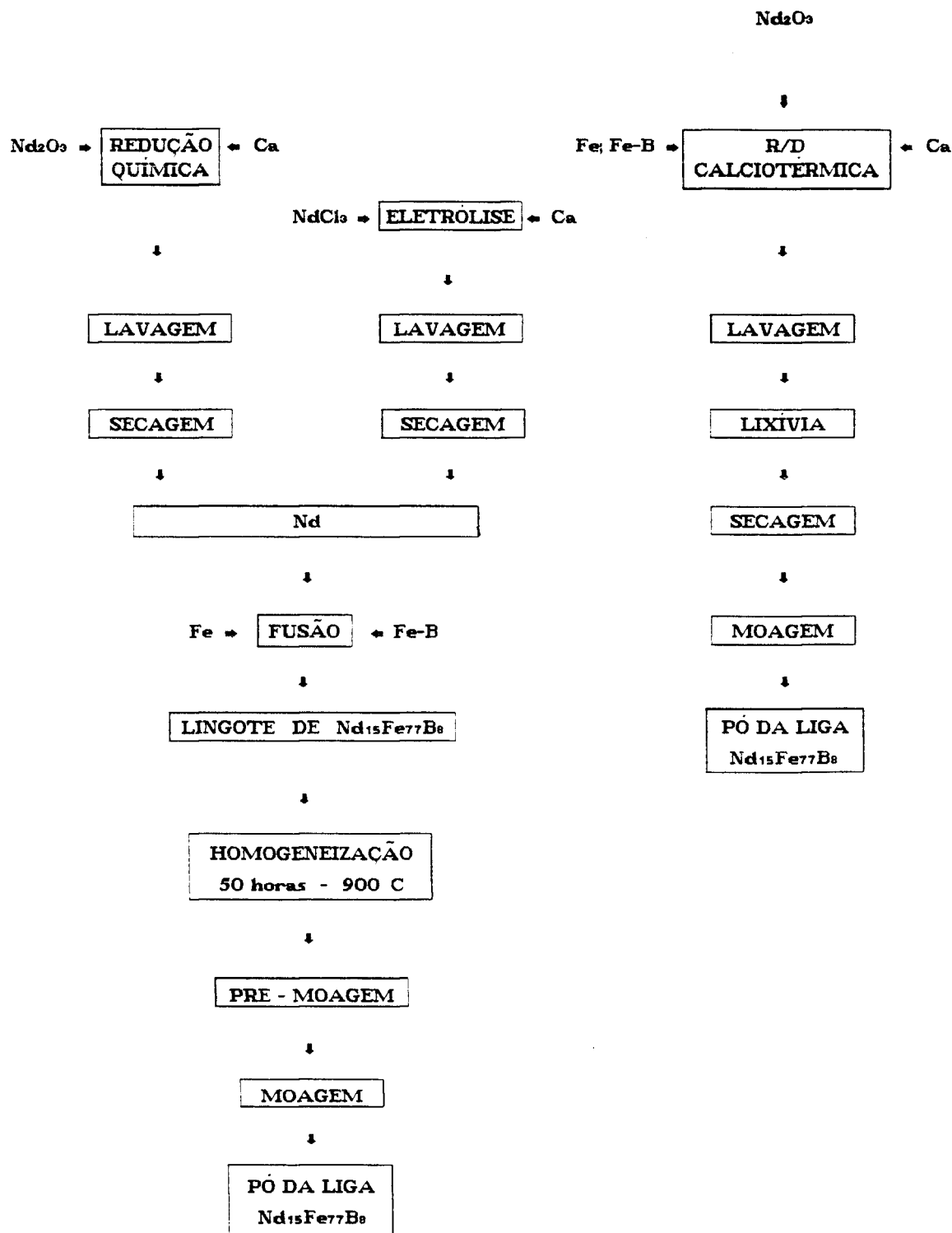


Figura 9- Fluxograma das etapas do processo de obtenção de ligas de Nd-Fe-B por fusão e redução-difusão (R/D) calciotérmica.

III.3.3. Operação

O processo de fusão por indução é relativamente simples, mas requer equipamentos de alto custo, como fornos de indução e câmaras de atmosfera controlada. Além disto, o lingote produzido precisa ser submetido a um tratamento térmico de homogeneização, o que requer a utilização de um outro forno com atmosfera controlada. Após a etapa de homogeneização, o lingote é submetido a operações de cominuição (brita e moagem), até se obter pós com um tamanho médio de partículas, preferencialmente, na faixa de 5 a 10 μm ^[62,63]. Estas operações também devem ser conduzidas com extremo cuidado para se evitar possíveis contaminações e oxidações.

O processo de R/D calciotérmica, por sua vez, não demanda um investimento elevado em equipamentos, visto que os fornos são do tipo resistivo e operando em baixas temperaturas são muito mais baratos que os fornos de indução. Uma vez que a liga obtida no processo R/D se encontra na forma particulada, a etapa de moagem subsequente é bastante simplificada.

III.3.4. Qualidade do Pó da Liga

Embora o processo de fusão como um todo seja mais oneroso, ele permite um maior controle em todas as operações unitárias. Neste sentido, as ligas obtidas por este processo são bastante homogêneas e apresentam baixos teores de impurezas^[35,64]. Igualmente, o pó produzido apresenta melhores características químicas e físicas, que contribuem para a obtenção de ímãs de excelente qualidade.

As ligas obtidas por R/D, geralmente, contêm um maior teor de impurezas^[64]. Entretanto, estas ligas geram ímãs razoavelmente fortes, que podem ser aplicados em muitas situações com grandes benefícios econômicos.

Na tabela VII são apresentadas algumas características típicas dos ímãs de Nd-Fe-B obtidos por fusão e por R/D.

Tabela VII- Elementos chave da tecnologia de produção de ímãs de terras raras^[61].

	MOLYCORP	RESEARCH CHEMICALS	COMURHEX	GOLDSMIDT	G.M.	RONSON
Redutor	Ca	Ca	Ca	Ca	Ca	energia
Matéria Prima	$Nd_2(CO_3)_3$	Nd_2O_3	$Nd_2(CO_3)_3$	Nd_2O_3	Nd_2O_3	Nd_2O_3
Material Reduzido	NdF_3	NdF_3	NdF_3	Nd_2O_3	Nd_2O_3	$NdCl_3$
Material Coreduzido	-----	-----	FeF_3	Fe, FeB	Fe	Catodo de Fe
PROCESSO						
Fluoretação	X	X	X			
Cloretação						X
"Offgas Scrubbing"		X	X			X
Oxidação Química				X		
Redução Calcio térmica	X	X	X	X	X	
Redução Eletrolítica						X
OPERAÇÕES						
Homogeneização/secagem/calci-ção	X	X	X	X	X	X
Cristalização/Solidificação		X				X
Redução do tamanho/aglomeração				X		X
Filtração	X		X	X		
Purificação a vácuo	X	X	X		X	X
PRODUTO FINAL		Lingote Fundido		Pó		Lingote Fundido

A obtenção de metais de terras raras via redução metalotérmica remonta ao início do século passado. Em 1826 foi obtido, primeiramente, o cério metálico por este processo^[66] a partir do cloreto de cério. O sucesso deste processo levou à obtenção de outros metais de terras raras entre os quais, o neodímio.

A escolha do agente redutor recai, principalmente, na possibilidade termodinâmica de ocorrência da reação de redução, a qual pode ser avaliada através da variação da energia livre (ΔG_T°) padrão da reação. Por meio do gráfico de Elinghan (figura 10) e da tabela V podemos observar que o Nd_2O_3 somente é reduzido pelos metais Ca, Th e La. Devido à pequena diferença entre os valores de energia livre de formação dos óxidos desses elementos e do Nd_2O_3 , deve-se esperar que a redução deste último seja apenas parcial. Entretanto, a reação de redução é favorecida quando combinada com a formação da liga "in situ", através da adição de ferro e da liga Fe-B. A formação da liga torna a atividade menor do que a unidade, criando, assim, melhores condições para a ocorrência da reação de redução. Por outro lado, como a quantidade de calor liberado na reação é extremamente pequena, não ocorre fusão e nem sinterização das partículas metálicas. Consequentemente, o material obtido, ao final do processo, encontra-se na forma particulada. No caso das ligas Nd-Fe-B, isto é vantajoso, pois o tempo de moagem dessas ligas é bastante reduzido, minimizando, assim, riscos de contaminação, principalmente por oxigênio.

Além dos aspectos mencionados acima, alguns outros requisitos devem também ser obedecidos pelo agente redutor escolhido:

- não formação de liga com os demais reagentes;
- baixo custo;
- facilidade de manuseio;
- facilidade de separação entre a liga e a escória;

- pontos de fusão e de ebulição suficientemente elevados, a fim de evitar-se perdas por evaporação;

- alto grau de pureza.

Considerando os aspectos acima apresentados, pode-se constatar que o agente redutor mais adequado para promover a redução do óxido de neodímio é o cálcio metálico.

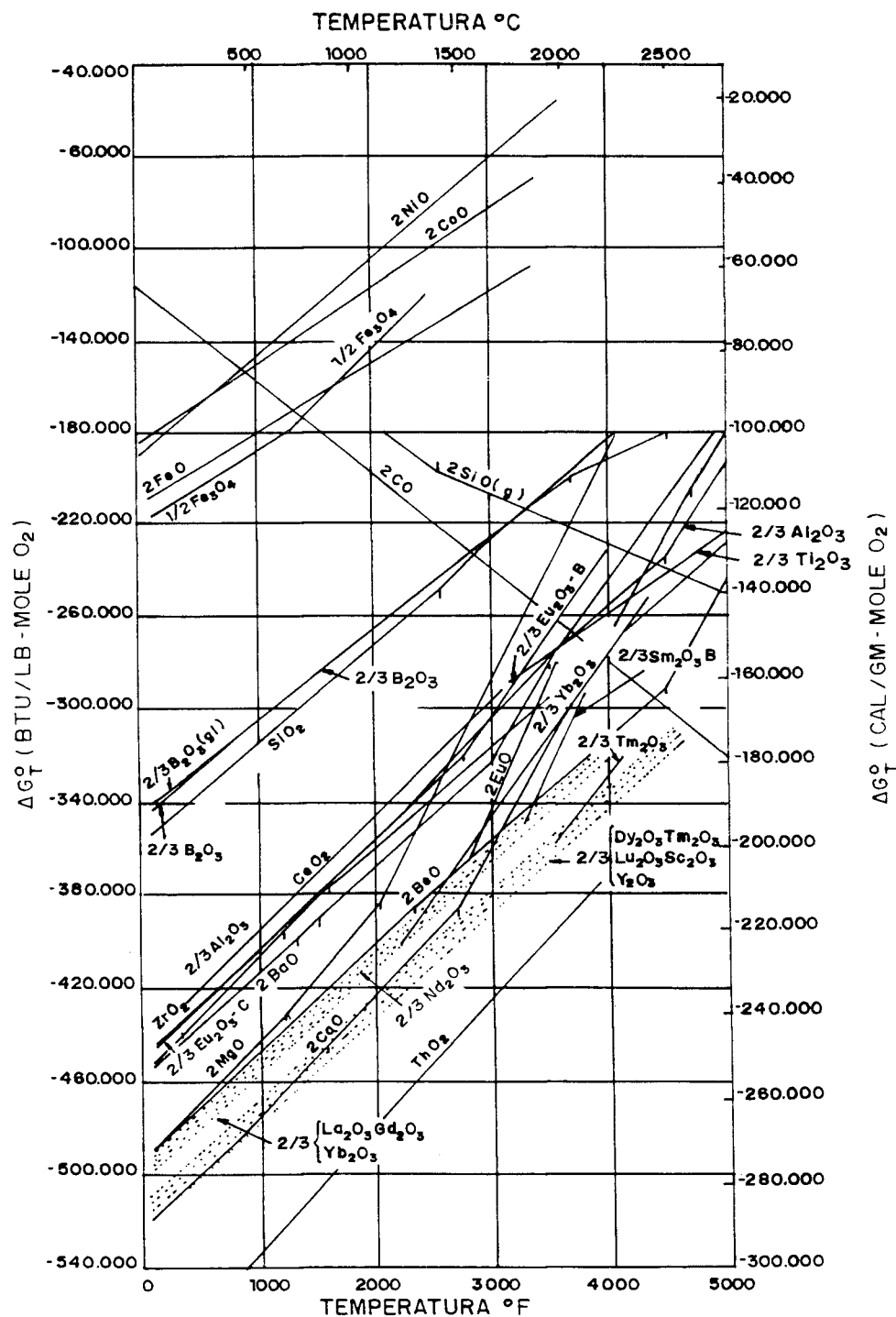


Figura 10- Diagrama de Elinghan.

O presente trabalho tem por objetivo o estudo do processo de obtenção da liga magnética $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ por redução-difusão (R/D) calciotérmica, rota esta, também conhecida como alternativa. O trabalho como um todo abrange as seguintes etapas:

- a). a caracterização física e química das matérias-primas como recebidas;
- b). o estudo da influência das variáveis do processo de R/D calciotérmica para a obtenção das ligas Nd-Fe-B com características adequadas à fabricação de ímãs permanentes de bom desempenho;
- c). otimização da etapa de remoção do óxido de cálcio (CaO) formado e do cálcio metálico residual não reagido das ligas obtidas por R/D;
- d). o efeito do tempo de moagem sobre a distribuição granulométrica das partículas da liga $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ e o seu teor de oxigênio;
- e). A utilização do neodímio na forma de cloreto ($NdCl_3$) ao invés do óxido (Nd_2O_3), como matéria-prima para a produção de ligas ternárias de Nd-Fe-B por R/D calciotérmica.

IV. TRABALHO EXPERIMENTAL

IV.1. Matéria-Prima

As matérias-primas, utilizadas neste trabalho, foram os pós de óxido de neodímio (Nd_2O_3), de ferro metálico (Fe) e da liga Fe-B, todos de alto grau de pureza (99,9%) e fornecidos pela firma "Alfa Products". O cálcio metálico (99%), na forma granular, com um tamanho médio de 6 mesh, também foi fornecido pela mesma firma. Inicialmente, os pós como recebidos foram caracterizados quimicamente quanto ao teor de impurezas (espectrografia de emissão ótica), e fisicamente quanto à área de superfície específica (BET), a fases presentes (difração de raios x), morfologia (microscopia ótica e eletrônica), e a distribuição granulométrica (métodos Fisher e Laser).

Devido ao caráter higroscópico do Nd_2O_3 , este foi submetido a uma secagem em mufla a 400°C por 4 horas.

IV.2. Método Proposto Para Obtenção da Liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$

As etapas envolvidas na preparação da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ por redução-difusão calciotérmica encontram-se descritas no fluxograma da figura 11.

As concentrações em peso de cada reagente, calculadas previamente segundo as equações descritas no item III.1.2., foram de 32% de Nd_2O_3 , 6,8% de Fe-B, 49% de Fe e 12% de Ca. As concentrações de Nd_2O_3 e de Ca foram variadas de 0 a 20% e de 40 a 100%, respectivamente, em relação à massa requerida estequiometricamente. Utilizou-se também um excesso de 20% de Fe-B, na preparação de algumas ligas de $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$.

O cálcio utilizado, por apresentar uma granulometria excessivamente grosseira, foi cominuído, visando um melhor rendimento da reação de R/D calciotérmica.

Após a homogeneização dos pós, por 3 horas em um misturador,

os reagentes foram introduzidos no cadinho de aço inoxidável, em camadas alternadas com cálcio metálico.

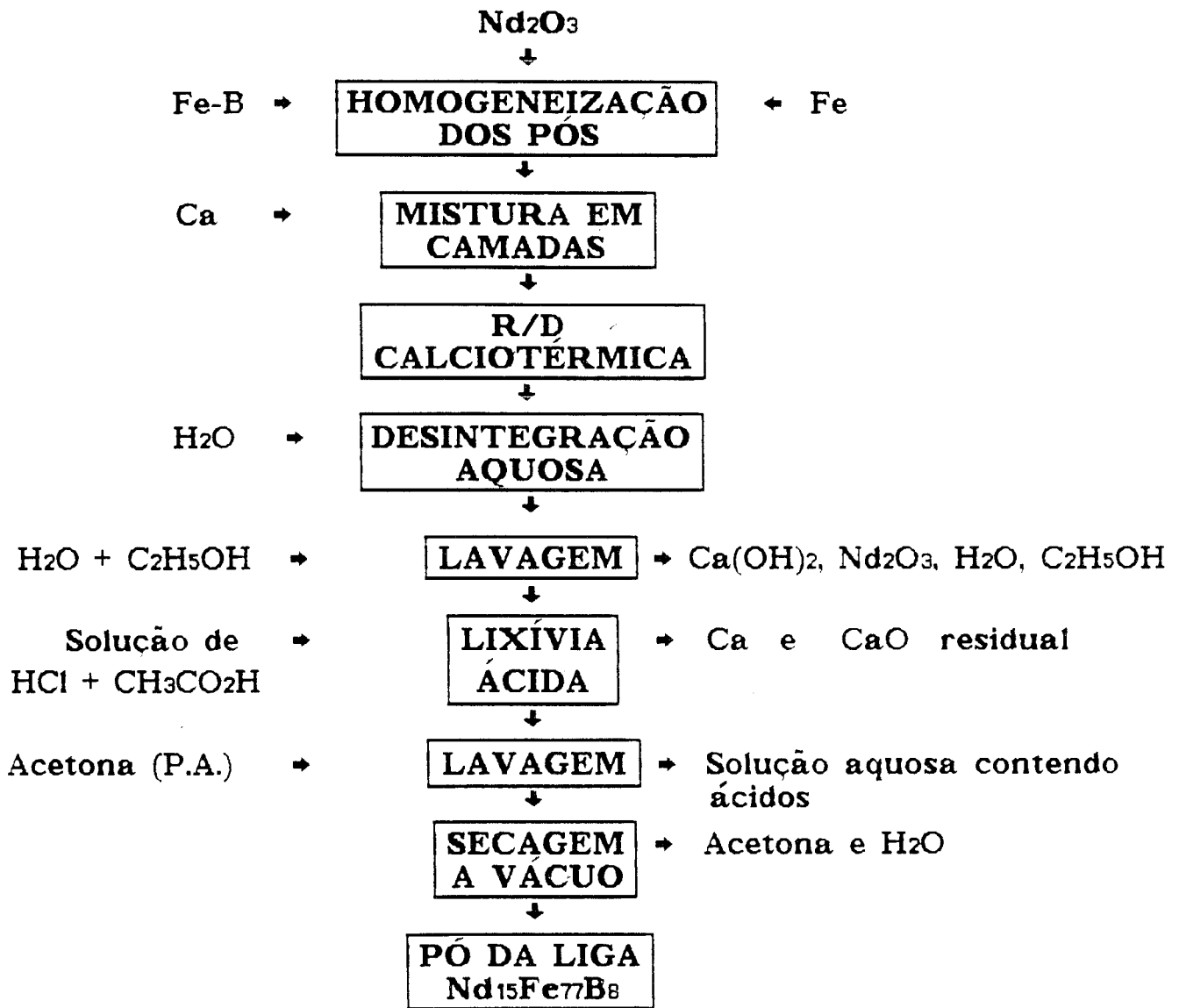


Figura 11 - Fluxograma do processo de obtenção de ligas de Nd-Fe-B por R/D calciotérmica.

Utilizou-se uma retorta de aço inoxidável, na qual era inserido o cadinho, e estes eram colocados em um forno resistivo tubular vertical para a realização da etapa de R/D calciotérmica. A retorta era dotada de dispositivos que permitiam o controle adequado de sua atmosfera, seja operando sob vácuo ou em atmosfera controlada.

Adotou-se uma taxa de aquecimento lento até 400°C, sob vácuo, com o objetivo de se retirar as impurezas voláteis presentes. Em sequência, eram feitas três lavagens com argônio U, previamente purificado mediante a sua passagem através de um tubo contendo cavacos de cobre mantido à uma temperatura constante de 400°C. O gás era mantido no interior da retorta até atingir a temperatura de trabalho. Em seguida, era realizada uma nova operação de lavagem com argônio a 1,0 Kgf/cm². Esta operação era repetida em intervalos de uma em uma hora até o término da experiência. As reações de redução-difusão calciotérmica foram realizadas às temperaturas de 900, 1000 e 1100°C com o tempo variando de 2,5 a 5 horas. O controle da temperatura foi realizado por intermédio de um variador de corrente, obtendo-se oscilações de temperatura não maiores do que 5°C.

O esquema do sistema utilizado neste trabalho, incluindo retorta, forno, conexões de vácuo e gás, é apresentado na figura 12.

Uma vez concluída a etapa de redução-difusão, a retorta era retirada do forno e resfriada rapidamente mediante sua introdução em um recipiente com água.

O produto da reação de redução-difusão (metal + escória), de coloração esverdeada, era retirado do cadinho e imerso em um Erlenmeyer contendo água tridestilada, assim permanecendo por um período que variou de 12 a 48 horas, com atmosfera de argônio U purificado, objetivando-se a sua desintegração. O dispositivo de desintegração é apresentado na figura 13.

Após algumas horas de contato do produto de R/D com a água destilada pode-se observar a presença de uma fina camada de hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), de cor branca, sobre a amostra desintegrada.

A eliminação total dos resíduos da reação de R/D calciotérmica foi feita com sucessivas lavagens em uma solução de água deionizada e álcool etílico de grau P.A., na proporção 1 : 1, até que o pH da solução ficasse neutro.

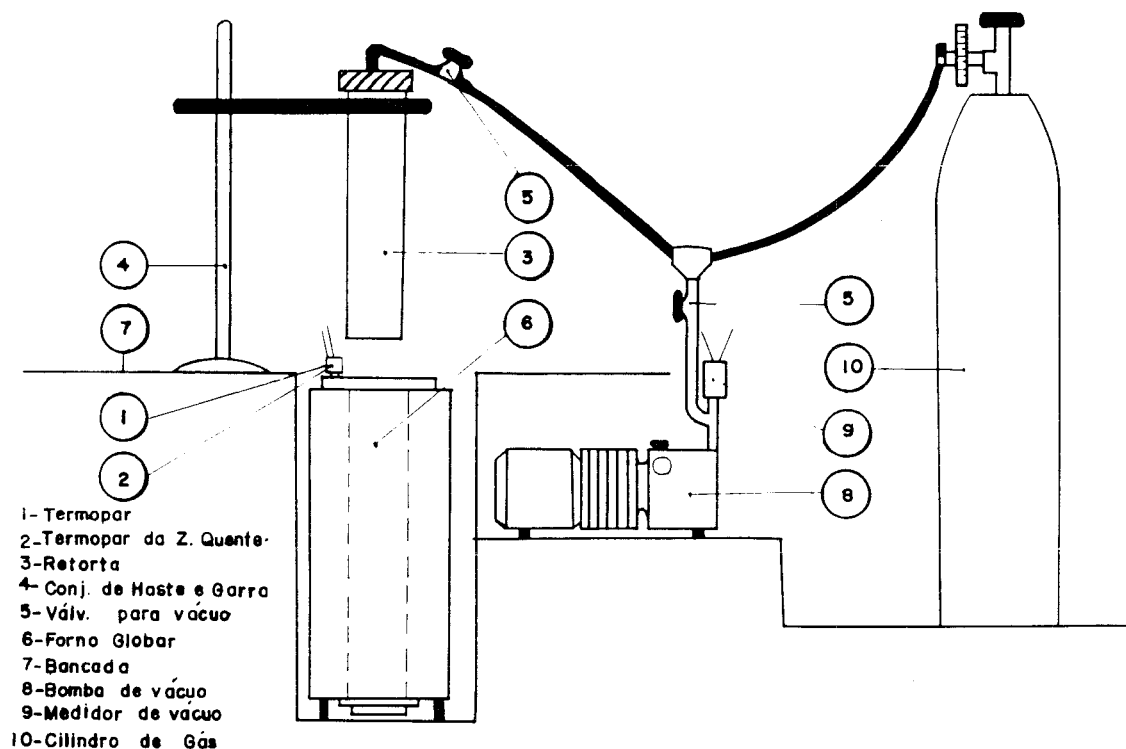


Figura 12- Equipamento utilizado para a produção da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$.

Uma lixívia ácida, em uma solução contendo 0,9% de ácido acético, 0,1% de ácido clorídrico e 99% de água deionizada, foi realizada imediatamente após a etapa de lavagem, visando-se não só a remoção de possíveis óxidos formados na superfície das partículas metálicas como também a eliminação do cálcio residual. A solução ácida foi então eliminada por uma segunda lavagem em acetona de grau P.A., após o que a amostra foi secada em vácuo para a remoção da água remanescente.

Foram realizadas várias corridas para a obtenção de ligas de Nd-Fe-B por R/D calciotérmica, cujas condições, referentes aos experimentos mais relevantes, são discriminadas na tabela VIII.

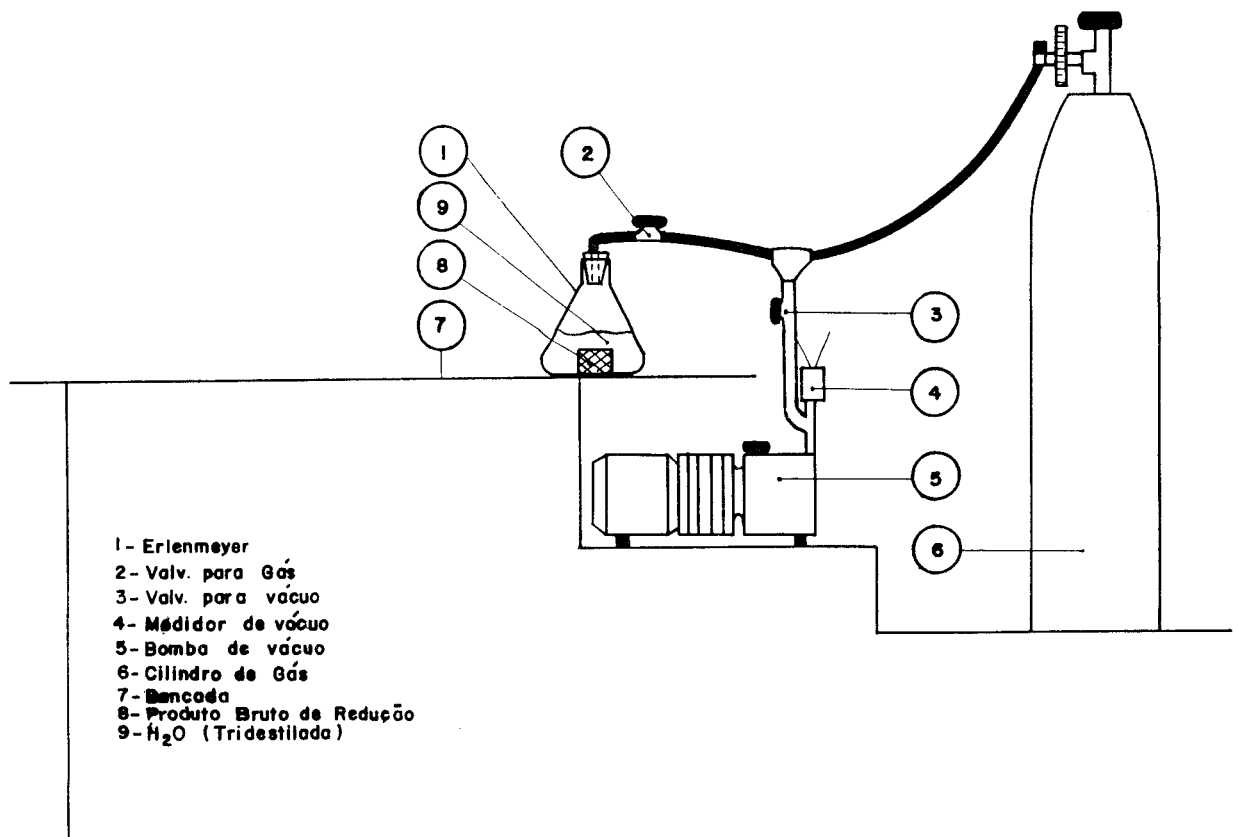


Figura 13- Dispositivo de desintegração do produto obtido por R/D calciotérmica.

Igualmente, procurou-se estudar as condições de moagem da liga Nd-Fe-B, obtida por R/D calciotérmica na forma particulada, visando a sua adequação ao processo de obtenção de ímãs permanentes, no que diz respeito à faixa granulométrica desejada (5-10 μ m)^[62]. Para isto, utilizou-se um moinho tipo panela, revestido com aço-cromo, e um moinho de bolas, de aço inoxidável com esferas também de aço inoxidável. Nos dois casos utilizou-se ciclo-hexano e η -hexano para evitar a oxidação das partículas metálicas durante a moagem. O tempo de moagem no moinho tipo panela foi de 20 segundos e no moinho de bolas variou de 4 a 16 horas. Em ambos, o manuseio das amostras, desde o carregamento do pote (antes da moagem) até a preparação da amostra para a análise (após a moagem) foi realizado em um recipiente vedado (caixa de luvas), em atmosfera de argônio purificado.

A moagem no moinho tipo panela foi utilizada para a

desintegração do produto obtido após a etapa de R/D calciotérmica. Porém, como esta moagem foi feita ao ar, a contaminação por oxigênio gerou pós não adequados à fabricação de magnetos permanentes, embora com um tamanho médio de partículas dentro da faixa requerida ($8\mu\text{m}$). Abandonou-se este procedimento e adotou-se a etapa de desintegração aquosa e a moagem em moinho de bolas com atmosfera controlada.

Tabela VIII- Discriminação das ligas de Nd-Fe-B obtidas por R/D calciotérmica em diferentes condições de processamento.

EXPERIMENTO	$T_{R/D}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$t_{R/D}$ (h)	EXCESSO EM % PESO DE		
			Ca	Nd_2O_3	Fe-B
1	900	5,0	80	20	20
2	1000	5,0	80	20	20
3	1100	5,0	80	20	20
4	1100	2,5	80	20	20
5	1100	3,5	80	20	20
6	1100	4,0	80	20	20
7	1100	5,0	40	20	20
8	1100	5,0	60	20	20
9	1100	5,0	100	20	20
10	1100	5,0	80	--	--
11	1100	5,0	80	10	--
12	1100	5,0	80	20	--

IV.2.1. Método Alternativo de Obtenção da Liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ por R/D Calciotérmica

Guangfei et al.^[68] verificaram que ocorre uma redução da temperatura e do tempo da reação de R/D calciotérmica quando se utiliza o cloreto de neodímio (NdCl_3) como matéria-prima, ao invés do óxido de neodímio. Isto facilita a etapa de remoção da escória, uma vez que o subproduto formado, CaCl_2 , dissolve-se completamente em água, não necessitando de uma etapa de desintegração aquosa da liga.

Na tabela IX encontram-se as energias livres de formação dos cloretos de neodímio e de cálcio a diferentes temperaturas. Uma

vez que a energia livre de formação do CaCl_2 é menor do que a do NdCl_3 , o cálcio metálico é capaz de reduzir o NdCl_3 . Esse processo emprega cálcio para reduzir o NdCl_3 na presença dos pós de Fe e da liga Fe-B, que formam então a liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ por difusão térmica à alta temperatura.

Com o propósito de se verificar estas decorrências foram realizadas duas experiências com NdCl_3 . O cloreto de neodímio foi obtido no IPEN pelo processo de cloretação partindo-se do Nd_2O_3 e apresentou um grau de pureza de 99,7%.

A concentração em peso de cada reagente, calculada segundo a equação 5, foi de 41,34% de NdCl_3 , 42,77% de Fe, 5,93% de Fe-B e 9,96% de Ca. A composição foi variada com a adição de NdCl_3 de 0 e 20% em relação à concentração estequiométrica. Utilizou-se também um excesso de 50% em peso de cálcio metálico.



A reação de R/D calciotérmica foi realizada a 950°C por 3 horas em atmosfera de argônio U purificado.

As demais etapas foram análogas às citadas no item IV.2, com exceção da etapa de desintegração aquosa, que foi realizada em um tempo muito menor, e de aproximadamente uma hora.

Tabela IX- Energias livres de formação e pontos de fusão do NdCl_3 , CaCl_2 e Ca [68].

ELEMENTO	PONTO DE FUSÃO ($^\circ\text{C}$)	G° kcal/g de átomos de cloreto (K)				
		298	1000	1100	1200	1300
$1/3\text{NdCl}_3$	758	-86352	-98759	-101309	-104085	-106959
$1/2\text{CaCl}_2$	782	-99755	-113958	-116680	-119698	-122740
Ca	851					

Na tabela X são apresentadas as condições experimentais referentes às duas corridas realizadas.

Tabela X- Discriminação dos pós da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ obtidos por R/D calciotérmica a partir do NdCl_3 .

EXPERIMENTO	$T_{\text{R/D}} (^{\circ}\text{C})$	$t_{\text{R/D}} (\text{h})$	EXCESSO EM % PESO DE	
			Ca	NdCl_3
13	950	3,0	50	--
14	950	3,0	50	20

IV.3. Métodos de Caracterização

IV.3.1. Difratomia de Raios-X

Utilizou-se a difratometria de raios x para a identificação das fases presentes nas ligas obtidas por R/D calciotérmica. A identificação foi feita mediante a comparação entre as distâncias interplanares (d), associadas aos picos de difração, determinadas nas amostras e numa liga importada adotada como padrão. Comparou-se também as intensidades dos picos de difração, expressas em percentagem em relação à intensidade do pico mais intenso. O ângulo de Bragg (2θ) de cada pico de difração foi medido diretamente no difratograma.

As análises foram realizadas num difratômetro, modelo Geigerflex da firma Rigaku-Denki, com goniômetro, modelo SG8. Utilizou-se a radiação cromo K_{α} ($\lambda=2,29092 \text{ \AA}$) para evitar a ocorrência do fenômeno de fluorescência de raios x, que ocasiona o aumento das linhas de fundo ("background"), piorando assim a relação entre o "BG" e as intensidades relativas das linhas espectrais.

IV.3.2. Determinação do Teor de Cálcio

O teor de cálcio foi controlado nas amostras obtidas em várias etapas do processo de R/D calciotérmica. Para isto foi

utilizada a análise química por espectrografia de emissão ótica com um espectrógrafo da firma Jarrel-Ash.

As amostras analisadas foram coletadas após as etapas de desintegração aquosa, lavagem e lixívia ácida, com a finalidade de verificar e otimizar a remoção do cálcio. Somente serão apresentados os resultados obtidos após a lixívia ácida.

IV.3.3. Microscopia Ótica

A microscopia ótica foi empregada na caracterização morfológica e na identificação das fases das partículas da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$. Utilizou-se o estereomicroscópio Zeiss IV B.

As partículas foram dispersas em acetona sobre uma lâmina de vidro e levadas a um estereomicroscópio para a observação da morfologia.

Para avaliar qualitativamente a distribuição e identificação das fases bem como a porosidade interna dos pós, estes foram embutidos em baquelite. As amostras foram lixadas em papéis abrasivos (até grana 600) e polidas em pasta de diamante (até $1\mu\text{m}$) e em alumina (até $0,05\mu\text{m}$). Para a revelação das fases presentes utilizou-se o ataque químico em uma solução de nital 2%. Empregou-se a técnica de luz polarizada para a visualização das paredes de domínios ou paredes de Bloch, que aparecem como linhas entre um domínio e outro, por meio do efeito Kerr^[69,70].

Essa técnica permite distinguir a fase magnética dura, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ϕ), das demais, pois ela apresenta uma estrutura de domínios^[70]. A fase Fe- α (ferrita), por ter uma estrutura cúbica não é óticamente ativa. E a fase rica em boro, $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (η), não apresenta estrutura de domínios, pois é paramagnética à temperatura ambiente.

IV.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

Esta técnica foi empregada para a avaliação morfológica das matérias-primas e das partículas da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$.

As amostras foram dispersas em um suporte de alumínio e

recobertas com carbono ou com ouro. Utilizou-se um microscópio Phillips SEM 515.

A determinação semi-quantitativa dos teores de Nd e Fe, presentes nas amostras, foi realizada pela análise dispersiva de raios-x (EDS), e os resultados comparados com valores teóricos da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$.

IV.3.5. Determinação do Tamanho Médio de Partículas e da Área de Superfície Específica

A área de superfície específica foi determinada por adsorção gasosa (nitrogênio), segundo o método volumétrico^[71,72]. Utilizou-se um equipamento da Ströhlein Instruments (AREA-meter II). A área de superfície específica mínima, capaz de ser medida pelo aparelho, com confiabilidade, é de $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$.

Foram analisados os pós de Fe, Nd_2O_3 e da liga Fe-B como recebidos.

A determinação do tamanho médio de partículas foi feito pelo método Fisher segundo a norma ASTM B-300. Este método baseia-se na medida da perda de carga de um gás percolante (ar atmosférico) em uma coluna de pó, cuja massa em gramas deve corresponder em número à densidade da substância analisada. Adotou-se a densidade de $7,47 \text{ g/cm}^3$ ^[58].

IV.3.6. Determinação da Distribuição Granulométrica de Partículas

As distribuições granulométricas dos pós das matérias-primas e da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, após diferentes tempos de moagem, foram determinadas pelo método de espalhamento de luz laser e difração "Fraunhofer". Utilizou-se um equipamento da firma "Malvern Instruments", modelo 2600 SB.0B. .

Esta técnica baseia-se no princípio de interação de um feixe de luz com partículas de um meio fluído^[73,74]. Quando um feixe de luz atinge uma certa quantidade de partículas, parte da luz sofre espalhamento ("scattering"), parte é absorvida e parte é

transmitida. O espalhamento inclui a luz difratada, refratada e refletida. O diâmetro médio das partículas é então medido pela intensidade de energia da luz em determinados ângulos de espalhamento. Um conjunto de lentes, detetores foto-elétricos e um microprocessador irão registrar a intensidade de energia espalhada e transformá-la em distribuição granulométrica das partículas.

No aparelho "Malvern", uma fonte de He-Ne de baixa potência (2mW) gera um feixe de laser despolarizado, que é filtrado, expandido para 9mm de diâmetro e colimado. A luz ao interagir com as partículas é difratada e transmitida passando por uma lente e incidindo no detetor situado no plano focal da mesma.

As partículas pequenas geram um ângulo de espalhamento maior do que o gerado pelas partículas maiores. O analisador Malvern utilizado neste trabalho cobre uma faixa de 0,5 a 564 μ m, com um histograma de distribuição granulométrica de 31 tamanhos de partículas.

Na faixa onde a teoria da difração "Fraunhofer"^[74] é aplicada, isto é para partículas maiores ou iguais a 10 μ m, nenhuma calibração é necessária, os resultados independem do índice de refração e a precisão é de $\pm 5\%$. Entretanto, abaixo de 10 μ m um erro sistemático pode ocorrer, mas que não chega a afetar a precisão.

As amostras na forma de pó de Fe, da liga Fe-B e da liga Nd₁₅Fe₇₇B₈ foram dispersas em álcool etílico P.A. . Já as amostras de Nd₂O₃ e de NdCl₃, devido ao caráter higroscópico, foram dispersas em acetona P.A. .

IV.3.7. Espectroscopia Mössbauer

Empregou-se esta técnica para a análise quantitativa das fases presentes nas ligas de Nd-Fe-B obtidas por R/D calciotérmica em diferentes condições de processamento. A análise foi feita mediante o cálculo das áreas relativas das fases presentes (ϕ , η e Fe- α), por meio do programa "FESÍTIOS". Em resumo, trata-se de um programa que duplica o espectro e em seguida ajusta os espectros por sítios, com todos os parâmetros dos sítios independentes entre si. Este ajuste, é feito pelo método dos mínimos quadrados, onde deve-se entrar com os parâmetros iniciais e a partir desses parâmetros vai variando-os iterativamente até ajustá-los.

O espectro de ^{57}Fe destas ligas é, geralmente, bastante complexo e consiste fundamentalmente da sobreposição de seis subspectros ferromagnéticos, de baixa simetria, da fase magnética ϕ [75,76,77]. Adicionalmente, as ligas de Nd-Fe-B podem apresentar também outras fases, tais como o Fe- α e a fase $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (η), paramagnética à temperatura ambiente [78,79]. A fase η é representada por um duplete e apresenta um único subspectro de Fe. A fase Fe- α também é representada por um subspectro de Fe. Conseqüentemente, estas ligas podem apresentar até oito subspectros. Cada subspectro de Fe pode ser representado matematicamente por um conjunto de seis lorentzianas (figura 14), sendo que a área de cada lorentziana é representada por:

$$A = \pi/2 \times W \times I \quad (6)$$

onde: W - é a largura a meia altura;
I - é a intensidade máxima.

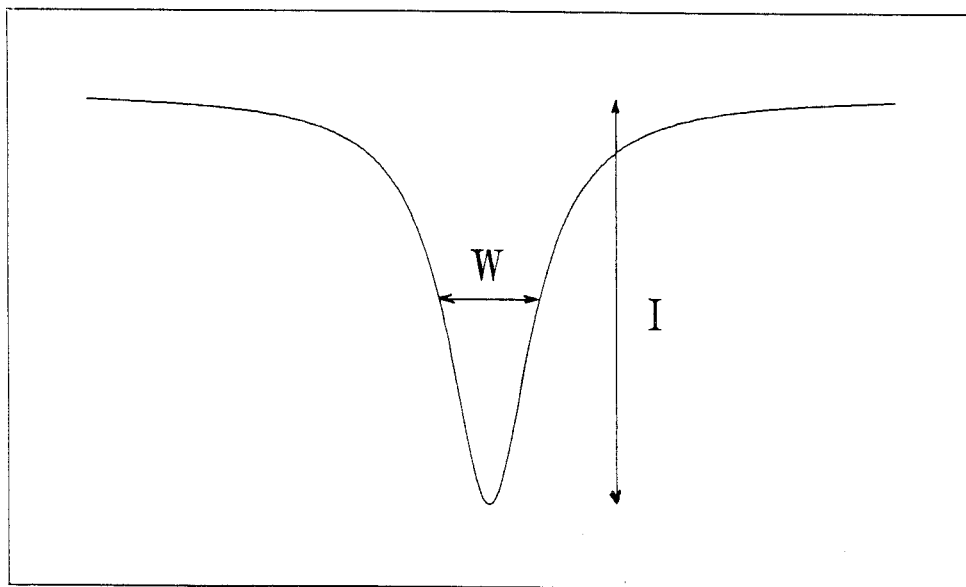


Figura 14- Representação de uma lorentziana.

Na figura 15 pode-se observar o espectro Mössbauer da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ obtida a 1100°C por 5 horas com excessos de 80% de Ca, 20% de Nd_2O_3 e 20% da liga Fe-B (experimento 3). Portanto, a área total da fase magnética ϕ será a soma das áreas relativas dos seis subspectros ferromagnéticos. As intensidades relativas (I) dos

seis subespectros são dadas pelas populações dos respectivos sítios de Fe, isto é 16:16:8:8:4:4^[75]. A expressão para o cálculo do percentual da fase ϕ é dada por:

$$A_{\phi} = \pi/2 \times W \times (I+I/2+I/4) \times 2 \quad (7)$$

As áreas correspondentes às outras fases também podem ser calculadas utilizando-se o mesmo raciocínio. Portanto, a área total do espectro Mössbauer corresponde a soma das áreas de cada fase presente. A percentagem de cada fase será então:

$$\text{FASE } i \text{ (\%)} = \frac{\text{Área } i \text{ (correspondente à fase } i)}{\text{Área total do espectro}} \times 100 \quad (8)$$

Em outras palavras, esta percentagem expressa o número de átomos de Fe associados a uma determinada fase em relação ao número total de átomos de Fe.

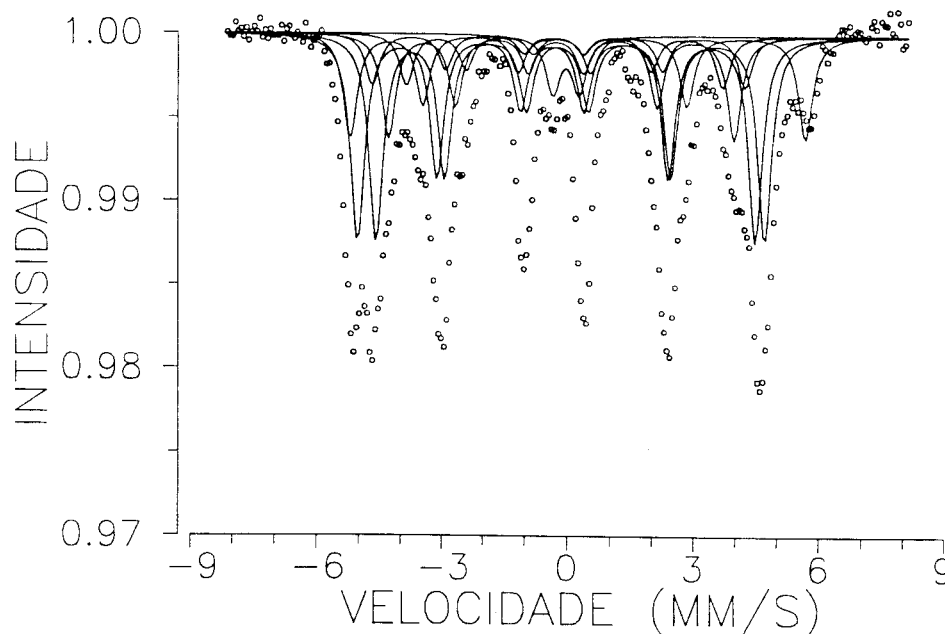


Figura 15- Espectro Mössbauer da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ obtida por R/D nas condições do experimento 3.

As amostras obtidas por R/D em diferentes condições, na forma de pó, foram colocados em um porta amostra de lucite para a análise quantitativa das fases presentes.

Utilizou-se um espectrômetro Mössbauer de transmissão da firma Wissel, com uma placa de aquisição MCS da "ORTEC", compatível com PC-XT e AT. A fonte utilizada foi de ^{57}Co em Rh.

IV.3.8. Determinação do Rendimento do Processo de R/D Calciotérmica

O rendimento do processo de R/D calciotérmica, para a obtenção da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, foi calculado pela razão entre a massa da liga obtida experimentalmente (após a etapa de secagem) e a massa da liga que seria formada caso o rendimento fosse de 100%, ou seja,

$$R = \frac{M_f}{M_t} \quad (9)$$

onde:

R - rendimento do processo de R/D calciotérmica;

M_f - massa da liga experimental;

M_t - massa teórica.

IV.3.9. Determinação do Teor de Oxigênio

Para a determinação do teor de oxigênio utilizou-se o equipamento LECO, modelo CS244. O método baseia-se na redução carbotérmica, combinada com a extração, através do gás (hélio), do monóxido de carbono (CO), formado após a queima da amostra num forno de indução. A detecção é feita por meio da radiação infravermelho.

Analizou-se amostras na forma de pó, da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, obtidas após a moagem em moinho de bolas por tempos iguais a 4, 8, e 16 horas.

V. RESULTADOS E DISCUSSÕES

V.1. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Na tabela XI apresentam-se os resultados da análise química a partir do óxido de neodímio, do ferro, da liga Fe-B e dos grânulos de cálcio metálico, todos na condição como recebidos. Os valores encontrados revelam que as matérias-primas utilizadas apresentam alto grau de pureza. É importante observar que as propriedades magnéticas de um ímã permanente são fortemente influenciadas pelo tipo e concentração de impurezas e de fases não magnéticas, pois as mesmas impedem o movimento das paredes de domínios (da fase magnética), durante o processo de magnetização.

Nas figuras 16, 17, 18 e 19 apresentam-se os difratogramas referentes aos pós de Nd_2O_3 , de Fe, da liga Fe-B e dos grânulos de cálcio. Os resultados de difração de raios x, a partir das matérias-primas, revelaram valores de intensidade relativa muito próximos aos catalogados nas fichas JCPDS ("Joint Committee on Powder Diffraction Standards", 1978, EUA), como observado nas tabelas XII, XIII, XIV.

Tabela XI- Resultados da análise química por espectrografia de emissão ótica a partir do Nd_2O_3 , Fe, Fe-B e de Ca (ppm).

ELEMENTO	AMOSTRAS			
	Nd_2O_3	Fe	Fe-B	Ca
Cr	<45	150	45	<60
Ni	<15	150	100	<60
Si	<60	60	60	<80
Al	<20	200	2000	2500
Mn	<15	150	45	1000
Mg	<45	<45	45	4000
Cu	30	150	<15	100

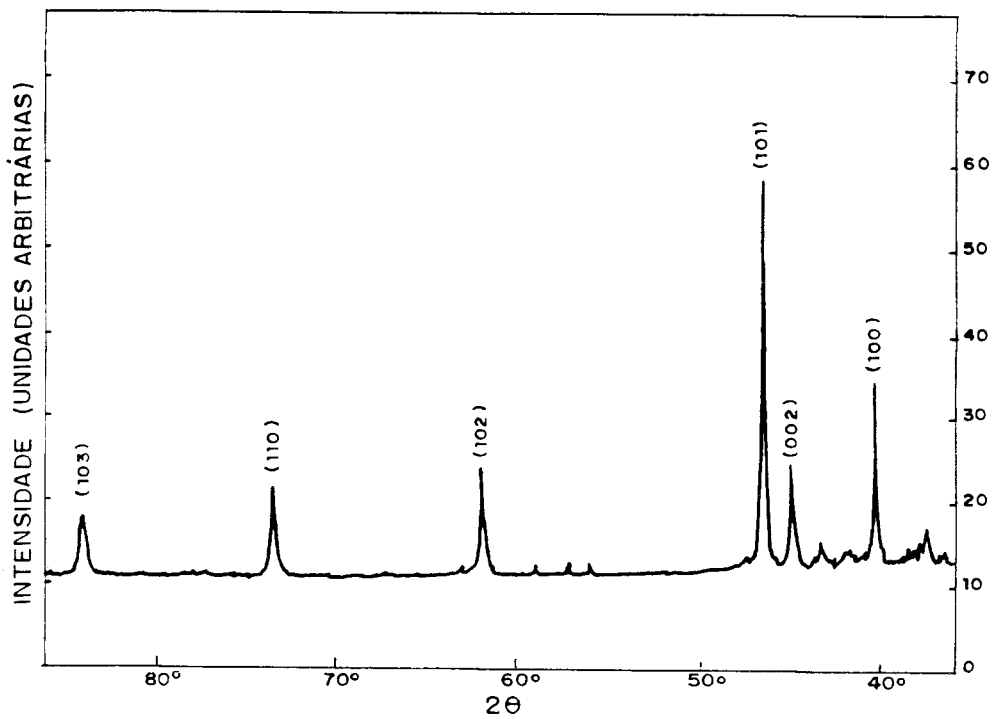


Figura 16- Resultado da análise de difração de raios x do pó de Nd_2O_3 .

Tabela XII- Distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I₀) referentes aos picos mais intensos de difração de raios x do Nd_2O_3 comercial e padronizado.

PARÂMETROS	Nd_2O_3		PADRÃO	
	d(Å)	I/I ₀ (%)	d(Å)	I/I ₀ (%)
	3,33	54	3,32	35
	3,01	31	2,99	30
	2,91	100	2,90	100
	2,23	30	2,23	30
	1,92	25	1,92	35

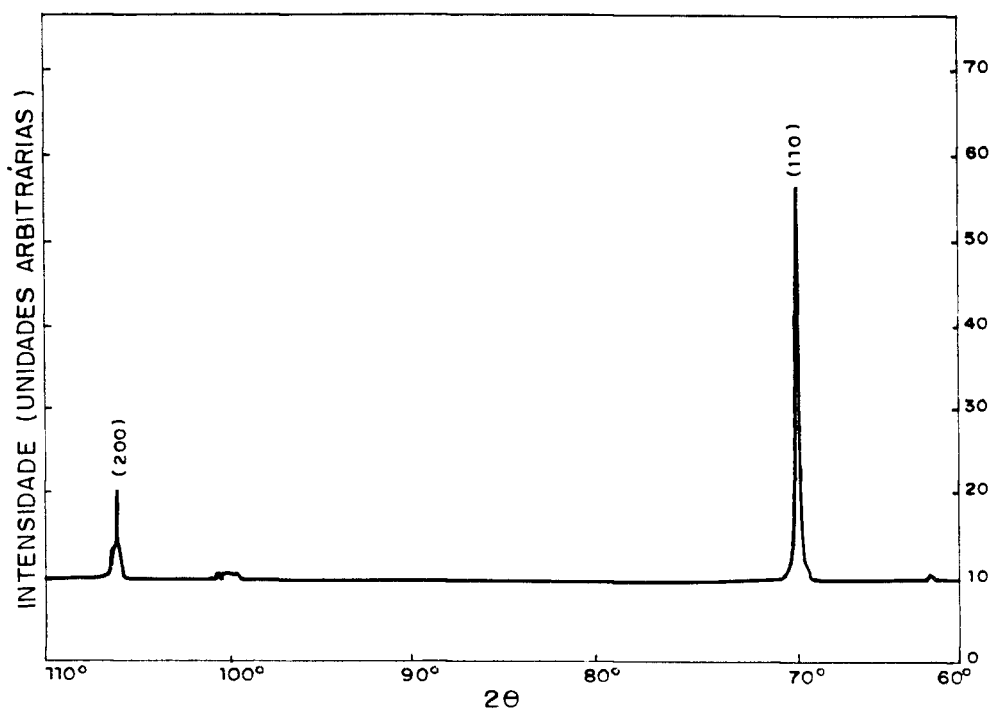


Figura 17- Resultado da análise de difração de raios x do pó de Fe.

Tabela XIII- Distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I₀) referentes aos picos mais intensos de raios x do Fe comercial e padronizado.

PARÂMETROS	Fe		PADRÃO	
	d(Å)	I/I ₀ (%)	d(Å)	I/I ₀ (%)
	2,03	100	2,03	100
	1,44	19	1,43	20

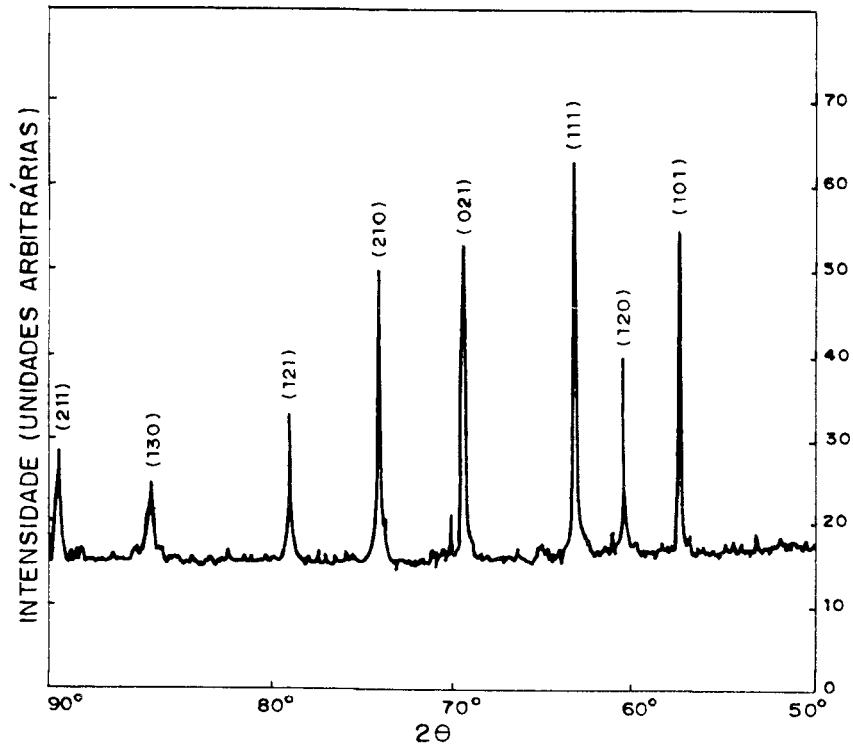


Figura 18- Resultado da análise de difração de raios x da liga Fe-B.

Tabela XIV- Distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I₀) referentes aos picos mais intensos de difração de raios x da liga Fe-B comercial e padronizado.

PARÂMETROS	Fe-B		PADRÃO	
	d(Å)	I/I ₀ (%)	d(Å)	I/I ₀ (%)
	2,38	84	2,38	80
	2,28	51	2,28	80
	2,19	100	2,19	100
	2,04	93	2,01	100
	1,90	75	1,90	100
	1,80	37	1,81	80

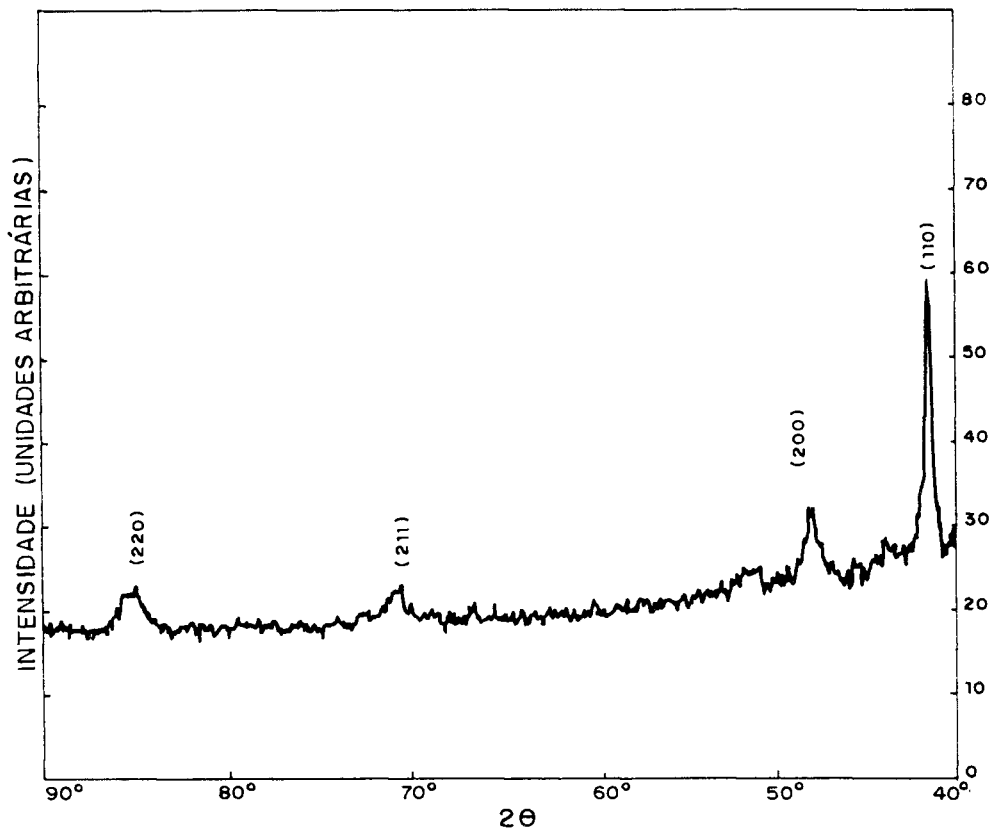


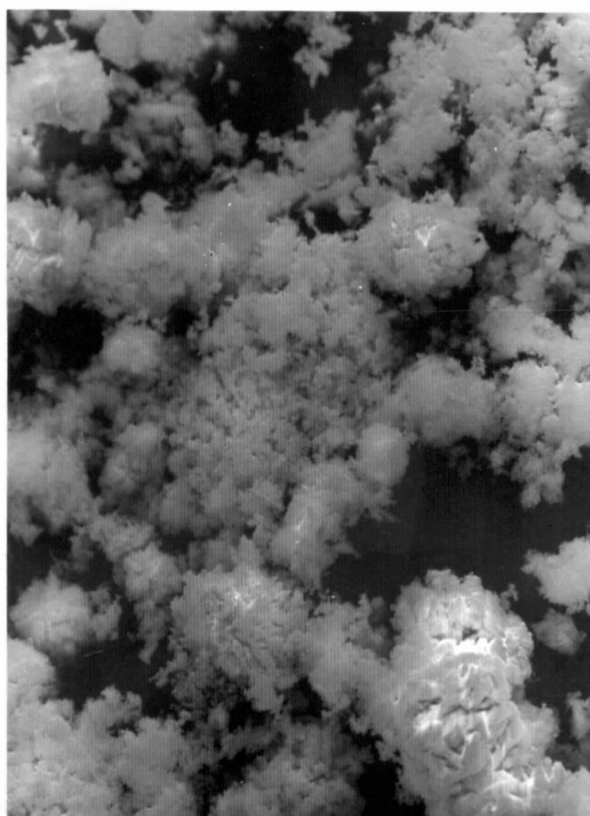
Figura 19- Resultado da análise de difração de raios x dos grânulos de Ca.

As matérias-primas como recebidas foram observadas em microscópio ótico tipo estereoscópico e em microscópio eletrônico de varredura. Nas figuras de 20 a 22 são apresentadas algumas micrografias referentes aos pós de Nd_2O_3 , Fe, e da liga Fe-B.

Nestas micrografias pode-se notar que as matérias-primas são constituídas por partículas bastante irregulares e que o óxido de neodímio se apresenta fortemente aglomerado (caráter higroscópico).



a)  1mm



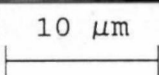
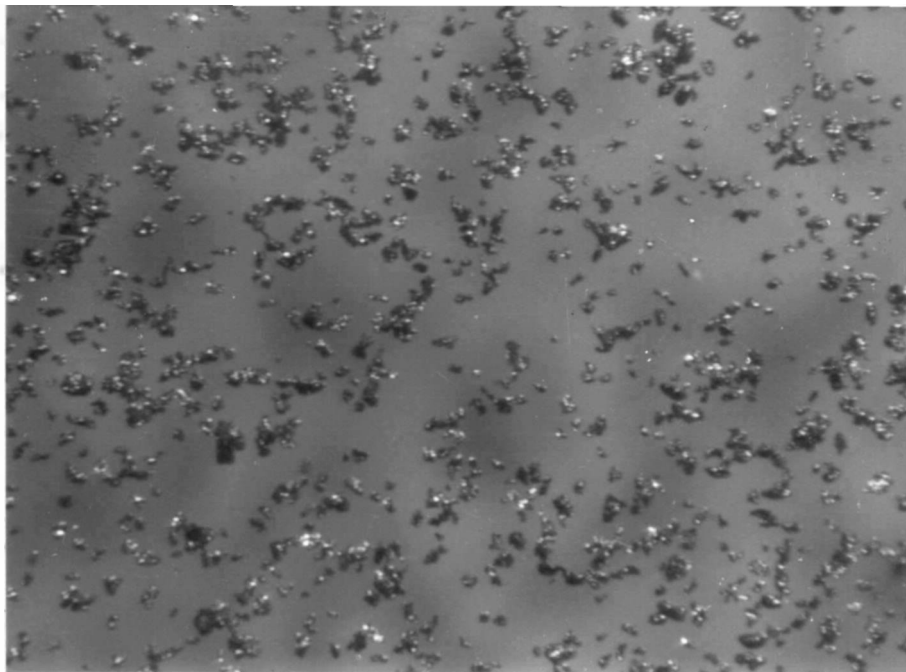
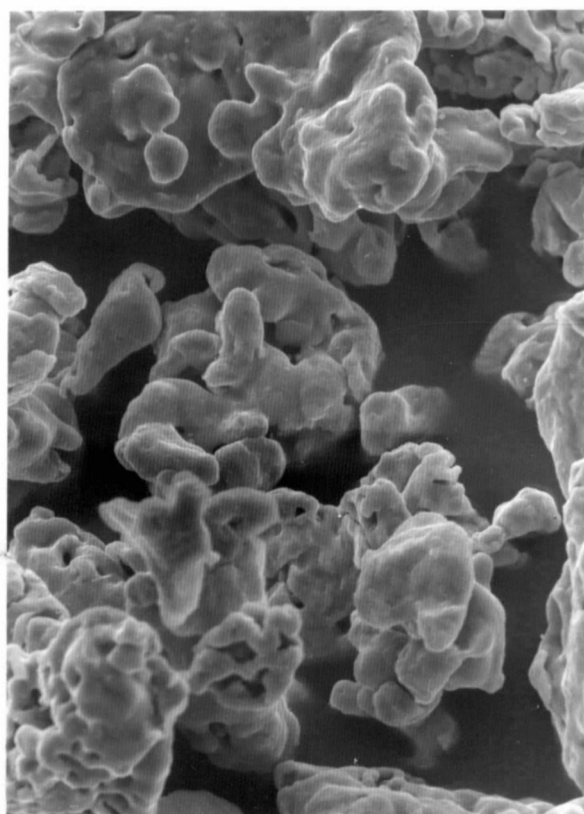
b)  10 μm

Figura 20- Micrografias obtidas a partir do pó de Nd_2O_3 :
a) Microscopia ótica por estereoscopia;
b) Microscopia eletrônica de varredura.

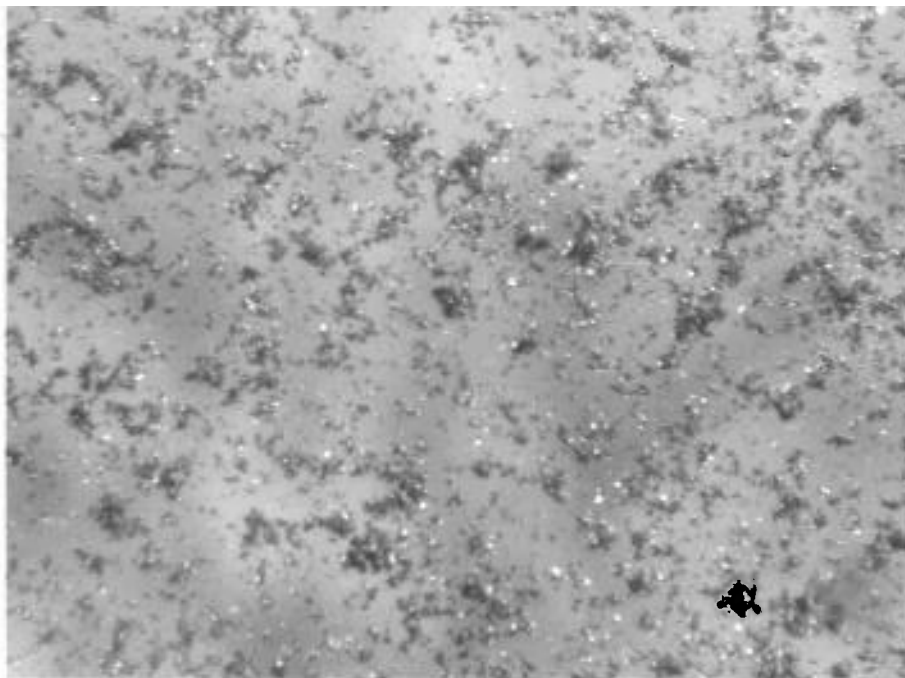


a) 0.2mm
|-----|

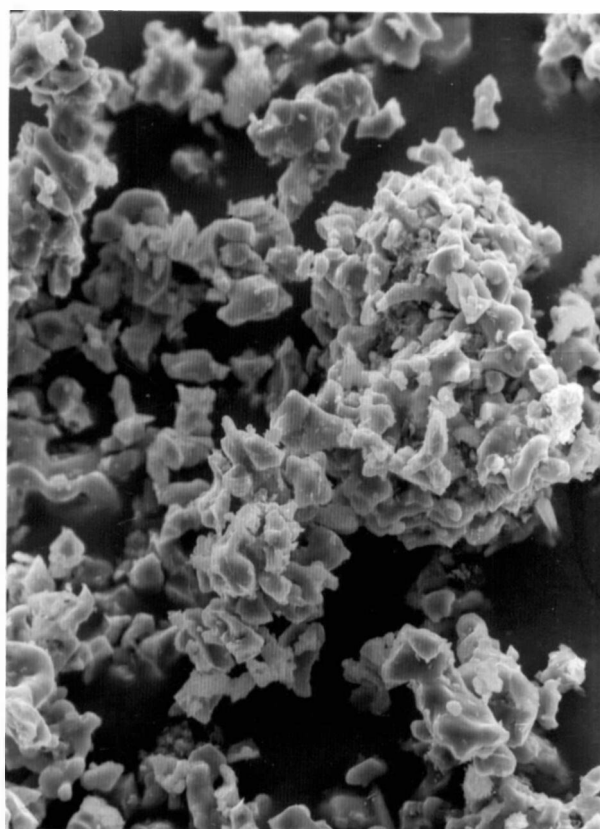


b) $10\ \mu\text{m}$
|-----|

Figura 21- Micrografias obtidas a partir do pó de Fe:
a)Microscopia ótica por estereoscopia;
b)Microscopia eletrônica de varredura.



a) 0.2mm



b) $10\ \mu\text{m}$

Figura 22- Micrografias obtidas a partir do pó da liga Fe-B:
a) Microscopia ótica por estereoscopia;
b) Microscopia eletrônica de varredura.

Nas figuras de 23 a 25 encontram-se as curvas de distribuição granulométrica e o histograma obtidos pelo método laser, a partir dos pós de Nd_2O_3 , Fe e da liga Fe-B. O tamanho médio dos pós utilizados como materiais de partida é: $11,65\mu\text{m}$ para o Nd_2O_3 , $29,49\mu\text{m}$ para o Fe e $12,29\mu\text{m}$ para a liga Fe-B.

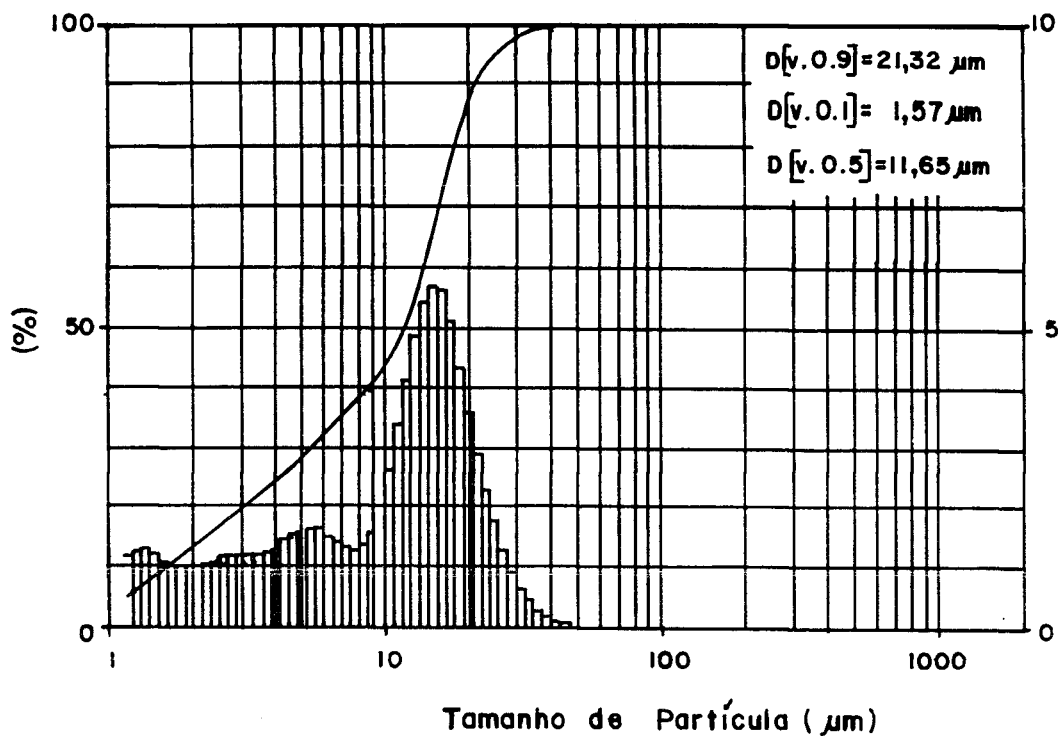


Figura 23- Resultado da análise de distribuição granulométrica a partir do pó de Nd_2O_3 .

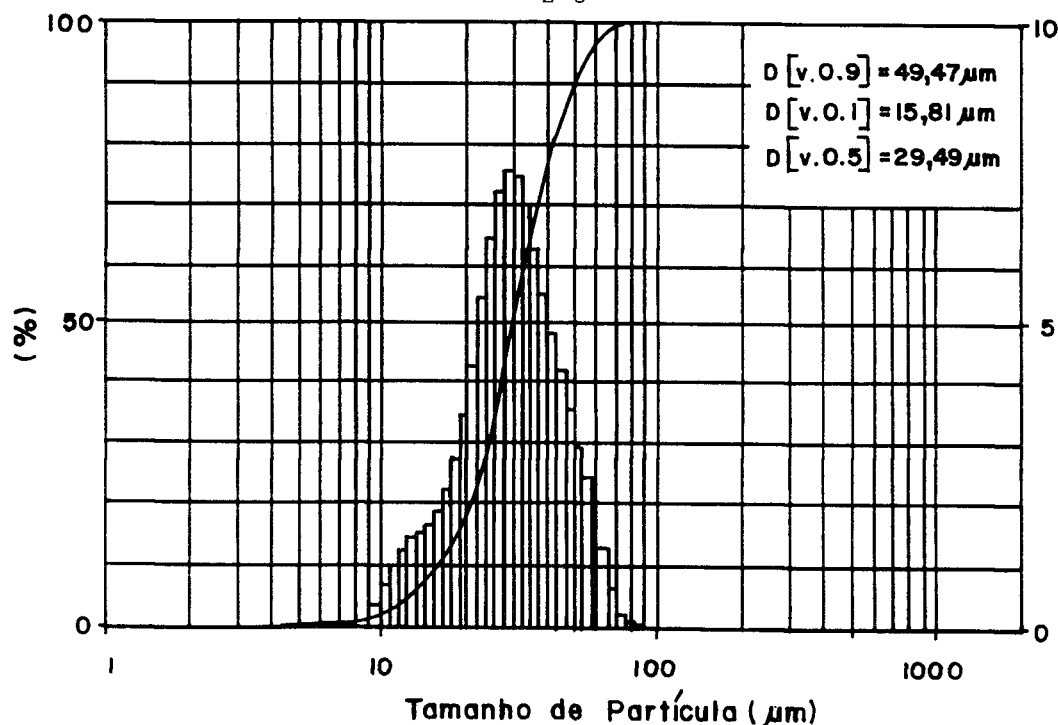


Figura 24- Resultado da análise de distribuição granulométrica a partir do pó de Fe.

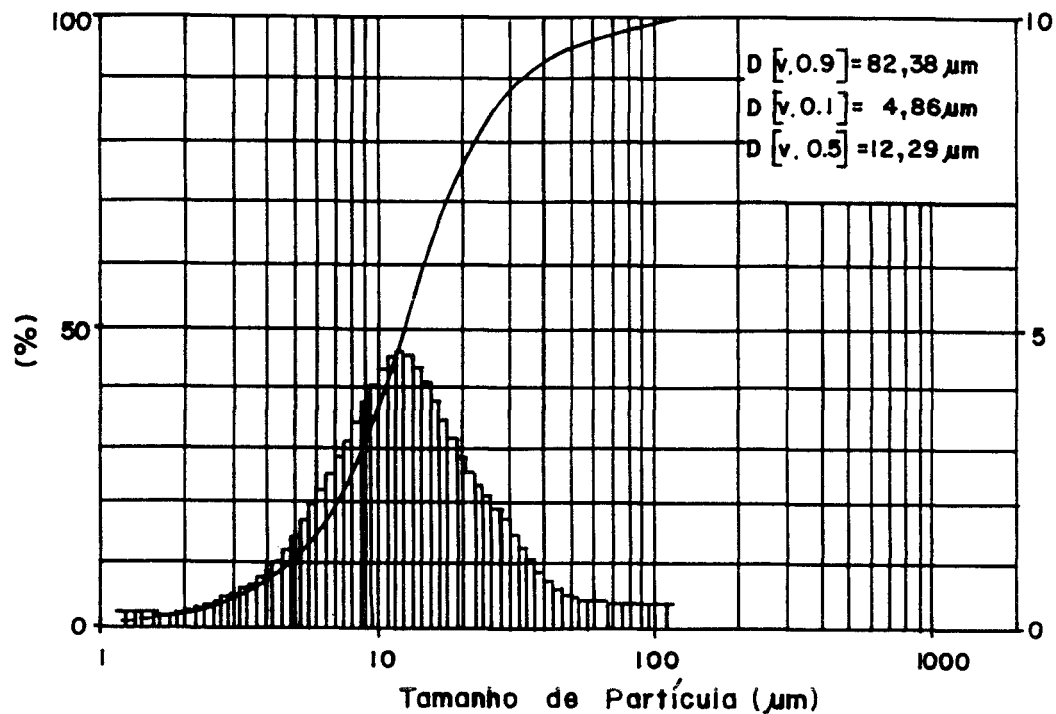


Figura 25- Resultado da distribuição granulométrica a partir do pó da liga Fe-B.

Na tabela XV encontram-se os resultados da análise da área de superfície específica dos pós de Nd_2O_3 , Fe e da liga Fe-B.

Tabela XV- Resultados da análise da área de superfície específica.

AMOSTRA	Sg (m^2/g)	DESVIO PADRÃO
Nd_2O_3	6,9	$\pm 0,1$
Fe	<0,1	---
Fe-B	1,1	$\pm 0,1$

No presente trabalho estudou-se a influência das principais variáveis do processo de redução-difusão (R/D) calciotérmica.

V.2.1. Influência da Temperatura de R/D Calciotérmica

Nesta etapa variou-se apenas a temperatura de reação mantendo-se constante as demais variáveis de processo (tabela VIII - exp. 1, 2 e 3).

Na tabela XVI encontram-se os resultados das análises químicas das amostras obtidas nos experimentos 1, 2, 3 e da liga importada (obtida por fusão). Pode-se observar que ocorreu uma pequena contaminação de cromo e de níquel, provenientes do cadinho de aço inoxidável utilizado na etapa de R/D calciotérmica.

Em relação ao teor de cálcio, pode-se observar, na tabela XVI, que, em todos os experimentos, a concentração residual deste elemento foi sempre muito alta, o que exigiu uma etapa de purificação da liga após a redução calciotérmica. Este assunto é apresentado no item V.2.5..

A concentração total das demais impurezas de cada experimento é considerada baixa frente aos limites especificados em literatura (<2%) [62].

O grau de pureza dos pós das ligas obtidas foi superior a 99%, o que, em princípio, permite sua utilização para a fabricação de ímãs permanentes, segundo a especificação apresentada [62].

Nas figuras de 26 a 29 e na tabela XVII são apresentados os resultados de difração de raios x das amostras obtidas nos experimentos 1, 2, 3 e da liga importada, respectivamente. Na figura 26 (exp. 1) constata-se a ocorrência de Fe- α , cujo pico é muito intenso, além da presença de Nd₂O₃, de hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) e da fase magnética ϕ . Isto mostra que a reação de redução já se inicia em temperaturas próximas a 900°C, uma vez que o ponto de fusão do cálcio metálico é 850°C. Porém, a etapa de difusão não se completa em um tempo de 5 horas, nesta temperatura. Na figura 27 (exp. 2) pode-se notar uma diminuição na intensidade relativa dos picos referentes ao Nd₂O₃ e ao Ca(OH)₂.

Simultaneamente, os picos da fase ϕ são bem mais definidos. Na figura 28 (exp. 3) a maioria dos picos difratados pertencem à fase magnética ϕ . As intensidades relativas são semelhantes à da liga importada, obtida por fusão (figura 29).

Tabela XVI- Resultados da análise química por espectrografia de emissão ótica a partir das amostras obtidas nos experimentos 1, 2, 3 e da liga importada (ppm).

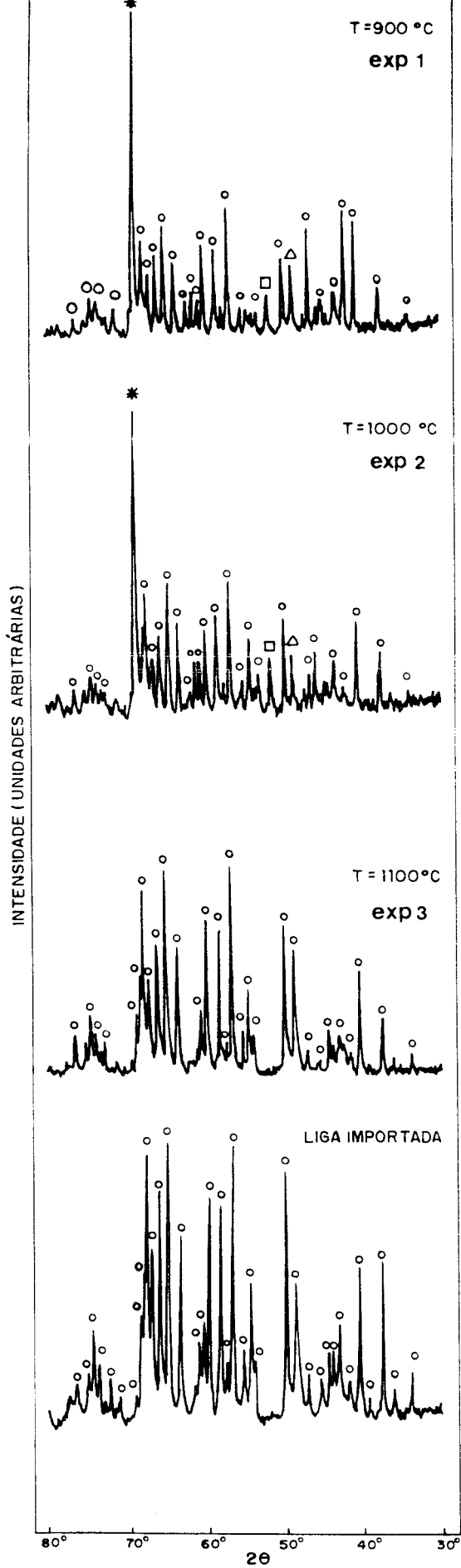
ELEMENTO	AMOSTRAS			LIGA IMPORTADA
	EXP 1 900 °C-5h	EXP 2 1000 °C-5h	EXP 3 1100 °C-5h	
Ca	5000	5000	2500	500
Cr	150	150	450	150
Ni	975	150	975	45
Si	60	60	60	<60
Al	600	600	1300	200
Mn	1500	1500	1500	97
Mg	975	450	450	45
Cu	97	97	150	45

Tabela XVII- Distâncias interplanares (d) e intensidades relativas (I/I₀) referentes aos picos mais intensos de difração de raios x das amostras obtidas nos experimentos 1, 2, 3, da liga importada e da fase ϕ ^[80].

EXP 1 (900 °C-5h)		EXP 2 (1000 °C-5h)		EXP 3 (1100 °C-5h)		LIGA IMPORTADA		FASE ϕ	
d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)
2,91	35*	2,91	17*	----	--	----	--	----	--
2,73	26	2,73	35	2,73	74	2,72	91	2,72	53
2,42	42	2,43	46	2,42	100	2,42	100	2,41	79
2,36	28	2,36	36	2,36	70	2,36	79	2,35	55
2,30	33	2,30	32	2,30	75	2,29	82	2,29	61
2,18	25	2,18	33	2,19	64	2,19	69	2,18	51
2,14	34	2,15	45	2,14	100	2,14	100	2,13	100
2,11	28	2,11	29	2,11	66	2,10	90	2,10	68
2,06	32	2,06	42	2,06	86	2,06	95	2,06	65
2,03	100**	2,04	100**	2,03	34	2,04	41	2,03	17

* pico mais intenso do Nd₂O₃

** pico mais intenso do Fe- α



- * Fe
- Δ Nd₂O₃
- Ca(OH)₂
- Nd₂Fe₁₄B

Figura 26 a 29-
Resultados da
análise de difra-
ção de raios x das
ligas obtidas nos
experimentos 1, 2,
3 e da liga
importada.

Na tabela XVIII encontram-se os resultados, obtidos por espectroscopia Mössbauer, da distribuição quantitativa das fases presentes nas amostras processadas nos experimentos 1, 2, 3 e na liga importada.

Tabela XVIII- Resultados da análise por espectroscopia Mössbauer.

FASES PRESENTES	EXP 1 900 °C-5h (%)	EXP 2 1000 °C-5h (%)	EXP 3 1100 °C-5h (%)	LIGA IMPORTADA (%)
ϕ	41,9	47,6	93,2	93,8
η	8,8	11,2	6,8	6,2
Fe- α	49,3	41,2	0,0	0,0

Os resultados apresentados na tabela XVIII confirmam que o pó com a melhor distribuição de fases, e que se assemelha à liga importada, é obtido nas condições do experimento 3.

O rendimento dos experimentos variou de 90 a 94% em relação ao valor teórico, indicando assim baixas perdas dos reagentes e do produto durante as etapas do processo de redução calciotérmica.

V.2.2. Influência do Tempo de R/D Calciotérmica

Nesta etapa variou-se apenas o tempo de reação mantendo-se constante as demais variáveis de processo (tabela VIII - exp. 3, 4, 5 e 6).

Na tabela XIX encontram-se os resultados das análises químicas das amostras obtidas nos experimentos 3, 4, 5 e da liga importada. Os resultados do experimento 6, não apresentados, foram bastante semelhantes aos do experimento 3. Como a exemplo do item anterior, notou-se uma pequena contaminação de cromo e níquel, provenientes do cadinho de aço inoxidável utilizado na etapa de R/D, cujas concentrações estão diretamente relacionadas com o tempo de permanência no forno. O teor de cálcio presente nas ligas chega a ser quase 4 vezes maior do que o especificado (2000ppm) [64].

A concentração total das demais impurezas de cada experimento é considerada baixa frente aos limites especificados em literatura^[62].

Tabela XIX- Resultados da análise química por espectrografia de emissão ótica a partir das amostras obtidas nos experimentos 4, 5, 3 e da liga importada (ppm).

ELEMENTO	AMOSTRAS			LIGA IMPORTADA
	EXP 4 1100 °C-2,5h	EXP 5 1000 °C-3,5h	EXP 3 1100 °C-5h	
Ca	7 500	7 500	2 500	5 00
Cr	97,5	150	4 50	1 50
Ni	150	300	9 75	4 5
Si	60	60	60	< 60
Al	600	600	1 300	2 00
Mn	1 500	980	1 500	9 7
Mg	450	450	4 50	4 5
Cu	97	45	1 50	4 5

Nas figuras de 30 a 33 são apresentados os resultados da análise de difração de raios x dos pós obtidos nos experimentos 4, 5, 3, e da liga importada, respectivamente. Pode-se observar que, com um tempo inferior a 5 horas, a reação de redução-difusão não se completa, e, como resultado, tem-se a presença em grande quantidade dos insumos não reduzidos. Na figura 32 (exp.3) isto não é observado, e a maioria dos picos de difração referem-se à fase magnética dura (ϕ)^[80], o que pode ser confirmado por meio de comparação com o difratograma da liga importada (figura 33). A tabela XX apresenta os valores de "d" e das intensidades relativas referentes aos pós obtidos em diferentes tempos de R/D calciotérmica, à liga importada e à fase ϕ .

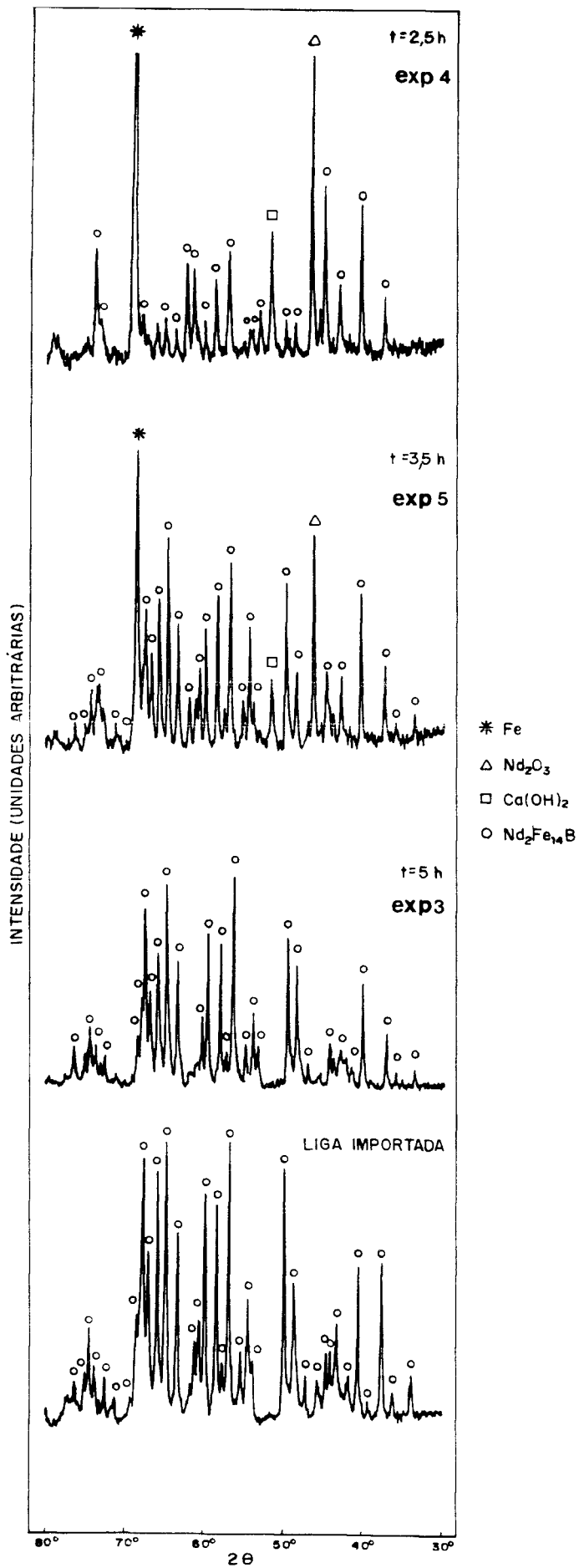


Figura 30 a 33-
 Resultados da
 análise de difra-
 ção de raios x
 das ligas obtidas
 nos experimentos
 4, 5, 3 e da liga
 importada.

Tabela XX- Distâncias interplanares (d) e intensidades relativas (I/I₀) referentes aos picos mais intensos de difração de raios x das amostras obtidas nos experimentos 4, 5, 3, da liga importada e da fase ϕ ^[80].

EXP 4 (1100 °C-2,5h)		EXP 5 (1100 °C-3,5h)		EXP 3 (1100 °C-5h)		LIGA IMPORTADA		FASE ϕ	
d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)
2,90	99*	2,92	73*	---	---	---	---	---	---
2,72	17	2,73	57	2,73	74	2,72	91	2,72	53
2,41	38	2,42	64	2,42	100	2,42	100	2,41	79
2,32	18	2,35	54	2,36	70	2,36	79	2,35	55
2,29	15	2,30	42	2,30	75	2,29	82	2,29	61
2,18	13	2,19	44	2,19	64	2,19	69	2,18	51
2,13	16	2,14	71	2,14	100	2,14	100	2,13	100
2,10	14	2,11	52	2,11	66	2,10	90	2,10	68
2,05	17	2,06	48	2,06	86	2,06	95	2,06	65
2,03	100**	2,03	100**	2,03	34	2,04	41	2,03	17

*pico mais intenso do Nd₂O₃

**pico mais intenso do Fe- α

Pela análise dos resultados da tabela XX constata-se que são necessárias, no mínimo, 5 horas de tratamento a 1100°C para se obter um difratograma semelhante à amostra importada.

Na tabela XXI encontram-se os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer a partir das amostras preparadas nos experimentos 4, 5, 6, 3 e da liga importada. Esta técnica permitiu observar uma pequena diferença existente no percentual de fases do experimento 6 (t=4h) em relação ao experimento 3 (t=5h).

Tabela XXI- Resultados da análise por espectroscopia Mössbauer.

FASES PRESENTES	EXP 4 2,5h (%)	EXP 5 3,5h (%)	EXP 6 4,0h (%)	EXP 3 5,0h (%)	LIGA IMPORTADA (%)
ϕ	19,5	56,1	92,4	93,2	93,8
η	13,1	11,1	7,6	6,8	6,2
Fe- α	63,4	32,8	0,0	0,0	0,0

Os resultados da tabela XXI confirmam que o Fe- α livre não é mais observado em tempos maiores ou iguais a 4 horas, e que com 5 horas tem-se um percentual de fases muito próximo ao da liga importada de mesma composição.

O rendimento global variou de 90 a 94% em relação ao valor teórico.

V.2.3. Influência da Concentração, em Excesso, de Cálcio Metálico

Segundo Cech^[56], o rendimento da reação de redução-difusão em função da concentração em excesso de cálcio passa por um valor máximo. Abaixo deste valor não há cálcio disponível em todos os pontos, o que acarreta uma reação incompleta. Em concentrações elevadas, o excesso de cálcio metálico interfere na difusão do neodímio, dificultando a formação da liga Nd-Fe-B, e diminuindo o rendimento global da reação. Além disto, devido às fortes reações exotérmicas, sérios problemas de desgaste no cadinho e na retorta são registrados.

No presente trabalho utilizou-se uma concentração em excesso de cálcio metálico que variou de 40 a 100%, para se estabelecer a quantidade ideal de agente redutor, nas condições estudadas. Os experimentos foram tratados a 1100°C por 5 horas.

Nas figuras de 34 a 37 são apresentados os resultados de difração de raios x das amostras obtidas nos experimentos 7, 8, 3 e 9, respectivamente. Nas figuras 34 (exp. 7) e 35 (exp. 8) observa-se que os excessos de 40 e de 60% de Ca metálico são insuficientes para uma completa reação de redução, uma vez que estas ligas ainda apresentam Fe- α livre. Na tabela XXII nota-se um pequeno aumento na intensidade relativa dos picos referentes à fase ϕ associado ao aumento do excesso de 40% para 60% (experimento 7 e 8, respectivamente).

Com os excessos de 80 e 100% de Ca (experimentos 3 e 9) não se observa a presença de Fe- α e a maioria dos picos difratados refere-se à fase magnética ϕ (figuras 36 e 37). As intensidades relativas dos picos destas duas ligas também são muito semelhantes à da fase ϕ ^[80], conforme é mostrado na tabela XXII. Portanto, ambas apresentaram a fase ϕ como constituinte majoritário.

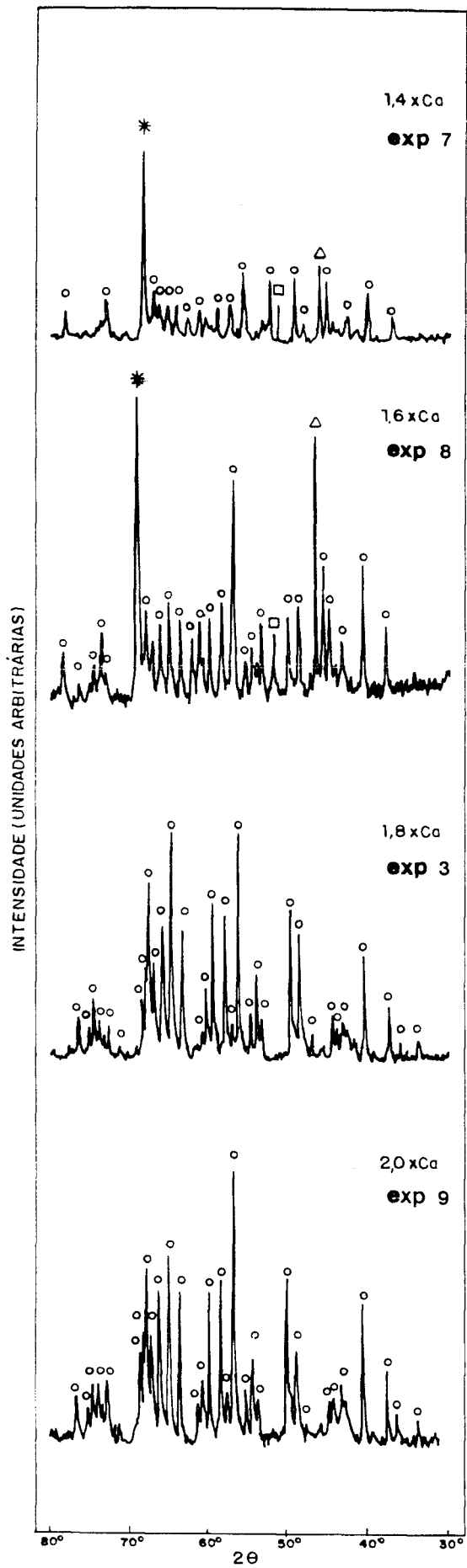


Figura 34 a 37-
Resultados da
análise de difra-
ção de raios x das
ligas obtidas nos
experimentos 7, 8,
3 e 9.

Tabela XXII- Distâncias interplanares (d) e intensidades relativas (I/I₀) referentes aos picos mais intensos de difração de raios x das amostras obtidas nos experimentos 7, 8, 3, 9 e da fase ϕ ^[80].

EXP 7 1,4 X Ca		EXP 8 1,6 X Ca		EXP 3 1,8 X Ca		EXP 9 2,0 X Ca		FASE ϕ	
d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)
2,93	48*	2,92	89*	---	---	---	---	---	---
2,72	44	2,73	74	2,73	74	2,73	74	2,72	53
2,42	45	2,41	94	2,42	100	2,42	100	2,41	79
2,34	31	2,36	40	2,36	70	2,36	70	2,35	55
2,30	29	2,30	34	2,30	75	2,30	75	2,29	61
2,18	30	2,18	32	2,19	64	2,19	64	2,18	51
2,14	30	2,14	39	2,14	100	2,14	100	2,13	100
2,10	29	2,10	31	2,11	66	2,11	66	2,10	68
2,06	37	2,05	36	2,06	86	2,06	63	2,06	65
2,03	100**	2,03	100**	2,03	34	2,03	34	2,03	17

*pico mais intenso do Nd₂O₃

**pico mais intenso do Fe- α

Como já observado anteriormente, o rendimento global permaneceu na faixa de 90 a 94% do valor teórico. Sendo que o maior rendimento foi obtido no experimento 3 (94%).

Na tabela XXIII encontram-se os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer a partir das amostras preparadas nos experimentos 7, 8, 3 e 9. Pode-se observar que o percentual da fase ϕ aumenta com o aumento do excesso de cálcio até um valor máximo (experimento 3) e depois decai (experimento 9). Portanto, para a continuação do presente estudo adotou-se o valor de 80% da quantidade cálcio em excesso à requerida estequiometricamente.

Tabela XXIII- Resultados da análise por espectroscopia Mössbauer.

FASES PRESENTES	EXP 7	EXP 8	EXP 3	EXP 9
	1,4 X Ca (%)	1,6 X Ca (%)	1,8 X Ca (%)	2,0 X Ca (%)
ϕ	15,4	47,5	93,2	92,3
η	14,5	12,5	6,8	7,7
Fe- α	70,1	40,0	0,0	0,0

V.2.4. Influência do Teor, em Excesso, do Óxido de Neodímio

Nesta etapa procurou-se estudar a influência da concentração em excesso do óxido de neodímio na liga estequiométrica de composição $Nd_{15}Fe_{77}B_8$, como sugerido por Sagawa^[2]. Por esta razão não se empregou um excesso de 20% da liga Fe-B como nos experimentos anteriores. As corridas foram realizadas a 1100°C por 5 horas com um excesso de 80% de Ca.

Neste sentido, foram preparadas amostras com a composição estequiométrica (exp.10) e com 10 (exp.11) e 20% (exp.12) em excesso de Nd_2O_3 , a fim de que se pudesse avaliar a influência desta variável na composição final da liga magnética.

Na tabela XXIV apresenta-se o resultado da análise química das ligas referentes aos experimentos 10, 11, 12 e da liga importada. Os resultados revelaram uma baixa variação relativa dos teores de impurezas, o que sugere uma não dependência destes valores em relação às concentrações de Nd_2O_3 testadas.

Tabela XXIV Resultados da análise química por espectrografia de emissão ótica a partir das amostras obtidas nos experimentos 10, 11, 12 e da liga importada (ppm).

ELEMENTO	AMOSTRAS			LIGA IMPORTADA
	EXP 10 sem excesso	EXP 11 1,1 X Nd_2O_3	EXP 12 1,2 X Nd_2O_3	
Ca	2500	2500	2500	500
Cr	150	150	150	150
Ni	150	300	300	45
Si	60	130	60	< 60
Al	600	600	600	200
Mn	1000	1000	1000	97
Mg	45	45	45	45
Cu	100	150	100	45

Nas figuras de 38 a 41 são apresentados os resultados de difração de raios x referentes aos experimentos 10, 11, 12 e da liga importada, respectivamente. Na figura 38 observa-se que a liga obtida sem excesso de Nd_2O_3 (exp. 10) apresenta a fase magnética ϕ como constituinte majoritário. Igualmente, a tabela XXV mostra que as intensidades relativas são equivalentes às da liga importada. Por outro lado, quando se utiliza o óxido de neodímio, em excesso, observa-se que a intensidade dos picos referentes à fase ϕ sofre uma pequena modificação e se afasta dos valores referentes à liga importada (figuras 39, 40 e 41). Provavelmente, isto se deve ao aumento da fase rica em neodímio. Infelizmente, não há dados precisos de difração de raios x na literatura sobre esta fase. Na tabela XXV pode-se observar melhor esta inversão de intensidades.

Tabela XXV- Distâncias interplanares (d) e intensidades relativas (I/I₀) referentes aos picos mais intensos de difração de raios x das amostras obtidas nos experimentos 10, 11, 12, da liga importada e da fase ϕ [80].

EXP 10 (sem excesso)		EXP 11 (1,1 X Nd_2O_3)		EXP 12 (1,2 X Nd_2O_3)		LIGA IMPORTADA		FASE ϕ	
d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)
2,72	73	2,72	55	2,73	67	2,72	91	2,72	53
2,42	92	2,40	100	2,43	100	2,41	100	2,41	79
2,36	70	2,35	76	2,37	69	2,36	79	2,35	55
2,31	74	2,30	65	2,31	79	2,30	82	2,29	61
2,17	61	2,17	64	2,19	48	2,19	69	2,18	51
2,14	100	2,14	75	2,14	93	2,14	100	2,13	100
2,11	72	2,10	71	2,11	61	2,10	90	2,10	68
2,08	55	2,08	52	2,08	61	2,08	61	2,07	46
2,05	81	2,05	81	2,05	93	2,06	95	2,06	65
2,04	31	2,03	20	2,03	29	2,04	41	2,03	17

Em nenhum dos três casos estudados foi possível detectar com segurança a presença de Fe- α livre (d=2,03Å), pois as intensidades relativas dos picos eventualmente correspondentes a esta fase são menores que as da liga importada.

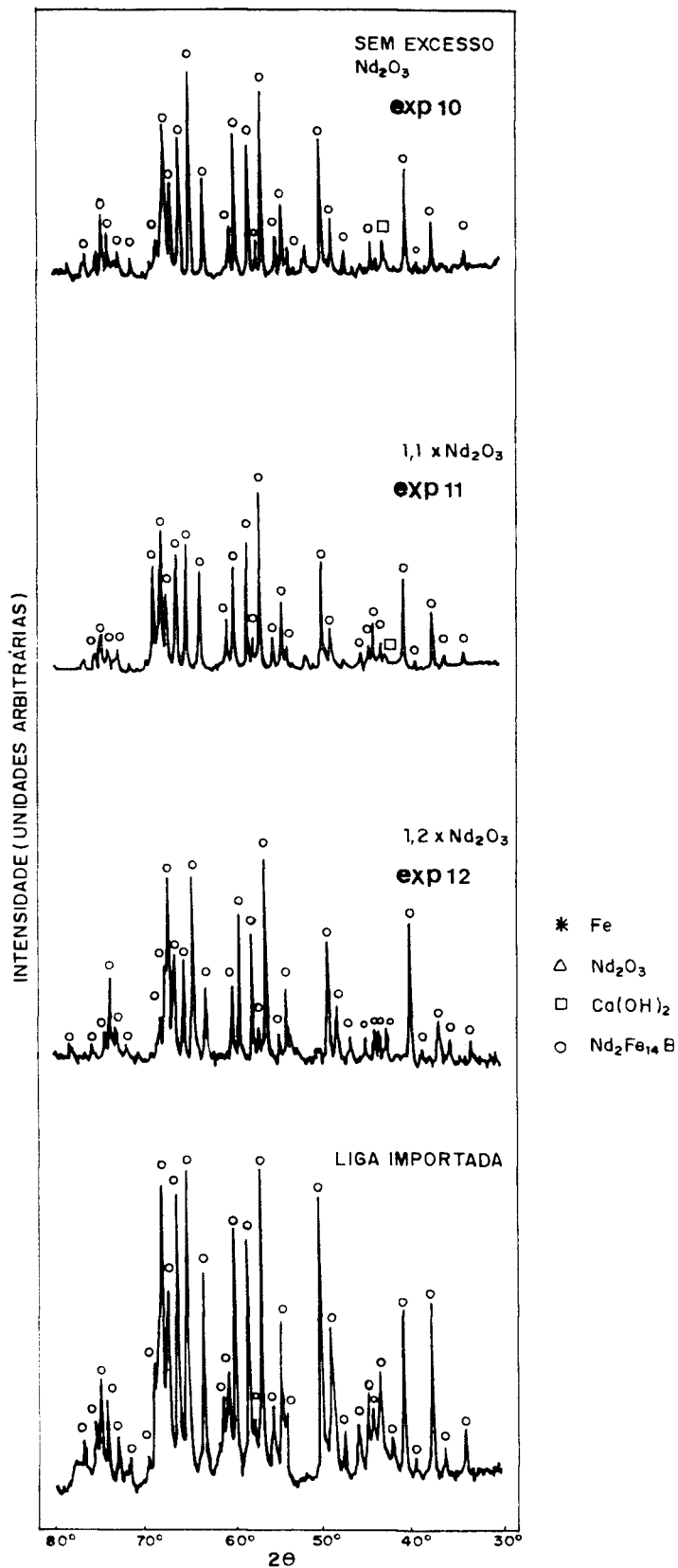


Figura 38 a 41-
Resultados da
análise de difra-
ção de raios x
das ligas obtidas
nos experimentos
10, 11, 12 e da
liga importada.

Na tabela XXVI encontram-se os resultados da análise por espectroscopia Mössbauer referentes aos experimentos 10, 11, 12 e da liga importada. Os resultados revelaram que a concentração da fase magnética ϕ aumenta com a quantidade em excesso de Nd_2O_3 , enquanto que a concentração da fase η decai. Constata-se também que o Fe- α livre não está presente, pelo menos dentro dos limites de detecção (<2%).

Os rendimentos obtidos nos três experimentos foram da ordem de 90%, indicando assim uma baixa perda de Nd_2O_3 , provavelmente por vaporização, durante a reação de R/D calciotérmica, confirmando os resultados anteriormente analisados.

Tabela XXVI- Resultados da análise por espectroscopia Mössbauer.

FASES PRESENTES	EXP 10 sem excesso (%)	EXP 11 1,1 X Nd_2O_3 (%)	EXP 12 1,2 X Nd_2O_3 (%)	LIGA IMPORTADA (%)
ϕ	93,0	93,7	95,8	93,8
η	7,0	6,3	4,2	6,2
Fe- α	0,0	0,0	0,0	0,0

A fase η ($\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$), rica em boro e paramagnética à temperatura ambiente, é extremamente prejudicial às propriedades magnéticas finais dos ímãs de Nd-Fe-B, pois a mesma age como núcleo de domínios reversos. Como consequência, tem-se uma drástica redução na remanência (Br) e no campo coercivo (Hc) do magneto^[48]. Portanto, ligas pobres em η ou bifásicas (sem a presença de η) apresentam melhores desempenhos magnéticos.

V.2.5. Estudo da Etapa de Remoção do Agente Redutor

Com a otimização das principais variáveis do processo de R/D calciotérmica, procurou-se estudar a etapa de remoção do CaO formado e do excesso de Ca não reagido. Escolheu-se o experimento 3, pois o mesmo apresentou a melhor distribuição de fases, muito próxima à da liga importada, além de um alto rendimento (94%).

As amostras foram desintegradas em água tridestilada por 12,

24 e 48 horas e submetidas a uma lixiviação ácida. A lixívia ácida constituiu-se de uma solução de 0,9% de ácido acético, 0,1% de ácido clorídrico e 99% de água deionizada (vide item IV.2.). Após a etapa de desintegração e lixiviação as amostras foram analisadas quimicamente e os resultados são apresentados na tabela XXVII. Verifica-se que o melhor tempo de desintegração aquosa é da ordem de 48 horas, pois o teor de cálcio resultante está dentro do limite especificado (<2000ppm)^[64].

Tabela XXVII- Resultados da análise química do cálcio para diferentes tempos de desintegração.

ELEMENTO	TEMPO DE DESINTEGRAÇÃO (horas)		
	12	24	48
Ca (ppm)	40000	7500	1600

As amostras obtidas nas mesmas condições do experimento 3 e desintegradas por 48 horas foram submetidas ao tratamento de lixívia ácida e os resultados da análise de oxigênio, antes e depois da lixiviação, são apresentados na tabela XXVIII.

Tabela XXVIII- Resultados da análise química do oxigênio em amostras obtidas após desintegração com e sem lixívia ácida.

ELEMENTO	SEM LIXÍVIA	LIXIVIADA
	O ₂ (ppm)	30537

Os resultados revelaram que a etapa de lixiviação ácida é extremamente eficiente e necessária para a remoção do oxigênio formado durante as etapas de desintegração aquosa e de lavagem. O teor de oxigênio encontrado na amostra lixiviada é um pouco menor do que o especificado em literatura (7000 ppm)^[64]. A presença de

altos teores de O_2 acarreta uma diminuição da força coerciva (H_c), resultando assim em ímãs permanentes de baixo produto energético $(BXH)_{\text{máx}}$.

V.2.6. Tamanho e Forma das Partículas

A microscopia ótica e a eletrônica de varredura foram empregadas na caracterização morfológica dos pós obtidos nas condições do experimento 3. Utilizou-se também a análise por energia dispersiva de raios x (EDAX), adaptada ao microscópio eletrônico de varredura.

Na micrografia da figura 42 observa-se que as partículas obtidas no processo de R/D calciotérmica apresentam, predominantemente, uma morfologia bastante irregular.

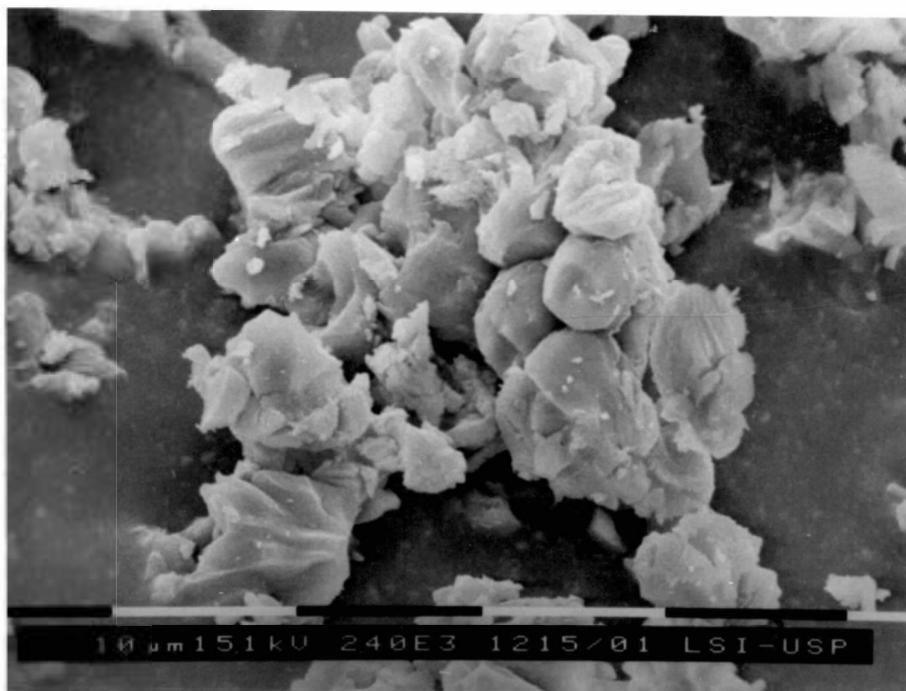
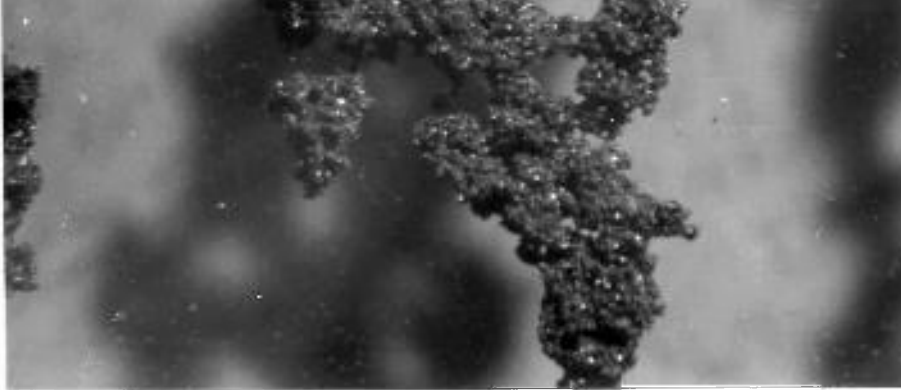


Figura 42- Micrografia do pó da liga obtida nas condições do experimento 3 (MEV).

Por meio da micrografia da figura 43 pode-se evidenciar a natureza magnética desta liga pois, apesar da tentativa de dispersão, as partículas se mantêm unidas devido ao campo magnético interno gerado por cada uma delas.



0.5 mm

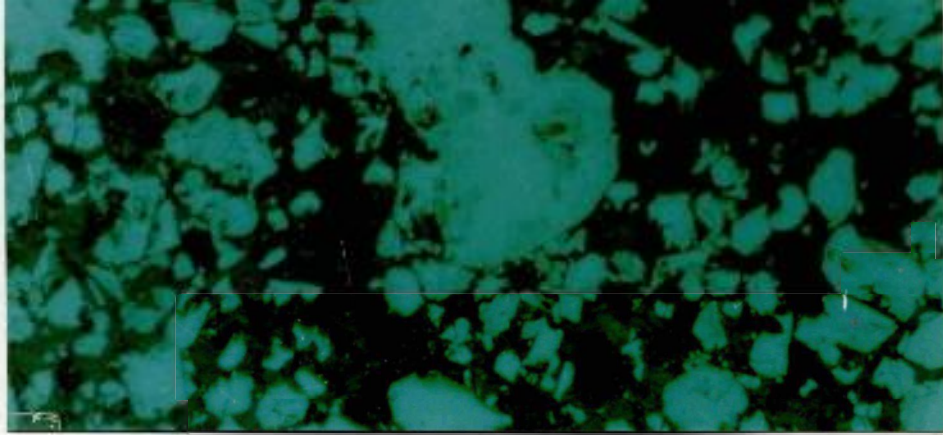
Figura 43- Micrografia do pó da liga obtida nas condições de experimento 3 (estereoscopia).

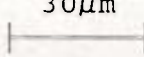
Os resultados da análise de EDAX são mostrados na tabela XXIX. Observa-se que a concentração de Nd e Fe apresenta um pequeno desvio em relação à composição teórica ($\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$).

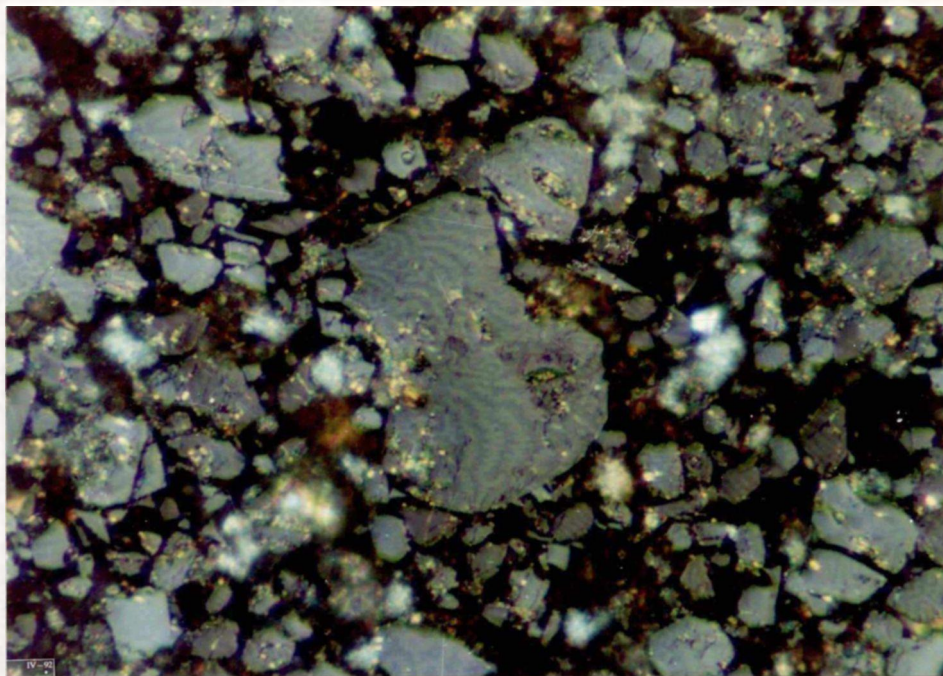
Tabela XXIX- Resultados da análise por energia dispersiva de raios x.

	Nd % em peso	Fe % em peso	relação Nd / Fe
EXPERIMENTAL	30,6	68,6	2,24
TEÓRICO	33,6	66,6	2,00

Nas micrografias da figura 44 apresenta-se a seção polida das partículas. Pode-se observar que a fase magnética ϕ é predominante, devido à presença das paredes de domínios, características desta fase e reveladas na figura 44b por meio do efeito Kerr com luz polarizada.



a) 



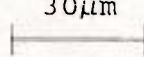
b) 

Figura 44- Micrografia do pó da liga Nd₁₅Fe₇₇B₈ obtida no experimento 3:

a) Microscopia ótica sem luz polarizada;

b) Microscopia ótica com luz polarizada.

Após o estudo dos principais parâmetros do processo de R/D calciotérmica, procurou-se avaliar o comportamento da liga sob moagem, já que um ajuste no tamanho de partícula é necessário para o processamento do ímã permanente. Desta forma, produziu-se uma carga de 50g nas mesmas condições do experimento 3. Os tempos de moagem escolhidos foram de 4, 8, 12 e 16 horas. A carga utilizada em cada ensaio foi de 10g. O pote do moinho foi carregado e descarregado dentro de uma caixa de luvas com controle de atmosfera, para se evitar a contaminação dos pós. Após a moagem determinou-se o tamanho médio das partículas, a sua distribuição granulométrica e o teor de oxigênio, para se avaliar o grau de contaminação decorrente deste processo.

A figura 45 mostra uma curva de distribuição do tamanho de partícula do material sem moagem. Na figura 46 pode-se observar a distribuição após diferentes tempos de moagem.

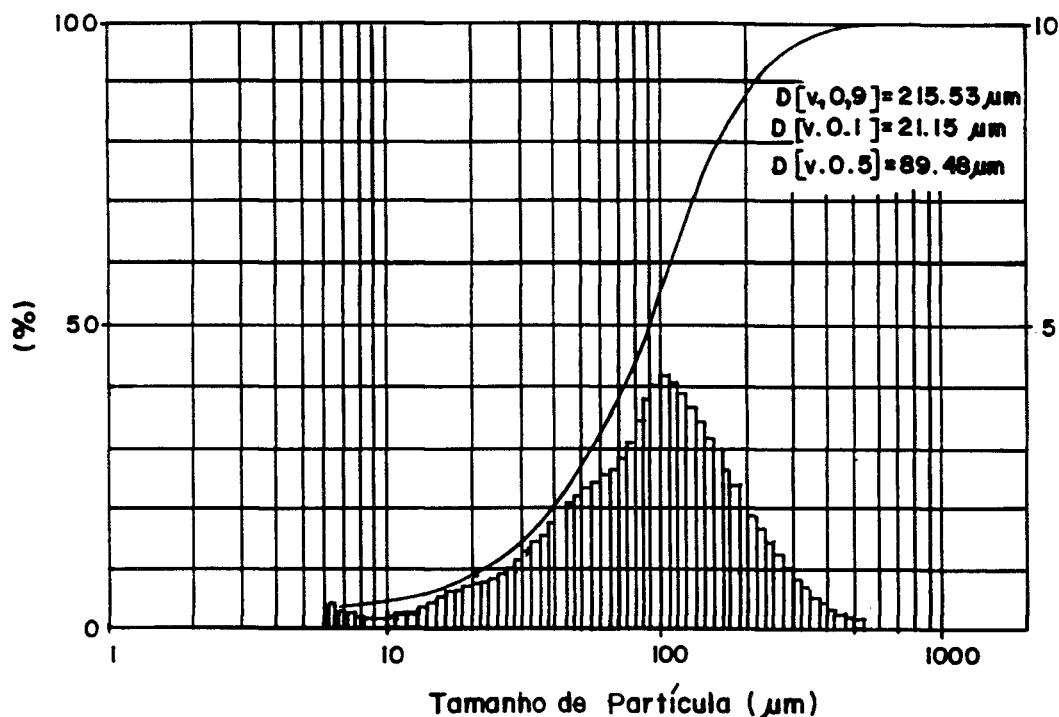


Figura 45- Resultado da análise de distribuição granulométrica da liga sem moagem.

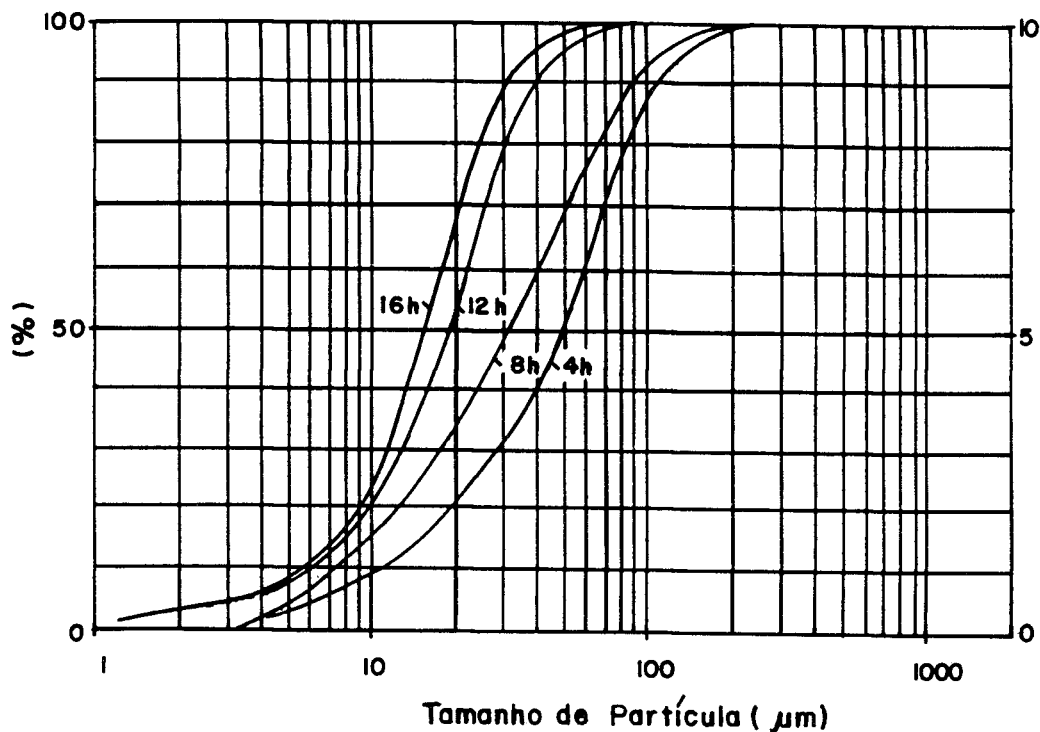


Figura 46- Resultado da análise de distribuição granulométrica dos pós da liga obtidos após diferentes tempos de moagem.

Na figura 45 pode-se constatar que o pó obtido pelo processo de R/D calciotérmica apresenta um tamanho médio de partícula da ordem de $90\mu\text{m}$ e menor do que o obtido em literatura ($100\mu\text{m}$) [62].

A tabela XXX apresenta os resultados do tamanho médio das partículas obtidos pelos métodos Fisher e laser, a partir de amostras moídas em diferentes tempos. Pode-se observar que os valores encontrados nos dois métodos diferem muito entre si.

Os resultados apresentados na tabela XXX sugerem um tempo de moagem igual a 16 horas para assegurar um tamanho médio de partículas dentro da faixa granulométrica ($5-10\mu\text{m}$) especificada na literatura [64].

A tabela XXX e a figura 47 apresentam os resultados da análise do teor de oxigênio absorvido em função do tempo de moagem, em moinhos de bolas com ciclo-hexano. Como esperado, o teor de oxigênio aumentou com o tempo de moagem. Entretanto, pode-se observar também que não ocorreu uma variação muito acentuada no

percentual de oxigênio entre 12 e 16 horas de moagem. É importante observar aqui que as etapas de moagem e manipulação do material após a moagem devem ser conduzidas com extremo cuidado a fim de se evitar a contaminação das partículas, principalmente por oxidação.

Tabela XXX- Comparação entre os valores do tamanho médio de partículas determinados pelo método Fisher e Laser e do teor de oxigênio.

TEMPO DE MOAGEM (h)	TAMANHO (FISHER) (μm)	DE PARTÍCULAS (LASER) (μm)	TEOR DE OXIGÊNIO (%)
0	---*	89,48	0,61
4	20	41,89	1,06
8	16	31,02	1,47
12	9,4	20,47	1,96
16	3,8	15,07	1,98

* acima do limite de detecção do aparelho

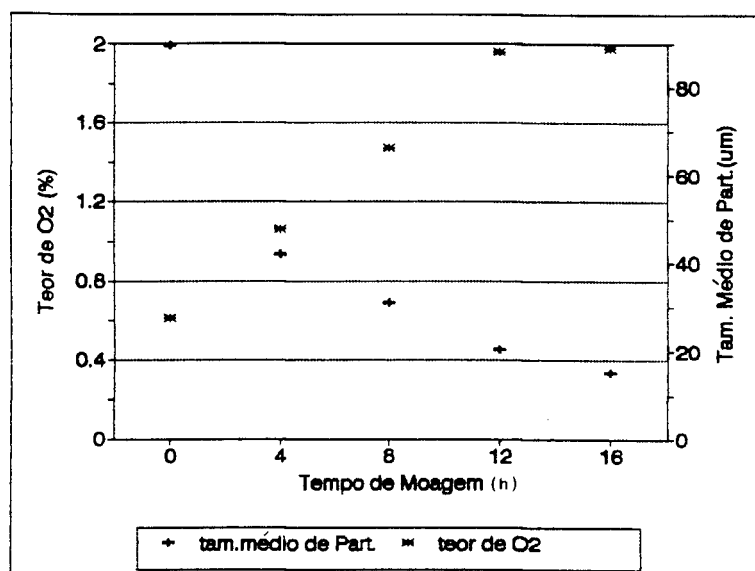
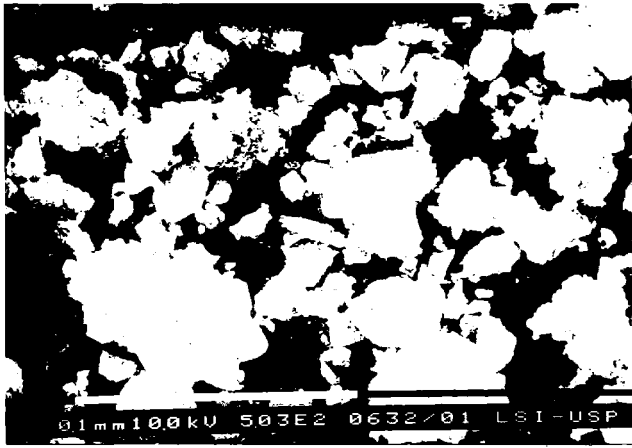
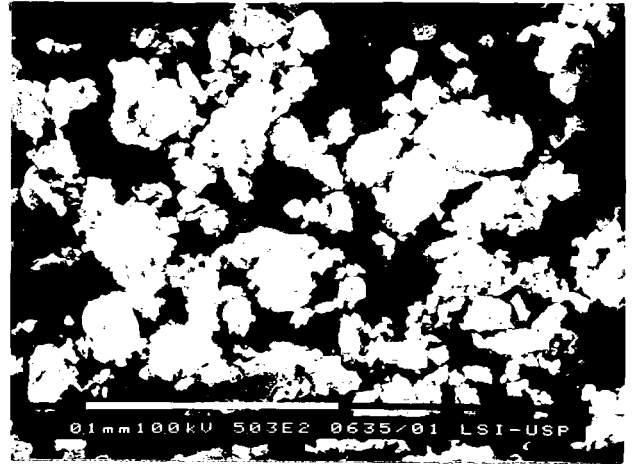


Figura 47- Resultado da análise de oxigênio e do tamanho médio de partícula por laser em função do tempo de moagem em moinho de bolas com ciclo-hexano.

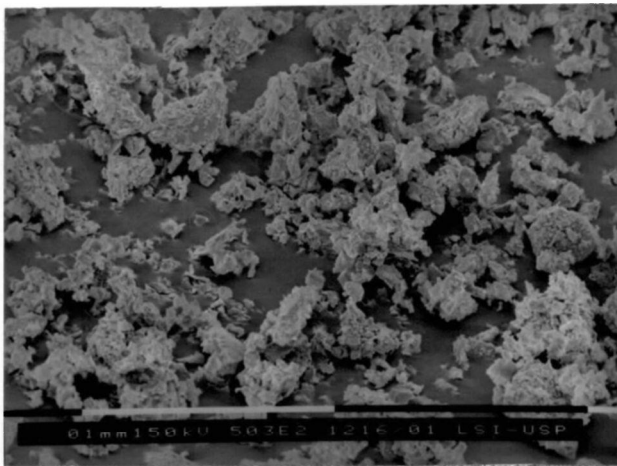
Na figura 48 pode-se observar as micrografias dos pós obtidos após diferentes tempos de moagem. As partículas têm uma morfologia bastante irregular e se apresentam na forma de aglomerados, característica esta que é reforçada pelo caráter magnético desta liga. Desta forma, a análise correta do tamanho de partículas foi bastante prejudicada. Pode-se observar também que estes pós são constituídos tanto por partículas grossas como por finas. Sendo que as partículas mais finas ficam aglomeradas nas partículas mais grossas conforme mostra as micrografias da figura 48. Talvez, este fato explique a grande diferença nos resultados obtidos pelos dois métodos, Fisher e a laser. Uma comparação destes resultados com as micrografias da figura 48 indica que o tamanho médio de partícula determinado pelo método Fisher é um pouco mais próximo do real, embora sua precisão seja menor do que a análise por laser.



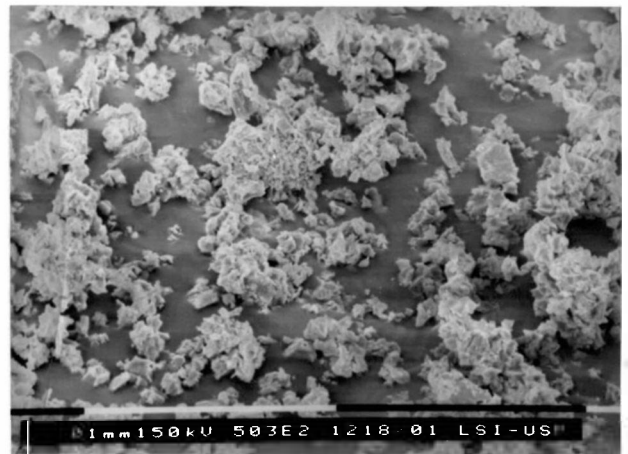
a)



b)



c)



d)

Figura 48- Micrografias de amostras obtidas segundo as condições do experimento 3 após diferentes tempos de moagem:

a) 4 horas de moagem;	b) 8 horas de moagem;
c) 12 horas de moagem;	d) 16 horas de moagem.

Finalmente, tendo em vista avaliar o comportamento da reação de redução-difusão, bem como as possíveis mudanças nas características das partículas da liga magnética, foram realizadas mais duas corridas, onde o neodímio foi adicionado na forma de cloreto, ao invés de óxido. Os experimentos foram tratados a 950°C por 3 horas com 50% em excesso de Ca.

Na tabela XXXI encontram-se os resultados das análises químicas a partir das amostras preparadas nos experimentos 13 e 14, além da liga importada. Novamente, nota-se um aumento no teor de níquel, provavelmente oriundo do cadinho de aço inoxidável. Não foi detectada, entretanto, uma contaminação significativa com cromo, como a observada nas ligas obtidas a partir do óxido de neodímio (vide ítem V.2.1.) . As amostras apresentaram baixos teores de cálcio, em particular aquela obtida no experimento 13, que apresentou um teor dentro do limite especificado na literatura^[62]. A amostra preparada no experimento 14 apresentou um teor de cálcio pouco acima do limite especificado. É importante observar que estas ligas foram desintegradas em apenas uma hora e, nesta condição, já apresentaram teores de cálcio bem próximos aos das ligas obtidas a partir do Nd_2O_3 , desintegradas por 24 horas.

Tabela XXXI Resultados da análise química por espectrografia de emissão ótica a partir das amostras obtidas nos experimentos 13, 14 e da liga importada (ppm).

ELEMENTO	AMOSTRAS		LIGA IMPORTADA
	EXP 13 sem excesso	EXP 14 1,2 X NdCl_3	
Ca	2000	2500	500
Cr	100	100	150
Ni	300	300	45
Si	60	60	< 60
Al	200	200	200
Mn	100	100	97
Mg	30	45	45
Cu	100	100	45

nas figuras de 49 a 51 são apresentados os resultados de difração de raios x referentes às amostras dos experimentos 13, 14 e à liga importada, respectivamente. Na figura 49 (exp. 13) constata-se a presença de Fe- α livre bem como da fase magnética ϕ , indicando que a reação de difusão não foi completa, provavelmente por falta de neodímio. Por outro lado, quando se utilizou 20% em excesso de neodímio (exp. 14) na forma de cloreto, observou-se que a maioria dos picos difratados era relacionada à fase magnética ϕ . Verificou-se também que a intensidade relativa destes picos era muito semelhante à da liga importada (figuras 50 e 51). Estes dados são melhor observados na tabela XXXII.

Tabela XXXII- Distâncias interplanares (d) e intensidades relativas (I/I₀) referentes aos picos mais intensos de difração de raios x das amostras obtidas nos experimentos 13, 14, da liga importada e da fase ϕ [80].

EXP 13 (sem excesso)		EXP 14 (1,2 X NdCl ₃)		LIGA IMPORTADA		FASE ϕ	
d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)
2,73	67	2,73	67	2,72	91	2,72	53
2,42	91	2,42	99	2,41	100	2,41	79
2,36	58	2,36	65	2,36	79	2,35	55
2,31	60	2,31	80	2,29	82	2,29	61
2,19	54	2,19	63	2,19	69	2,18	51
2,14	100	2,14	100	2,14	100	2,13	100
2,11	70	2,10	69	2,10	90	2,10	68
2,08	49	2,09	59	2,08	61	2,07	46
2,06	84	2,06	88	2,06	95	2,06	65
2,03	71*	2,04	43	2,04	41	2,03	17

*pico mais intenso do Fe- α

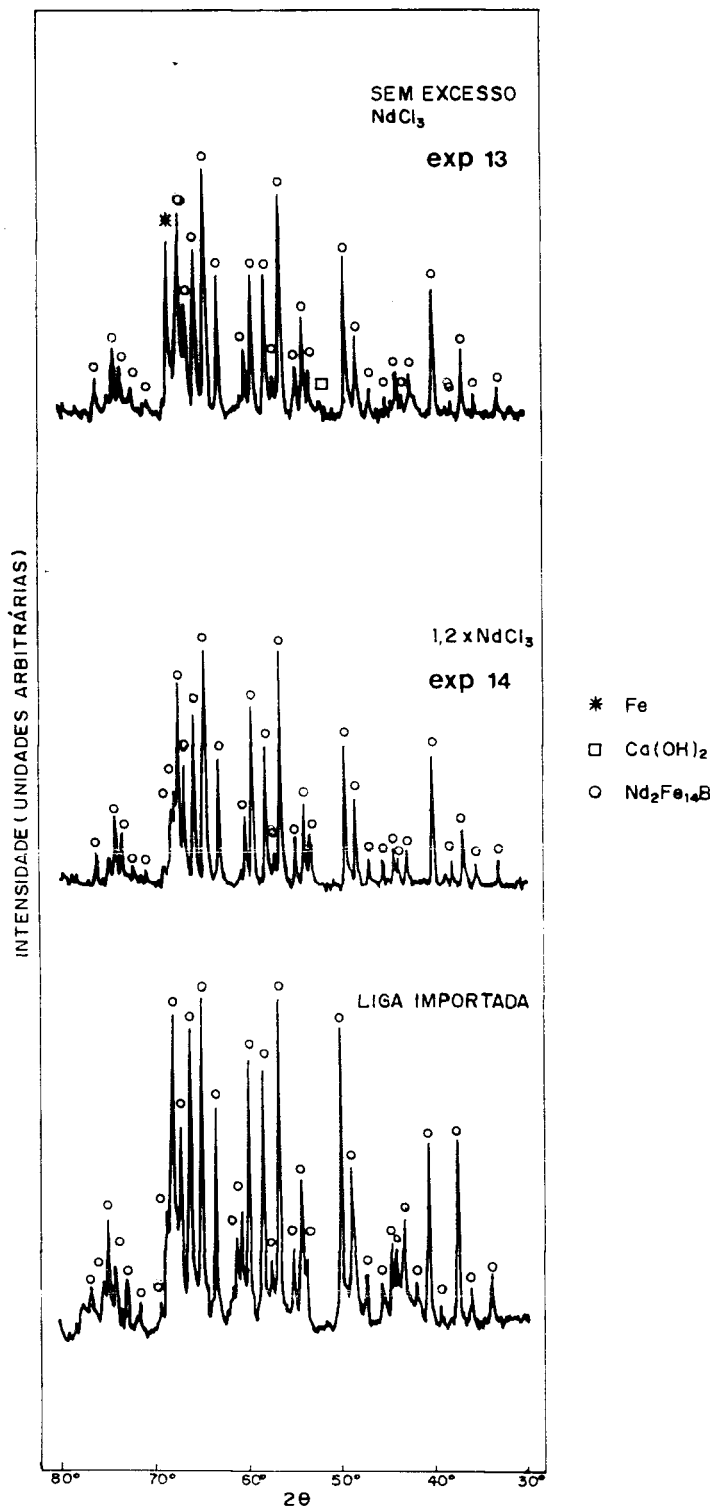


Figura 49 a 51-
Resultado da
análise de difra-
ção de raios x das
ligas obtidas nos
experimentos 13,
14 e da liga
importada.

Na tabela XXXIII encontram-se os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer a partir das amostras preparadas nos experimentos 13, 14 e da liga importada. Observa-se que a liga obtida no experimento 13 realmente apresenta a fase Fe- α numa grande proporção. Por outro lado, a liga obtida no experimento 14 possui um alto percentual da fase ϕ e não contém a fase Fe- α . Portanto, para a obtenção de ligas magnéticas via R/D a partir do NdCl_3 é necessária a adição, em excesso, de neodímio para compensar possíveis perdas no processo.

Tabela XXXIII- Resultados da análise por espectroscopia Mössbauer.

FASES PRESENTES	EXP 13 sem excesso (%)	EXP 14 1,2 X NdCl_3 (%)	LIGA IMPORTADA (%)
ϕ	54,6	93,2	93,8
η	4,8	6,8	6,2
Fe- α	30,6	0,0	0,0

O rendimento global foi de 91% em relação ao valor teórico.

V.2.9. Tamanho e Forma das Partículas

Na figura 52 observa-se a curva de distribuição granulométrica e o histograma correspondente à amostra obtida no experimento 14. Os tamanhos médios das partículas, obtidas tanto a partir do óxido como do cloreto de neodímio, sem moagem, são semelhantes (89,48 e 85,78 μm , respectivamente).

Nas figuras 53 e 54 estão as micrografias obtidas por microscopia ótica e eletrônica de varredura a partir das amostras do experimento 14, após serem submetidas a etapa de lixívia ácida. Apesar das partículas se apresentarem aglomeradas, pode-se notar que elas são menos irregulares do que as obtidas a partir do óxido de neodímio (figura 44).

Observa-se na micrografia da figura 53b a presença majoritária da fase ϕ , através da visualização dos domínios

magnéticos obtidos pelo efeito Kerr com luz polarizada. Não se nota a presença de Fe- α livre nesta micrografia, uma vez que esta fase apresenta-se normalmente na forma arredondada, com sua superfície riscada e enrugada.

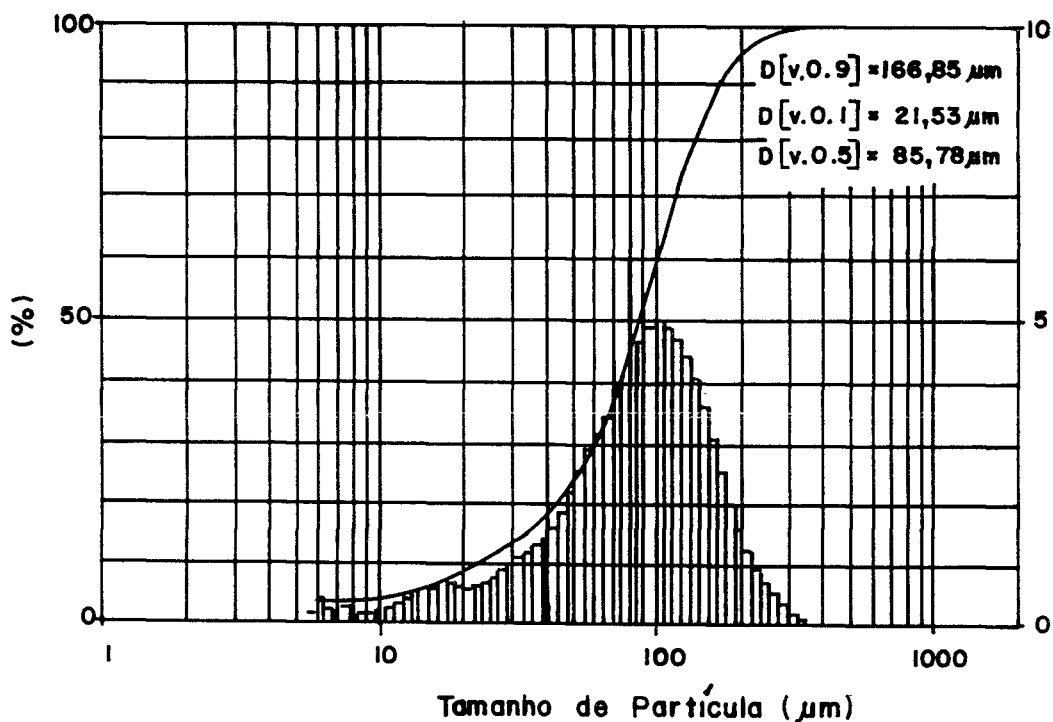
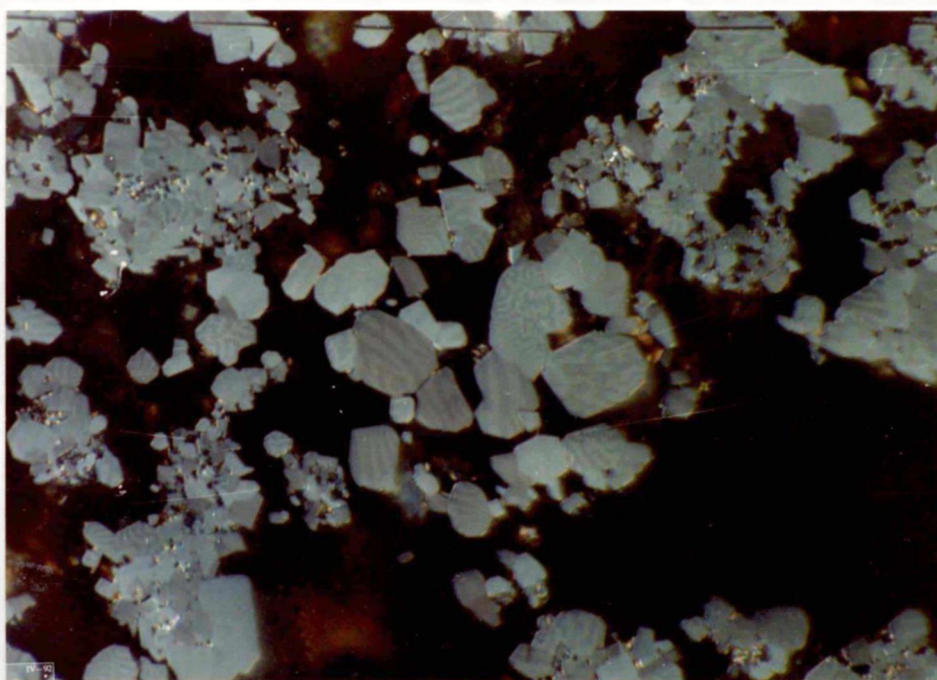


Figura 52- Resultado da análise de distribuição granulométrica do pó da liga obtida nas condições do experimento 14 sem moagem.

Através da micrografia da figura 54 nota-se que partículas são bastante porosas. Em decorrência, o tempo de moagem deste material deverá ser menor do que o da liga proveniente do óxido de neodímio, acarretando assim, num menor teor de oxigênio e num maior campo coercivo (H_c) no ímã obtido.

a) $30\mu\text{m}$



b) $30\mu\text{m}$

Figura 53- Micrografia do pó da liga obtida nas condições do experimento 14:

- a) Microscopia ótica sem luz polarizada;
- b) Microscopia ótica com luz polarizada.

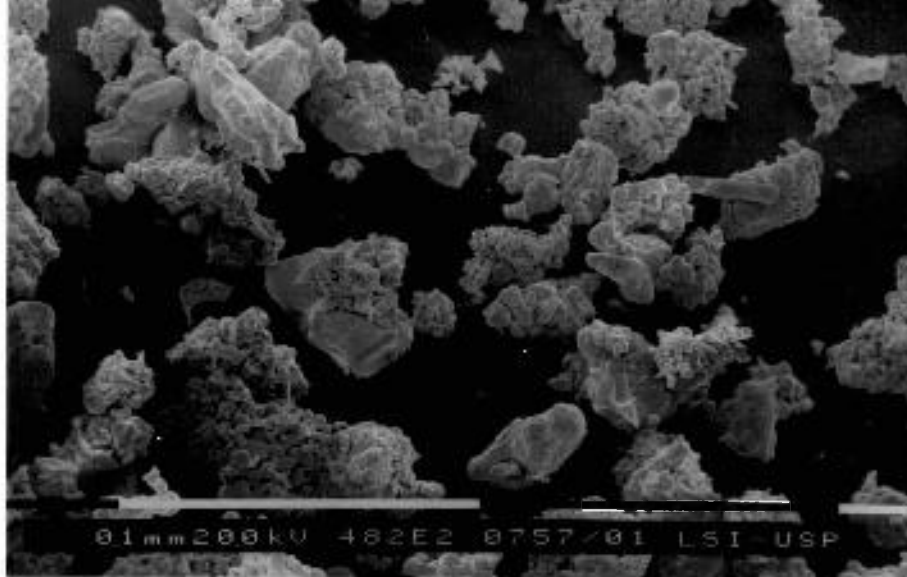


Figura 54- Micrografia da liga obtida nas condições do experimento 14. (MEV).

VI. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos e analisados conclui-se que:

1. - As ligas de Nd-Fe-B podem ser obtidas pelo processo de redução-difusão (R/D) calciotérmica, partindo-se do óxido ou do cloreto de neodímio, com grandes vantagens econômicas se comparada com as ligas obtidas por fusão;
2. - As melhores condições para a obtenção da liga ternária Nd-Fe-B com composição próxima a teórica foram: temperatura de 1100°C, tempo de 5 horas, com excesso de 20% de Nd₂O₃ e 20% da liga Fe-B (experimento 3);
3. - A melhor concentração em peso de cálcio encontrada foi de 80% acima daquela requerida estequiometricamente (experimento 3);
4. - O tempo de desintegração em água tridestilada, que proporcionou o menor teor de cálcio e inferior ao máximo valor especificado, foi da ordem de 50 horas;
5. - A lixívia ácida com 0,1% vol de ácido clorídrico e 0,9% vol de ácido acético foi extremamente eficiente na remoção do óxido formado durante as etapas de desintegração aquosa e de lavagem;
6. - Os pós obtidos pelo processo de R/D apresentaram altos rendimentos, sempre superiores a 90%, o que demonstra a eficiência desta rota;

7. - As partículas dos pós obtidos por este processo apresentam uma morfologia extremamente irregular, porosas e formam grandes aglomerados;

8. - A etapa de moagem, em moinhos de bolas, com ciclo-hexano que apresentou uma distribuição granulométrica de partículas dentro da faixa especificada (5-10 μ m) foi quando realizada em tempo igual a 16 horas;

9. - O emprego do cloreto de neodímio (NdCl₃), como material de partida, mostrou-se bastante promissor na obtenção de ligas à base de Nd, Fe e B por R/D calciotérmica, com a redução da temperatura e do tempo de reação, além do excesso de reagentes e do tempo de desintegração aquosa;

10. - A espectroscopia Mössbauer aliada a difração de raios x mostrou-se uma técnica auxiliar e imprescindível na análise das fases presentes nas ligas de Nd-Fe-B produzidas.

VII. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. - Realizar estudos de sinterização dos pós da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ obtidos por redução-difusão (R/D) calciotérmica, objetivando-se a fabricação de ímãs permanentes;
2. - Caracterizar magneticamente os ímãs de Nd-Fe-B obtidos a partir das ligas processadas por R/D e compará-los com os ímãs comerciais obtidos por fusão;
3. - Processar ligas quaternárias de Nd-Fe-B-M, com M = Al, Co, Ni, e outros metais, por R/D calciotérmica visando a melhora de algumas propriedades magnéticas;
4. - Dar continuidade aos estudos de otimização das etapas de processo de obtenção de ligas à base de Nd, Fe, e B por R/D calciotérmica a partir do cloreto de neodímio (NdCl_3) e compará-los às ligas obtidas a partir do óxido de neodímio (Nd_2O_3).

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASTI, G. Permanent magnets. *Metall. Sci. Technol.*, 3(3):95-1003, 1985.
2. SAGAWA, M.; FUJIMURA, S.; TOGAWA, H.; YAMAMOTO, H.; MATSUURA, Y. New material for permanent magnets on a based of Nd and Fe (invited). *J. Appl. Phys.*, 55(6):2083-87, 1984.
3. LIVINGSTON, J. D. The history of permanent-magnets materials. *JOM, J. Miner. Met. Mater. Soc.*, 42:30-4, 1990.
4. WHEELER, P.M. Rare earth magnets beyond 2000-the past predicts the future. In: RARE-EARTH magnets, 11. int. Workshop, held in Pittsburg, P.A., Oct. 22-24, 1990. Dayton, OH, Univ. of Dayton, 1990. p. 1-17.
5. MA, B.M. & WILLMAN, C.J. High energy permanent magnets - solutions to high performance devices. In: INTERNATIONAL TECHNOLOGY INSTITUTE. *Technology & technology exchange, int. congress ... held in Pittsburg, P.A., Oct. 6-8, 1986.* Pittsburg, P.A., 1986. p. 44-50.
6. CULLITY, B.D. *Introduction to magnetic materials*, Massachusetts, Addison-Wesley, 1972.
7. NAASTEPAD, P.A. Controlled solidification of ticonal X. *Z. Angew. Phys.*, 21:104-7, 1966.
8. KIRCHMAYR, H.R. Developments in rare earth intermetallics. *IEEE Trans. Magn.*, 20(3):1645-50, 1984.
9. BATES, L.F.; LEACH, S.J.; LOASBY, R.G. The magnetic susceptibility of metallic cerium. *Proc. Phys. Soc. London*, 68 série B-II:859-61, 1955.

10. NESBITT, E.A.; WERNICK, J.H.; CORENZWIT, E. Magnetic moments of alloys and compounds of iron and cobalt with rare earth metal additions. *J. Appl. Phys.*, 30(3):365-67, 1959.
11. BECKER, J.J. Permanent magnets based on materials with high anisotropy. *IEEE Trans. Magn.*, 4(3):239-49, 1968.
12. WALLACE, W.E. *Rare Earth Intermetallics*, New York, Academic, 1973. p. 266-69,
13. STRNAT, K.J. Les alliges cobalt-terres rares, matériaux d'avenir pour aimants permanents. *Cobalt*, 36 :133-43, 1967.
14. BUSCHOW, K.H.J.; NAASTEPAD, P.A.; WESTENDORP, F.F. Preparation of SmCo permanent magnets. *J. Appl. Phys.*, 40(10):4029-32, 1969.
15. DAS, D.K. Twenty-million energy product Sm-Co magnet. *IEEE Trans. Magn.*, 5(3):214-16, 1969.
16. BENZ, M.G. & MARTIN, D.L. Co-Sm permanent magnets prepared by liquid phase sintering. *Appl. Phys. Lett.*, 17(4):176-77, 1970.
17. STRNAT, K.J. Permanent magnets based on 4f-3d compounds. *IEEE Trans. Magn.*, 23(5):2094-99, 1987.
18. CLARK, A.E.; BELSON, H.S.; TAMAGAWA, N. Huge magnetocrystalline anisotropy in cubic rare earth - Fe₂ compounds. *Phys. Lett.*, 42A(2):160-62, 1972.
19. CLARK, A.E. High-field magnetization and coercivity of amorphous rare earth-Fe₂ alloys. *Appl. Phys. Lett.*, 23(11):642-44, 1973.
20. RHYNE, J.J.; SCHELLENG, J.H.; KOON, N.C. Anomalous magnetization of amorphous TbFe₂, GdFe₂ and YFe₂. *Phys. Rev. B*, 10(11):4672-79, 1974.

21. KOON, N.C. & DAS, B.N. Crystallization of Fe-B alloys with rare earths to produce hard magnetic materials (invited). *J. Appl. Phys.*, 55(6):2063-66, 1984.
22. BECKER, J.J. Rapidly quenched metals for permanent materials (invited). *J. Appl. Phys.*, 55(6):2067-72, 1984.
23. HADJIPANAYIS, G.C.; HAZELTON R.C.; LAWLESS, K.R. Cobalt-free permanent magnet materials based on iron-rare-earth alloys (invited). *J. Appl. Phys.*, 55(6):2073-77, 1984.
24. CROAT, J.J.; HERBST, J.F.; LEE, R.W.; PINKERTON, F.E. Pr-Fe and Nd-Fe based materials: a new class of high-performance permanent magnets (invited). *J. Appl. Phys.*, 55(6):2078-82, 1984.
25. CROAT, J.J. Permanent magnet properties of rapidly quenched rare earth-iron alloys. *IEEE Trans. Magn.*, 18(6):1442-47, 1982.
26. CROAT, J.J. Preparation and coercive force of melt-spun Pr-Fe alloys. *Appl. Phys. Lett.*, 37(12):1096-98, 1980.
27. CROAT, J.J. Observation of large room-temperature in melt-spun $\text{Nd}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}$. *Appl. Phys. Lett.*, 39(4):357-58, 1981.
28. CROAT, J.J. Magnetic hardening of Pr-Fe and Nd-Fe alloys by melt spinning. *J. Appl. Phys.*, 53(4):3161-69, 1982.
29. CROAT, J.J. & HERBST, J.F. Melt-spun $\text{R}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}$ alloys: dependence of coercivity on quench rate. *J. Appl. Phys.*, 53(3):2404-06, 1982.
30. KOON, N.C. & DAS, B.N. Magnetic properties of amorphous and crystallized $(\text{Fe}_{0,82}\text{B}_{0,18})_{0,9}\text{Tb}_{0,05}\text{La}_{0,05}$. *Appl. Phys. Lett.*, 39(10):840-42, 1981.

31. DAS, B.N. & KOON, N.C. Correlation between microstructure and coercivity of amorphous $(\text{Fe}_{0,82}\text{B}_{0,18})_{0,90}\text{Tb}_{0,05}\text{La}_{0,05}$ alloy ribbons. *Metall. Trans.*, 14A:953-61, 1983.
32. STADELMAIER, H.H.; ELMASRY, N.A.; CHENG, S. Cobalt-free and samarium-free permanent magnet materials based on an iron-rare earth boride. *Mater. Lett.*, 2(2):169-72, 1983.
33. CHABAN, N.F.; KU'MA, Y.B.; BILONIZKO, N.S.; KACHMAR, O.O.; PETRIV, N. V. The Nd, Sm, Gd-Fe-B ternary systems. *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser.A(10)*:873-76, 1979.
34. MATSUURA, Y.; HIROSAWA, S.; YAMAMOTO, H.; FUJIMURA, S.; SAGAWA, M. Magnetic properties of $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ system. *Appl. Phys. Lett.*, 46(3):308-10, 1985.
35. ORMEROD, J. Powder metallurgy of rare earth permanent magnets. *Int. J. Powder Metall.*, 25(3):197-205, 1989.
36. BUSCHOW, K.H.J. New permanent magnet materials. *Mater. Sci. Rep.*, 1:1-63, 1986.
37. HERBST, J.F.; CROAT, J.J.; PINKERTON, F.E.; YELON, W.B. Relationships between crystal structure and magnetic properties in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. *Phys. Rev. B*, 29(7):4176-77, 1984.
38. GIVORD, D.; LI, H.S.; MOREAU, J.M. Magnetic properties and crystal structure of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. *Solid State Commun.*, 50(6):497-99, 1984.
39. SHOEMAKER, C.B.; SHOEMAKER, D.P.; FRUCHART, R. The structure of a new magnetic phase related to the sigma phase: iron neodymium boride $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. *Acta Cryst. C*, 40:1665-68, 1984.
40. HERBST, J.F.; CROAT, J.J.; YELON, W.B. Structural and magnetic properties of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (invited). *J. Appl. Phys.*, 57(1):4086-90, 1985.

41. SAGAWA, M.; FUJIMURA, S.; YAMAMOTO, H.; MATSUURA, I.
Permanent magnet materials based on the rare earth-iron-boron tetragonal compounds (invited). *IEEE Trans. Magn.*, 20(5):1584-89, 1984.
42. SAGAWA, M.; FUJIMURA, S.; YAMAMOTO, H.; MATSUURA, Y.
Magnetic properties of rare-erth-iron-boron permanent magnet materials. *J. Appl. Phys.*, 57(1):4094-99, 1983.
43. RAMESH, R. & THOMAS, G. Interrelationships between structure and property in magnetic materials. *Mat. Sci. Eng.*, B3:435-41, 1989.
44. BUSCHOW, K.H.J. *Ferromagnetic Materials*, 1, Amesterdam, North Holland, 1980.
45. GIVORD, D.; LI, H.S.; TASSET, F. Polarized neutron study of the compounds $Y_2Fe_{14}B$ and $Nd_2Fe_{14}B$. *J. Appl. Phys.*, 57(1):4100-02, 1985.
46. HERBST, J.F. & YELLON, W.B. Crystal and magnetic structure of $Pr_2Fe_{14}B$ and $Dy_2Fe_{14}B$. *J. Appl. Phys.*, 57(6):2343-45, 1985.
47. YELLON, W.B. & HERBST, J.F. Neutron scaterring studies of the spin reorientation in $Er_2Fe_{14}B$. *J. Appl. Phys.*, 59(1):93-6, 1986.
48. STADELMAIER, H.H.; SCHNEIDER, G.; HENIG, E.-Th. Phase equilibria in Fe-Nd-B and related systems. In: HARD and soft magnetic materials with applications including superconductivity: proceedings conf., held in Cincinnati, 10-15 October, 1987. Metals Park, OH, ASM International, 1987. p. 45-50.

49. SCHNEIDER, G.; HENIG, E.-Th.; STADELMAIER, H.H.; PETZOW, G. The phase diagram of Fe-Nd-B and optimization of microstructure of sintered magnets. In: RARE-EARTH magnets and their applications, 9. int. Workshop ... and magnetic anisotropy and coercivity in rare earth-transition metal alloys, 5. int. symposium, held in Bad Soden, Aug. 31 - Sept. 3, 1987. Bad Honnef, DGP-GmbH, 1987. p. 347-62.
50. SCHNEIDER, G.; HENIG, E.-Th.; PETZOW, G.; STADELMAIER, H.H. Phase relations in the system Fe-Nd-B. *Z. Metallkd.*, 77(11):755-61, 1986.
51. HIGARA, K.; HIRABAYASHI, M.; SAGAWA, M.; MATSUURA, Y. A study of grain boundaries in sintered Nd₁₅Fe₇₇B₈ permanent magnet by high-resolution electron microscopy. *Jap. Jour. of Appl. Phys.*, 24(6):699-703, 1985.
52. ZHAO, Z.B.; XIA, S.K.; MA, S.Z. A structural and Mössbauer spectroscopic study on the boron-rich phase in a Nd-Fe-B magnet. *J. Less-Common Metal.*, 155:75-87, 1989.
53. OMEROD, J. The physical metallurgy and processing of sintered rare earth permanent magnets. *J. Less-Common Metal.*, 111:49-69, 1985.
54. MITCHELL, I.V. *Nd-Fe permanent magnets: their present and future applications*, London, Elsevier Science, 1985.
55. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 4,878,958. *Methods for preparing of rare-earth-iron-boron permanent magnets.* GHANDEHARI, M.H. Nov. 7, 1989.
56. CECH, R.E. Cobalt-rare earth intermetallic compounds produced by calcium hydride reduction of oxides. *J. Met.*, 26:32-5, 1974.
57. HERGET, C. & DOMAZER, H.G. Methods for the production of rare-earth-3d metal alloys with particular emphasis on the cobalt alloys. *Goldshmidt informiert*, 4(35):3-33, 1975.

58. HERGER, C. Metallurgical ways to NdFeB alloys. permanent magnets from co-reduced NdFeB. In: STRNAT, K.J., ed. . *Rare-earth magnets and their applications*, 8. int. Workshop ... and magnetic anisotropy and coercivity in rare earth-transition metal alloys held in Dayton, OH, May 6-8, 1985. Dayton, OH, Univ. of Dayton, 1985. p. 407-22.
59. PRAMANIK, P. & AKHTAR, M.A. Preparation of neodymium iron boron alloy for permanent magnet. *Mater. Sci. Forum*, 30:173-76, 1988.
60. STADELMAIER, H.H.; ELMASRY, N.A.; LIU, N.C.; CHENG, S.F. The metallurgy of the iron-neodymium-boron permanent magnet system. *Mater. Lett.*, 2(5):411-15, 1984.
61. AGARWAL, J.C.; LORETH, J.M.; KATRAK, F.E. Economics of production of rare earth metal alloys. In: BAUTISTA, R.G., ed. & WONG, M.M., ed.. *Rare earths, extraction, preparation and applications: symposium, held in Las Vegas, NV, Feb. 27- Marc. 2, 1989.* Warrendale, PA, Mineral, Metals & Materials Soc., 1988. p.281-89.
62. EUROPA. European Patent Application 0 126 802. *Process for producing magnetic materials.* YAMAMOTO, H.; SAGAWA, M.; FUJIMURA, S. & MATSUURA, Y. Dec. 5, 1984.
63. ADLER, E.; REPPPEL, G.W.; RODEWALD, W.; WARLIMONT, H. Matching P/M and the physics of magnetic materials. *Int. J. Powder Metall.*, 25(4):319-35, 1989.
64. EUROPA. European Patent Application 0 237 587. *Method for producing a rare earth alloy.* ISHIGAKI, N.; HAMADA, T. & FUJIMURA, S. Sept. 23, 1987.
65. KRISHNAN, T.S. & GUPTA, C.K. Production of SmCo₅ by calciothermic reduction of samarium oxide. In: BAUTISTA, R.G., ed. & WONG, M.M., ed.. *Rare earths, extraction, preparation and applications: symposium, held in Las Vegas, NV, Feb. 27- Marc. 2, 1989.* Warrendale, PA, Mineral, Metals & Materials Soc., 1988. p. 389-401.

66. AHMANN, D.H. *Metallurgy of rare earths with particular emphasis on cerium.* Ames, IA, Iowa State College, Ames Lab., 1950. (AECD-3205).
67. HLUCHAN, S.E. & ZIGMUND, R.J. The production and availability of calcium metal for applications in rare earth magnets. In: STRNAT, K.J., ed.. *Rare-earth magnets and their applications, 8. int. Workshop ... and magnetic anisotropy and coercivity in rare earth-transition metal alloys, 4. int. symposium, held in Dayton, OH, May 6-8, 1985.* Dayton, OH, Univ. of Dayton, 1985. p. 393-95.
68. GUANGFEI, S.; JUFAN, C.; DAHL, W.; KLAAR, H.J.; BURCHARD, W.G. The synthesis of Nd-Fe-B-Co by reduction-diffusion and its magnetic properties. *J. Appl. Phys.*, 64(10):5519-21, 1988.
69. BOWMAN, M.J. & BOOTH, A.D. A review of methods for the examination of magnetic domain in structure. *Metallography*, 4:103-31, 1971.
70. LIVINGSTON, J.D. Magnetic domains in the sintered Fe-Nd-B magnets. *J. Appl. Phys.*, 57(1):4137-39, 1985.
71. FRISCH, B. & THIELE, W.R. A measuring method for the determination of density, specific surface area and porosity of powders and compacted bodies. *Powder Metall. Int.*, 18(1):17-21, 1986.
72. LOWELL, S. & SHIELDS, J.E. *Powder surface area and porosity*, London, Chapman and Hall, 1984.
73. VALERY, W.J.; EVELIN, S.S.; de OLIVEIRA, R.N. Comparação de técnicas de análise granulométrica de partículas finas e ultrafinas. In: KAHN, H., coord.. *Caracterização tecnológica na engenharia e indústria mineral: anais do simpósio, realizado em São Paulo, Nov. 7-9, 1990.* São Paulo, EPUSP, 1990. p. 179-209.

74. CASEWELL, K.W. Particle sizing by laser diffraction. in: KAHN, H., coord.. *Caracterização tecnológica na engenharia e indústria mineral: anais do simpósio, realizado em São Paulo, Nov. 7-9, 1990.* São Paulo, EPUSP, 1990. p. 151-77.
75. FRUCHART, R.; HERITIER, L'.; de RÉOTIER, P.D.; FRUCHART, D.; WOLFERS, P.; COEY, J.M.D.; FERREIRA, L.D.; GUILLEN, R.; VULLIET, P.; YAOUANC, A. Mössbauer spectroscopy of $R_2Fe_{14}B$. *J. Phys., F. (London) Met. Phys.*, 17:483-501, 1987.
76. VAN NOORT, H.M.; de MOOIJ, D.B.; BUSCHOW, K.H.J. ^{57}Fe Mössbauer investigation of ternary compounds of $R_2Fe_{14}B$ type. *J. Less-Common Metal.*, 115:155-65, 1986.
77. GIVORD, D.; LI, H.S.; MOREAU, J.M. Magnetic properties and crystal structure of $Nd_2Fe_{14}B$. *Solid State Commun.*, 50(6):497-99, 1984.
78. RECHENBERG, H.R.; PADUAN-FILHO, A.; MISSEL, F.P.; DEPPE, P.; ROSENBERG, M. Magnetic properties and Mössbauer effect in $R_5Fe_{18}B_{18}$ ($R_{1+\epsilon}Fe_4B_4$). *Solid State Commun.*, 59(8):541-43, 1986.
79. BEZINGE, A.; BRAUN, H.F.; MULLER, J.; YVON, K. Tetragonal rare earth (R) iron borides, $R_{1+\epsilon}Fe_4B_4$ ($\epsilon=0,1$) with incommensurate rare earth and iron substructures. *Solid State Commun.*, 55(2):131-35, 1985.
80. BOLLER, H. & OESTERREICHER, H. On the structure of $Nd_2Fe_{14}B$. *J. Less-Common Metal.*, 103:L5-L7, 1984.

Cidade Universitária - "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
Travessa R nº 400 - Caixa Postal 11049 - Pinheiros
Telefone (PABX) 211-6011 - End. Telegráfico IPENUCLEAR
Telex (11) 83592 - IPEN - BR
SÃO PAULO - Brasil

