



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES E MICROESTRUTURA DE ÍMÃS
PERMANENTES DE TERRAS RARAS E METAIS DE TRANSIÇÃO
PREPARADOS PELO PROCESSO DE DECREPITAÇÃO
HIDROGÊNIO**

JONHSON DELIBERO ANGELO

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

**Orientador:
Dr. Rubens Nunes de Faria Junior**

**Co-Orientador:
Dr. Cláudio Costa Motta**

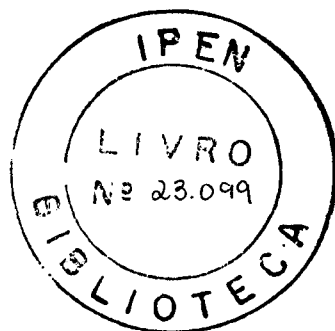
**São Paulo
2005**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES E MICROESTRUTURA DE ÍMÃS
PERMANENTES DE TERRAS RARAS E METAIS DE TRANSIÇÃO
PREPARADOS PELO PROCESSO DE DECREPITAÇÃO POR
HIDROGÊNIO**

JONHSON DELIBERO ANGELO



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

Orientador:

Dr. RUBENS NUNES DE FARIA JUNIOR

Co-Orientador:

Dr. Cláudio Costa Motta

Tese revisada pelo autor

SÃO PAULO

2006



À

DEUS EM PRIMEIRO LUGAR,
A MEUS PAIS, A MINHA ESPOSA E AOS MEUS FILHOS.



"AQUELES QUE NÃO NOS MATAM,
TORNAM-NOS MAIS FORTES."

F. NIETZCHE



“AS DIFICULDADES CRIAM-SE
PARA SEREM SUPERADAS.”

BARÃO DE MAUÁ



“SE NÃO SOUBERMOS MEDIR AS COISAS
SOBRE AS QUAIS ESTAMOS FALANDO,
DE MANEIRA A ASSOCIAR NÚMEROS A NOSSAS AFIRMAÇÕES,
É PORQUE NOSSO CONHECIMENTO AINDA É PRECÁRIO E
DE MÁ QUALIDADE.”
LORDE KELVIN.

AGRADECIMENTOS

O autor dessa tese de doutorado deseja expressar os seus agradecimentos às seguintes pessoas e instituições que direta ou indiretamente contribuíram para o seu desenvolvimento:

- À FAPESP – Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo pela bolsa auxílio que tornou possível ao autor dedicação exclusiva ao desenvolvimento do trabalho proposto.
- Ao Dr. Rubens Nunes de Faria Jr. por sua confiança e orientação sempre segura nos momentos de decisões críticas.
- Ao Dr. Cláudio da Costa Motta pelo seu convite para fazer o presente trabalho nessa área do saber e por sua co-orientação.
- Ao Dr. Hidetoshi Takiishi por sua colaboração no entendimento de diversos fenômenos e por sua paciência e companheirismo ao ensinar-me as práticas laboratoriais até então desconhecidas.
- À M. Sc. Luzinete Barbosa pelo seu carinho e compreensão em ensinar as práticas laboratoriais até então desconhecidas durante a execução da parte experimental do presente trabalho de tese.
- Ao CTMSP – Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo pela realização das análises e ensaios necessários a caracterização dos primeiros experimentos.
- Ao Dr. Luis Henrique Leme Louro, meu orientador de mestrado pela recomendação para a realização do presente trabalho de tese.
- Aos colegas do laboratório de caracterização magnética pelo auxílio prestado durante a realização da parte experimental desse trabalho de tese.
- Ao Dr. Augusto Câmara Neiva por seu auxílio no entendimento dos diagramas de fases das ligas utilizadas no presente trabalho de tese.
- Aos professores do curso de pós-graduação que por abnegada mente terem

transmitido os seus conhecimentos a todos que participaram de suas classes.

- À minha mãe, ao meu pai (in memória), à minha esposa e aos meus filhos pelas horas de lazer das quais os privei e pelos momentos de mau humor que lhes infligi quando pensava que não seria capaz de concluir o trabalho o qual me propus desenvolver.

ESTUDO DAS PROPRIEDADES E MICROESTRUTURA DE IMÃS PERMANENTES DE TERRAS RARAS E METAIS DE TRANSIÇÃO PREPARADOS PELO PROCESSO DE DECREPITAÇÃO POR HIDROGÊNIO

Jonhson Delibero Angelo

RESUMO

Desde o desenvolvimento de ímãs de Neodímio-Ferro-Boro por Sagawa e seus colaboradores ⁽¹⁾ em 1983, com remanência (B_r), coercividade intrínseca (H_c) e produto de energia ($BH_{máx}$) superiores aos obtidos com ímãs de Samário-Cobalto, intensos trabalhos foram dedicados ao estudo desses materiais visando otimizar suas propriedades. As principais limitações desses ímãs são a sua baixa temperatura de Curie (T_c) e o baixo coeficiente de temperatura da remanência (α) e da coercividade (β).

A temperatura de Curie pode ser melhorada modificando-se a fase magneticamente dura e o coeficiente de temperatura pode, também, ser aumentado alterando-se as características da liga magnética ou aumentando-se a coercividade intrínseca, de maneira que o ímã possa suportar uma maior perda nessa propriedade antes que seu desempenho seja afetado.

A substituição química do ferro por um ou mais elementos (Co, Al, Cu, Ga, Ni, Nb, Zr, Pr, Tb, Dy, etc.) em ímãs sinterizados de Nd-Fe-B tem sido o caminho encontrado para se tentar solucionar essas limitações.

Embora, em muitos aspectos, os compostos magnéticos de Nd e Pr se comportem de maneira similar, em outros esse comportamento pode ser

radicalmente diferente. A substituição do Nd pelo Pr apresenta-se como uma opção para aumentar a coercividade e reduzir o custo de produção de ímãs permanentes à base de terras raras.

Apesar de ser três vezes menos abundante na crosta terrestre que o Nd, o Pr com 99% de pureza é cerca de três vezes mais barato que o Nd. Isso indica que o principal fator a afetar o preço dos metais é a demanda ⁽²⁾.

O principal objetivo desse trabalho foi a preparação e caracterização magnética de ímãs sinterizados de Pr-Fe-Co-Nb-B utilizando o processo de decrepitação por hidrogênio (HD).

A partir disto, estabeleceu-se correlações entre as variáveis de processamento adotadas e as propriedades magnéticas obtidas. Além disso, após caracterização micro estrutural, investigaram-se as fases presentes nas ligas no estado bruto de fusão e nos ímãs sinterizados. Com a finalidade de estudar a influência do estado inicial da liga nas propriedades magnéticas dos ímãs sinterizados foram aplicados tratamentos térmicos aos lingotes.

Ímãs permanentes de Pr-Fe-B com substituições químicas do ferro pelo cobalto e nióbio ainda não foram sistematicamente investigados constituindo a parte inédita desse trabalho.

STUDY OF THE PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF RARE EARTH AND TRANSITION METALS PREPARED BY THE PROCESS OF DECREPITATION FOR HYDROGEN

Jonhson Delibero Angelo

ABSTRACT

Since the development of Neodimium-Iron-Boron permanent magnets for Sagawa and his work team ⁽¹⁾ in 1983, with remanence (B_r), intrinsic coercividade (iH_c) and product of energy ($BH_{max.}$) superior to those gotten with Samarium-Cobalt alloys, intensive works had been dedicated to the study of these materials aiming at to optimize its properties. The main limitations of these magnets are it low Curie's temperature (T_c) and the poor temperature of the remanence (B_r) and coercividade (iH_c) coefficients.

The Curie's temperature can be improved mcdifying the phase magnetically hard and the temperature coefficient can, also, be improved modifying the characteristics of the magnetic alloy or increasing it intrinsic coercividade, thus, magnet can support a bigger loss in this property before its performance being affected.

The chemical substitution of the iron, for one or more elements (Co, Al, Cu, Ga, Ni, Nb, Zr, Pr, Tb, Dy, etc.), in Nd-Fe-B sintered magnets has been the way found to try to solve these limitations.

Although, in many aspects, the Nd and Pr permanents magnets have a similar behavior, in others, this behavior can be radically different. Nevertheless the substitution of Nd by Pr shows to be the way to increase the coercivity and

dropping down the price of rare earth permanent magnets.

Despite Pr be three times less abundant than Nd in the earth's crust his price is three times less than Nd. This seems that the only factor to affect the price is demand ⁽²⁾.

The main objective of this work is the preparation and magnetic characterization of Pr-Fe-Co-Nb-B sintered magnets, using the hydrogen decrepitation process (HD).

From this, settle correlations between the variables carried out and the magnetic properties obtained. Moreover, after the micro structural characterization we investigate the phases present in the raw material and sintered magnets obtained. With the purpose to study the influence of the initial state of the raw material microstructure in the magnetic properties of sintered magnets thermal treatments to ingots was done.

Permanent magnets of Pr-Fe-B with chemical substitutions of the iron for cobalt and niobium had still not been investigated turning the present work unpublished

GLOSSÁRIO ⁽³⁾

Anisotropia magnética – propriedade dos ímãs que possuem uma direção de magnetização preferencial, de tal forma que as características magnéticas são otimizadas em uma determinada direção.

Coefficiente de temperatura – fator que descreve as modificações nas propriedades magnéticas em função das mudanças na temperatura.

Curva de desmagnetização – segundo quadrante da curva de histerese, que geralmente descreve o comportamento magnético de um ímã. Também conhecida como curva B-H.

Direção de orientação - é a direção na qual um ímã anisotrópico deve ser magnetizado de forma a alcançar ótimas propriedades magnéticas. Também conhecido como: eixo de fácil magnetização ou angulo de inclinação.

Força coerciva (H_c) – é a força de desmagnetização, medida em Oersteds, necessária para reduzir a indução observada (B) a zero após ímã ter sido previamente saturado.

Fluxo Magnético - a indução magnética total em uma dada área. Quando a indução magnética, B, é uniformemente distribuída em uma dada área A o fluxo magnético é representado por BA.

Gauss – linhas de fluxo magnético por centímetro quadrado.

Gaussímetro – instrumento que mede o valor instantâneo da indução magnética (B).

Indução (B) – o fluxo magnético por unidade de área de uma secção normal a direção do fluxo.

Indução intrínseca – é a contribuição do material magnético na indução magnética total, B. É a diferença vetorial entre a indução magnética do material e a indução magnética que poderia existir no vácuo sob o mesmo campo de força, H. esta relação é expressa como $B_i = B - H$.

Joelho da curva de desmagnetização – é o ponto no qual a curva B-H cessa de ser linear.

Linha de carga – uma linha construída a partir da origem da curva de desmagnetização com inclinação B/H, cuja intersecção com a curva B-H representa o ponto de operação do ímã.

Máximo Produto de energia – é o ponto na curva de desmagnetização onde a relação entre o produto de B por $H_{máx.}$ e o volume de material magnético necessário para uma dada aplicação de engenharia é mínimo.

Perda de fluxo – porção do fluxo magnético que é perdido devido de falhas no circuito magnético.

Perda irreversível – definida como a desmagnetização parcial de um ímã causada por campos externos ou outros fatores. Estas perdas somente são recuperadas pela re-magnetização.

Produto de energia – Indica a energia que um material magnético pode suprir a um circuito externo quando opera a qualquer ponto da sua curva de magnetização. É calculado como $B_d \times H_d$ e é medido em Mega Gauss Oersted (MGOe).

Remanência (Br) – é a indução magnética que permanece no ímã após a remoção da força magnetizante aplicada.

Saturação – é a condição pela qual um material magnético permanece orientado em uma direção. Um material ferromagnético é saturado quando um aumento na força magnetizante não produz aumento na indução.

Temperatura de Curie – temperatura na qual o alinhamento dos momentos desaparece completamente e o material não é mais capaz de apresentar magnetização.

ÍNDICE

RESUMO	VIII
ABSTRACT	X
GLOSSÁRIO	XII
CAPÍTULO I	1
INTRODUÇÃO	1
Principais aplicações dos ímãs de terras raras	3
CAPÍTULO II	7
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
O desenvolvimento dos ímãs de terras raras	7
O processamento dos ímãs NdFeB e PrFeB	20
O processamento de pós monocristalinos	24
A influência dos elementos dopantes nos ímãs $R_2Fe_{14}B$	37
Microestrutura e domínios magnéticos dos ímãs $R_2Fe_{14}B$	41
O processo de moagem	46
O processo de compactação	55
O processo de sinterização	57
A sinterização na presença de fase líquida	69
A sinterabilidade de pós aglomerados	70
Os cuidados na manipulação de pós micrométricos	75
CAPÍTULO III	78
DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL	78
Metodologia	78
Caracterização da matéria prima	86
CAPÍTULO IV	90
RESULTADOS E DISCUSSÃO	90
A presença do ferro alfa	90
A influência do hidrogênio	107
A influência do cobalto	112
A influência do boro	126
A influência do nióbio	131
CAPÍTULO V	136
CONCLUSÕES	136
CAPÍTULO VI	138
RECOMENDAÇÕES	138
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	139
TRABALHOS PUBLICADOS	151
ANEXOS	152
ANEXO I	152

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Exemplo da redução do tamanho dos componentes eletrônicos.	5
Figura 2: Prisma trigonal $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.	11
Figura 3: Diagrama Pr-Fe.	13
Figura 4: Seção isotérmica do sistema ternário Pr-Fe-B.	14
Figura 5: Seção vertical do diagrama Fe- $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Pr.	15
Figura 6: Seção vertical do diagrama $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$.	16
Figura 7: Seção vertical do diagrama pseudo-binário Fe- $\text{Pr}_2\text{Fe}_7\text{B}_6$.	17
Figura 8: Diagrama de fases P-Fe-B para teores de B=6 at. %.	18
Figura 9: Seção vertical do diagrama $\text{Pr}_{12,5}\text{Fe}_{81}\text{B}_{6,5}$ - $\text{Pr}_{13}\text{Fe}_{80}\text{B}_7$ - $\text{Pr}_{24}\text{Fe}_{58}\text{B}_{18}$.	19
Figura 10: Forno de indução a vácuo.	22
Figura 11: Estrutura bruta de fusão.	23
Figura 12: Diversas formas de ímãs sinterizados.	24
Figura 13: Instalação para a produção de N_2 .	25
Figura 14: Fluxograma do processamento de ímãs permanentes.	25
Figura 15: Moinho por jato.	27
Figura 16: Prensa uniaxial.	28
Figura 17: Forno para sinterização de ímãs Nd/Pr-Fe-B.	29
Figura 18: Morfologia das micro trincas dos pós HD.	33
Figura 19: Curva de dessorção do hidrogênio.	35
Figura 20: Grão de fase matriz isolado pela fase rica em terras raras.	41
Figura 21: Estrutura da fase de Laves	46
Figura 22: Modelo do mecanismo de impacto.	49
Figura 23: Processo de aprisionamento de um volume incremental de pó.	50
Figura 24: Esferas de moagem cobertas de pó.	51
Figura 25: Esferas deformadas depois de prolongado tempo de moagem.	52
Figura 26: Geometria de um ponto de contato.	59
Figura 27: Formação dos "pescoços de ligação".	71
Figura 28: Curvatura de dois poros com mesmo ângulo diedral.	72
Figura 29: Liga após fragmentação inicial.	79
Figura 30: Sistema de tratamento térmico.	80
Figura 31: Sistema de hidrogenação.	81
Figura 32: Sistema de moagem.	81
Figura 33: Desenho esquemático e dimensões do moinho.	82
Figura 34: Desenho esquemático mostrando o volume ocupado no moinho.	82
Figura 35: Sistema de secagem.	83
Figura 36: Sistema de magnetização.	83
Figura 37: Sistema de prensagem.	84
Figura 38: Sistema de sinterização.	84
Figura 39: Magnetizador para medida das propriedades magnéticas.	85
Figura 40: Diagrama de blocos do processamento dos ímãs PrFeCoBNb.	85
Figura 41: Difractograma da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ s/TT	92
Figura 42: Difractograma da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ c/TT	92
Figura 43: Difractograma do ímã $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	93
Figura 44: Liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ s/TT	96

Figura 45: Liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ c/TT	96
Figura 46: Ímã obtido a partir da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	97
Figura 47: Ímã obtido a partir da liga padrão $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$.	97
Figura 48: EDS do ímã obtido a partir da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ s/TT	98
Figura 49: EDS da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ s/TT	99
Figura 50: Região da amostra onde foi realizado o EDS da figura 49.	99
Figura 51: EDS da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ s/TT	100
Figura 52: Região da amostra onde foi realizado o EDS da figura 51.	100
Figura 53: EDS da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ s/TT	101
Figura 54: Região da amostra onde foi realizado o EDS da figura 53.	101
Figura 55: EDS da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ c/TT	102
Figura 56: Região da amostra onde foi realizado o EDS da figura 55.	102
Figura 57: EDS da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ c/TT	103
Figura 58: Região da amostra onde foi realizado o EDS da figura 57.	103
Figura 59: EDS da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ c/TT	104
Figura 60: Região da amostra onde foi realizado o EDS da figura 59.	104
Figura 61: EDS da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ c/TT	105
Figura 62: Região da amostra onde foi realizado o EDS da figura 61.	105
Figura 63: EDS do ímã $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ c/TT	106
Figura 64: Região da amostra onde foi realizado o EDS da figura 63.	106
Figura 65: Tamanho médio de partícula após moagem.	107
Figura 66: EDS efetuado no pó após moagem.	108
Figura 67: Região da amostra onde foi realizado o EDS da figura 65.	109
Figura 68: Br e $(\text{BH})_{\text{máx.}}$ em função do teor de cobalto	113
Figura 69: iH_c e bH_c em função do teor de cobalto	114
Figura 70: Fator de quadratura em função do teor de cobalto	114
Figura 71: Aumento de massa em função do teor de cobalto	115
Figura 72: Curva de desmagnetização das ligas usadas como referência	116
Figura 73: Curva de desmagnetização das ligas da série cobalto	116
Figura 74: EDS do ímã $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$	118
Figura 75: Região da amostra onde foi realizado o EDS da figura 74.	118
Figura 76: EDS do ímã $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$	119
Figura 77: Região da amostra onde foi realizado o EDS da figura 76.	119
Figura 78: EDS do ímã $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	120
Figura 79: Região da amostra onde foi realizado o EDS da figura 78.	120
Figura 80: EDS do ímã $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	121
Figura 81: Região da amostra onde foi realizado o EDS da figura 80.	121
Figura 82: EDS do ímã $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{Co}_8\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	122
Figura 83: Região da amostra onde foi realizado o EDS da figura 82.	122
Figura 84: EDS do ímã $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{Co}_{10}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	123
Figura 85: Região da amostra onde foi realizado o EDS da figura 84.	123
Figura 86: EDS do ímã $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	124
Figura 87: Região da amostra onde foi realizado o EDS da figura 86.	124
Figura 88: EDS do ímã $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	125
Figura 89: Região da amostra onde foi realizado o EDS da figura 88.	125
Figura 90: Br e $(\text{BH})_{\text{máx.}}$ em função do teor de boro.	127

Figura 91: iH_c e bH_c em função do teor de boro.	128
Figura 92: Fator de quadratura em função do teor de boro.	128
Figura 93: Aumento de massa em função do teor de boro.	129
Figura 94: MEV do ímã $Pr_{14}Fe_{65,9}Co_{16}B_4Nb_{0,1}$.	130
Figura 95: MEV do ímã $Pr_{14}Fe_{64,9}Co_{16}B_5Nb_{0,1}$.	130
Figura 96: Br e $(BH)_{máx.}$ em função do teor de nióbio.	132
Figura 97: iH_c e bH_c em função do teor de nióbio.	132
Figura 98: Fator de quadratura em função do teor de nióbio.	133
Figura 99: Aumento de massa em função do teor de nióbio.	133
Figura 100: MEV do ímã $Pr_{14}Fe_{63,85}Co_{16}B_6Nb_{0,15}$.	134
Figura 101: MEV do ímã $Pr_{14}Fe_{63,5}Co_{16}B_6Nb_{0,50}$ c/TT	134

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Ligas comerciais utilizadas na produção de ímãs NdFeB.	22
Tabela 2: Possíveis modos de fratura induzidos pelo processo HD.	34
Tabela 3: Vantagens e desvantagens das principais rotas.	37
Tabela 4: Influência das forças de ligação no tamanho de partícula.	53
Tabela 5: Possíveis mecanismos durante o processo de sinterização.	60
Tabela 6: Possíveis fatores de influência no processo de sinterização.	62
Tabela 7: Resultado da análise química da liga padrão.	86
Tabela 8: Resultado da análise química da liga usada como referência.	86
Tabela 9: Resultado da análise química da liga usada como aditivo.	86
Tabela 10: Resultado da análise química das ligas da série cobalto.	87
Tabela 11: Resultado da análise química das ligas da série boro.	87
Tabela 12: Resultado da análise química das ligas da série nióbio.	87
Tabela 13: Resultado de difração de raios-X da série cobalto s/TT.	90
Tabela 14: Resultado de difração de raios-X da série cobalto c/TT.	91
Tabela 15: Resultado do ensaio de dureza.	94
Tabela 16: Resultado do ensaio de densidade.	95
Tabela 17: Tamanho médio de partícula.	109
Tabela 18: Temperatura de fusão alguns componentes da liga.	111
Tabela 19: Propriedades magnéticas dos ímãs da série cobalto.	113
Tabela 20: Composição das fases observadas nas ligas da série cobalto.	117
Tabela 21: Propriedades magnéticas dos ímãs da série boro.	127
Tabela 22: Propriedades magnéticas dos ímãs da série nióbio.	131

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento dos ímãs de terras raras-cobalto na atualidade iniciou em 1965. A partir dessa data a demanda por ímãs de terras raras cresceu rapidamente ano após ano devido ao baixo custo de produção, à confiabilidade desses produtos e ao desenvolvimento de novos campos de aplicação. Esses ímãs tornaram-se muito populares por poderem ser produzidos em formas compactas e leves, devido ao elevado produto de energia máximo que apresentam e, também, por poderem ser produzidos com espessuras reduzidas mantendo a sua alta coercividade.

Pesados investimentos foram necessários em tecnologias de processamento nos estágios iniciais do desenvolvimento dos ímãs de terras raras-cobalto. Os avanços obtidos com esse desenvolvimento permitiram que, atualmente, sejam fabricados excelentes produtos com 1 mm de diâmetro e espessuras até 0,1 mm, cujas tolerâncias dimensionais atingem 5 micra.

Os ímãs de terras raras-cobalto são produzidos, geralmente, por metalurgia do pó utilizando ligas tais como SmCo_5 e CeCo_5 , que podem receber adições de ferro, cobre e/ou outros elementos de liga. Ímãs de terras raras-cobalto podem ser produzidos adicionando-se ligantes orgânicos aos pó das ligas para aplicações especiais de forma a se obter fácil usinagem e boa flexibilidade. Dependendo do processo de fabricação os ímãs de terras raras-cobalto podem ser classificados como ímãs sinterizados e ímãs plásticos.

Os ímãs montados em matrizes de plástico, possuem características magnéticas inferiores às dos ímãs sinterizados, porém apresentam boas características de usinagem, corte e resistência ao choque e podem ser fabricados com superfícies curvas. Entretanto, a adição de compostos orgânicos ao pó da liga reduz a densidade final do produto, reduzindo a densidade de fluxo

magnético desses ímãs, que também são caracterizados por possuírem baixa resistência térmica, limitando a sua gama de aplicação. Esses ímãs são utilizados essencialmente na fabricação de cronômetros e gravadores.

Em contrapartida, os ímãs sinterizados apresentam excelentes propriedades magnéticas e estabilidade. Os principais representantes dessa classe de ímãs são os ímãs RCo_5^* , nos quais o Sm é o principal elemento de terras raras utilizado, apesar de Nd, Pr e Ce poderem ser utilizados.

Quanto aos problemas técnicos envolvidos na fabricação de ímãs de terras raras-cobalto, diversos desenvolvimentos tecnológicos, patentes e pesquisas relatam a influência da composição da liga, tamanho das partículas do pó, técnicas de conformação, condições de sinterização, tratamento térmico e usinagem. Entretanto, a mais importante influência na tecnologia de fabricação de ímãs de terras raras está relacionada ao tratamento térmico.

A força coerciva dos ímãs sinterizados é altamente influenciada pelo tratamento térmico e é, também, sensivelmente afetada pela extensão da oxidação do pó da liga. Um fator que exige cuidados durante a moagem do pó, conformação e processo de sinterização.

Grandes esforços têm sido despendidos para o entendimento do mecanismo da alta coercividade dos ímãs sinterizados, de forma a permitir que o conhecimento tecnológico obtido seja utilizado como base para o desenvolvimento futuro de novos ímãs. Pesquisas têm sido desenvolvidas para o entendimento das propriedades físicas, do comportamento magnético, da anisotropia magnética e da força coerciva dos ímãs a base de terras raras.

O desenvolvimento dos ímãs de terras raras-cobalto do tipo RCo_5 foi seguido pela pesquisa dos ímãs de terras raras-cobalto do tipo RCo_{17} . Os ímãs desse tipo são basicamente caracterizados pela adição de cobre. A pesquisa desses ímãs tem avançado independentemente no Japão e nos Estados Unidos.

No Japão têm sido desenvolvidos ímãs desse tipo com a adição de

* R = terras raras

diversos elementos de liga tais como Fe, Cu e Ti ou Fe, Cu e Zr.

Principais aplicações dos ímãs de terras raras

Esses ímãs são utilizados em uma extensa gama de aplicações, incluindo a fabricação de equipamentos acústicos, equipamentos de telecomunicações, instrumentos de medidas, equipamentos de controle, máquinas rotativas etc.

a) Relógios eletrônicos:

O excelente desempenho dos ímãs de SmCo_5 tem liderado as recentes aplicações na fabricação de motores de passo de relógios analógicos de pulso, cuja demanda tem crescido rapidamente ano a ano. Os ímãs de SmCo_5 para essas aplicações geralmente possuem um $(BH)_{\text{máx}}$ entre 16 a 20 MGOe. Suas dimensões típicas situam-se em torno de 2,5 mm de diâmetro externo; 0,5 mm de diâmetro interno; 0,3 mm de espessura e 0,01 g de peso.

b) Amplificador a ondas progressivas (Traveling-wave-tubes (TWT)):

O amplificador a ondas progressivas é uma espécie de válvula amplificadora cujo tipo de focagem, axial periódica, do fluxo magnético, tem sido adotada largamente nos últimos anos. Nos satélites as válvulas amplificadoras de ondas progressivas operam a freqüências entre 3,5 e 10,6 GHz e os ímãs de SmCo_5 são mais vantajosos que os ímãs de ALNICO, por serem cerca de 20% mais leves.

Em aplicações desse tipo, ênfase deve ser dada ao excepcionalmente forte efeito de magnetização, grande estabilidade e alta precisão dimensional, representada por tolerâncias da ordem de um centésimo (1/100). Além disso, como essas válvulas devem prestar-se à miniaturização e uso a freqüências extremamente altas, torna-se necessário minimizar o fenômeno de não-uniformidade magnética que pode provocar distribuição assimétrica do campo magnético em relação ao seu eixo.

c) Máquinas rotativas

Ímãs de terras raras-cobalto do tipo R_2Co_{17} contendo cobre são usados, por exemplo, em motores sem correia e, geralmente, apresentam $(BH)_{máx.}$ acima de 20 MGOe. Esses motores caracterizam-se por possuir uma rápida resposta operacional, baixa inércia devido à leveza de suas partes rotativas, baixa indutância da armadura e velocidade estável. Além disso, as suas características de retificação reduzem substancialmente o desgaste e o ruído das escovas, minimizando os problemas devido a falha no isolamento.

Esses motores são utilizados, por exemplo, em mini gravadores, motores de filmadoras e barbeadores elétricos.

d) Alto-falantes

Os alto-falantes são, geralmente, produzidos de duas formas: com ímãs externos ou com ímãs internos. O uso de ímãs de terras raras-cobalto na fabricação de alto-falantes permite que a permeância seja reduzida a níveis muito baixos, de tal forma que os alto-falantes possam ser construídos com formas mais delgadas.

Por exemplo, alto-falantes medindo apenas 42 mm de diâmetro por 6 mm de altura são encontrados atualmente no mercado. Devido ao desenvolvimento dos ímãs de terras raras-cobalto, esses alto-falantes possuem, atualmente, apenas um sexto do tamanho dos alto-falantes produzidos com ALNICO e possuem $(BH)_{máx.}$ acima de 13 MGOe. Os alto-falantes e microfones produzidos com esses ímãs estão tendo grande aceitação no mercado devido a sua excelente qualidade sonora.

A figura 1 mostra um exemplo da redução do tamanho do componente eletro magnético em virtude da melhoria das propriedades magnéticas dos ímãs.

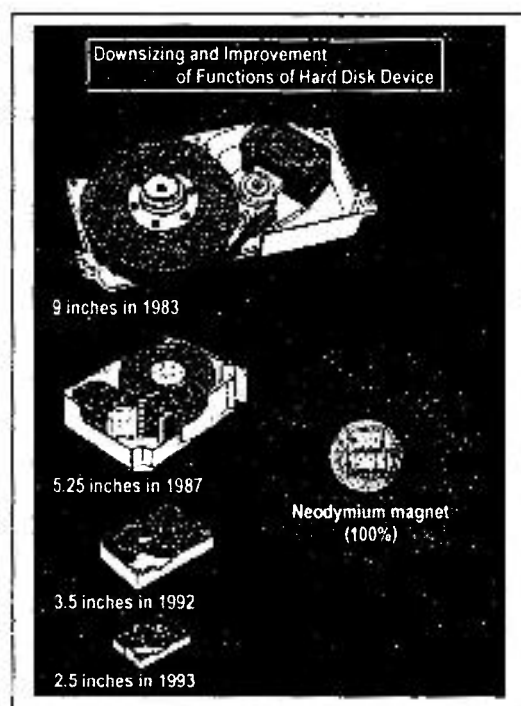


Figura 1: Exemplo da redução do tamanho do componente eletro magnético em virtude da melhoria das propriedades magnéticas dos ímãs.

As pesquisas têm avançado na direção da aplicação de ímãs de terras raras-cobalto na medicina, já sendo os mesmos utilizados na odontologia para a confecção de dentaduras e na correção de dentes deformados. Ímãs para esse propósito devem possuir alto $(BH)_{máx.}$, entre 20-23 MGOe no estado como sinterizado, e serem recobertos com cromo, pois o contato com cobalto e níquel é nocivo à saúde.

Sendo, portanto de suma importância o estudo desses materiais e suas aplicações.

O objetivo desse trabalho de tese de doutorado é o estabelecimento de processo para obtenção de ímãs permanentes de terras raras do tipo Praseodímio-Ferro-Boro (Pr-Fe-B) dopados com cobalto e nióbio, com propriedades magnéticas adequadas.

Para atingir o objetivo proposto esse trabalho está dividido nos seguintes capítulos:

Capítulo II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA. Nesse capítulo será apresentado o atual estado da arte do processamento e os parâmetros que influenciam na sinterização de pós de terras raras.

Capítulo III - DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL. Nesse capítulo serão apresentados os procedimentos para a caracterização dos materiais de partida e o procedimento para a obtenção e caracterização dos ímãs sinterizados.

Capítulo IV - RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO. Nesse capítulo serão apresentados os resultados obtidos, e os mesmos serão discutidos.

Capítulo V - CONCLUSÕES. Nesse capítulo serão apresentadas as conclusões decorrentes da análise dos resultados dos experimentos efetuados.

Capítulo VI – RECOMENDAÇÕES. Nesse capítulo serão feitas as recomendações para a continuação do estudo proposto.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O desenvolvimento dos ímãs de terras raras

A grande possibilidade de desenvolvimento de ímãs de terras raras tendo como base os compostos de fases intermetálicas de RCO_5 iniciou em 1976. Nesse ano Sternat ⁽⁴⁾ publicou os resultados de suas pesquisas sobre as medidas efetuadas em cristais anisotrópicos de YCo_5 , no Laboratório de Materiais da Força Aérea dos Estados Unidos, e sobre a suas especulações de que excelentes ímãs poderiam ser obtidos tendo como base compostos similares.

Cerca de sete anos ou mais de intensa pesquisa e desenvolvimento seguiram-se ao anúncio efetuado em 1976. Durante esse período o potencial teórico que as várias fases dos compostos de terras raras RCO_5 apresentavam tornou-se um verdadeiro suplício para os pesquisadores. Para aplicações dinâmicas, como motores e geradores, a potencial vantagem dos ímãs RCO_5 parecia ser muito maior devido a sua promissora força coerciva extremamente alta. Os pesquisadores descobriram que era muito mais fácil manipular os ímãs SmCo_5 ou os compostos de terras raras RCO_5 , e ímãs ligados com polímeros com mais de 5 MGOe de energia foram reportados em 1977. Estava claro que para se obter ímãs de SmCo_5 com energias mais altas seria necessário melhorar a densidade de compactação.

Um novo método de compactação foi desenvolvido pelos Laboratórios de Pesquisa da Philips em 1978, que reportaram ter produzido ímãs com 8 MGOe e logo em seguida com 18 e 20 MGOe. A grande desvantagem desses pós magnéticos era que as suas propriedades não eram estáveis e deterioravam-se ao ar. A sinterização parecia poder produzir materiais com alta densidade e poderia resolver o problema de instabilidade, porém todas as tentativas haviam

falhado.

Em 1979 os laboratórios da Raytheon Company anunciaram que haviam desenvolvido um método de sinterização e que haviam produzido ímãs de SmCo_5 com 20 MGOe. Esse foi o primeiro passo para a produção industrial de ímãs SmCo_5 .

Em 1983 os ímãs a base de Nd-Fe-B foram descobertos ^(5, 6). Durante o estágio inicial das pesquisas o produto de energia máximo desses ímãs era da ordem de 30 MGOe ⁽⁷⁾. A partir desta data diversos melhoramentos foram efetuados para se obter ímãs com produtos de energia mais elevados. Em 1985, Narashimhan e seus colaboradores ⁽⁸⁾ reportaram terem obtido ímãs com 45 MGOe de produto de energia e em 1993 Kaneko e Ishigaki ⁽⁹⁾ reportaram ímãs com 54,2 MGOe de produto de energia. Devido a seu alto produto de energia a produção desses ímãs cresceu enormemente nas três últimas décadas.

As suas aplicações mais usuais incluem produtos eletrônicos, periféricos de computadores, acústica e ressonância magnética. Entretanto algumas aplicações são limitadas devido à baixa estabilidade térmica desses ímãs, baixa temperatura de Curie, T_c , baixo coeficiente de temperatura de B_r e H_{ic} e baixa resistência à corrosão. Para solucionar esses problemas, vários esforços têm sido desenvolvidos e muitos progressos têm sido obtidos. Em várias oportunidades, modificações na composição das ligas têm promovido a melhoria em diversas características desses ímãs, mas a custo da redução de outras propriedades.

Por exemplo, a adição de Co ^(10, 11) a ligas de Nd(Dy)FeB aumenta a temperatura de Curie ($\sim 11^\circ \text{C/at. \%}$) e reduz o coeficiente de magnetização residual (B_R). Para superar o efeito negativo da adição de cobalto na coercividade vários elementos têm sido adicionados às ligas de NdFeB. A substituição de Nd por terras raras de elevado peso molecular ⁽¹²⁾ tais como Dy e Tb aumentam a anisotropia e isto melhora a coercividade. Entretanto a adição desses elementos de terras raras de alto peso molecular reduz a magnetização de saturação, e isto diminui a remanência e o produto de energia.

A adição de elementos modificadores de contorno de grão tais como Al, Ga

e Sn também aumentam efetivamente a coercividade ^(13, 14 e 15). O principal efeito desses aditivos nas fases intergranulares é formar compostos não magnéticos que podem isolar magneticamente os grãos da fase matriz durante o processo de sinterização.

Elementos refratários tais como Nb, Mo, V, W, Cr, Zr e Ti também se mostraram efetivos no aumento da coercividade dos ímãs de NdFeB ^(16, 17 e 18). Esses aditivos previnem a formação de Fe- α , inibindo o crescimento de grão durante o processo de sinterização e podem formar boretos no contorno de grão e/ou no interior da fase matriz Nd₂Fe₁₄B. Devido à formação de fases não magnéticas esses aditivos reduzem a remanência e o produto de energia.

Vários métodos alternativos de sinterização foram desenvolvidos, e os ímãs produzidos por sinterização são essencialmente estáveis à temperatura ambiente e a temperaturas moderadamente elevadas.

A produção de ímãs permanentes à base de Sm-Co cresceu rapidamente com o entendimento dos fenômenos envolvidos na sinterização. Eles foram empregados largamente em todos os campos da indústria eletrônica. Para adaptarem-se rapidamente à escassez de matéria prima e aos altos custos de produção desses ímãs, a indústria automobilística, por exemplo, sentiu a necessidade de desenvolver ímãs contendo pouco ou nenhum Sm e/ou Co. Como material alternativo, cresceu o interesse nas ligas de terras raras-ferro (R-Fe), especialmente nas terras raras leves (LR), da série dos lantanídeos, mais abundantes na crosta terrestre.

Os compostos binários LR-Fe possuem alta saturação magnética como resultado da ligação ferromagnética dos lantanídeos e do momento orbital do ferro. Assim sendo, acreditando-se que se as terras raras apresentem momento orbital, poderia esperar-se alta ação do campo cristalino e uma imensa anisotropia magnetocristalina.

Entretanto, até 1984, quando Sagawa e seus colaboradores ⁽¹⁹⁾ publicaram trabalho relatando o processo de sinterização utilizado para a obtenção de compostos ternários de terras raras da forma Nd-Fe-B, ímãs de terras raras não

havia sido obtidos. Acreditava-se que isto poderia ser devido às seguintes razões:

- a) As temperaturas de Curie dos compostos R-Fe contendo LR-Fe seriam muito baixas,
- b) Os LR e o Fe formariam poucas fases intermetálicas e,
- c) Nenhum composto R-Fe mostrava anisotropia magnética uniaxial.

Como apenas três dos 90 elementos naturais da crosta terrestre (ferro, níquel e cobalto) são ferromagnéticos a temperatura ambiente, além do gadolínio que se torna ferromagnético a poucos graus abaixo de zero, o anúncio da obtenção de ímãs permanentes com propriedades magnéticas a temperaturas ambientes despertou enorme interesse no desenvolvimento de compostos ternários Nd-Fe-B.

As propriedades magnéticas dos compostos ternários de terras raras do tipo Nd-Fe-B são fortemente influenciadas pela sua microestrutura e por tratamentos térmicos após a sinterização ⁽²⁰⁾.

Informações a respeito das fases que ocorrem nas ligas fundidas de Nd-Fe-B de várias composições podem ser obtidas a partir da projeção da linha liquidus do sistema ternário Nd-Fe-B.

É fato notório que os compostos Nd-Fe-B podem exibir coercividade intrínseca e produto de energia da ordem de 20 kOe e 14 MGOe respectivamente. Essas propriedades são muito semelhantes às aquelas exibidas pelos ímãs permanentes de SmCO_5 . Estudos por difração de raios-X indicam que os compostos Nd-Fe-B apresentam uma fase tetragonal $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ⁽²¹⁾.

O grupo espacial é do tipo $P4_2/mnm$, e existem quatro unidades (68 átomos) por célula. Os átomos de Nd e B, com exceção de apenas quatro dos 56 átomos de Fe, residem nos planos $z=0$ e $z=0,5$. Entre esses átomos de Fe outros átomos de ferro empacotam-se e eles estão totalmente conectados em uma rede hexagonal ⁽²²⁾.

Apesar dos sítios j_2 não possuírem uma simetria fixa, ela é muito próxima

de $z=0,25 \text{ \AA}$, isto é, os átomos j_2 estão em planos o mais próximo possível do meio do caminho entre planos contendo Nd e B. A distância entre os átomos Fe-Fe vizinhos próximos situa-se entre 2,4 e 2,8 \AA , característica dos sistemas terras raras-metais de transição ⁽²³⁾.

Os átomos de boro ocupam o centro de prismas trigonais nos quais, três átomos de ferro adjacentes formam os planos basal inferior e superior, isto é, $z=0,5$. Como pode ser visto na figura 2, as faces triangulares do prisma participam completando o sistema hexagonal da rede de ferro acima do plano basal do quadrilátero. Isto torna claro que, prisma é uma forte estrutura de ligação entre os planos que contém os átomos de ferro acima e abaixo daqueles que contém Nd e B.

Os prismas também coordenam todos os átomos de terras raras e boro. Três átomos de terras raras estão ligados ao átomo de boro através das faces do prisma retangular. Os prismas aparecem em pares tendo a aresta Fe(e)-Fe(e) em comum e eles dividem dois átomos de terras raras ⁽²⁴⁾.

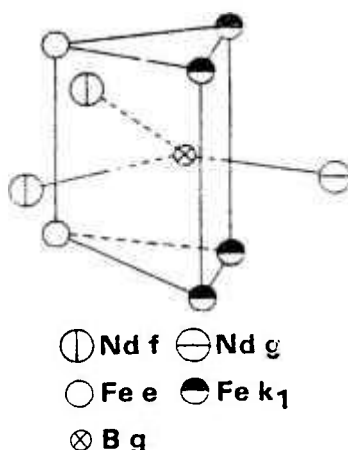


Figura 2: Prisma trigonal contendo átomos de boro na estrutura do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ⁽²⁵⁾.

Como o praseodímio, número atômico 59 e o neodímio, número atômico 60, são vizinhos na série dos lantanídeos da tabela periódica dos elementos seria de se esperar que os mesmos apresentassem as mesmas reações e

propriedades químicas. A série dos lantanídeos, assim como a dos actinídeos, faz parte dos metais de transição e como alguns metais de transição apresentam boas propriedades ferromagnéticas, podemos esperar que a substituição do Nd pelo Pr nos ímãs permanentes deverá apresentar as mesmas propriedades apresentadas pelos ímãs construídos com Nd. Porém, ímãs permanentes construídos com Pr não foram sistematicamente estudados e várias de suas propriedades são inferidas a partir dos estudos existentes sobre o Nd.

Em 1986, Jinghua e seus colaboradores ⁽²⁶⁾, foram os primeiros a estudarem o sistema ternário Pr-Fe-B por difração de raios-X e análise térmica diferencial e chegaram aos seguintes resultados experimentais:

1 – Diagrama de fase do sistema binário Pr-Fe

Apesar da presença de dois compostos metálicos de Pr, denominados de $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ e PrFe_2 , terem sido reportados as opiniões a respeito da existência da fase PrFe_2 são muito diferentes. Cannon ⁽²⁷⁾ reportou que o PrFe_2 somente pode ser sintetizado a altas pressões. Jinghua et alli ⁽²⁸⁾ prepararam seis composições, variando de $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{B}$ a Pr e a análise por difração de raios-X sugeriu existência de apenas um composto intermetálico no sistema Pr-Fe. A análise térmica diferencial mostrou claramente a seguinte reação peritética:



Não se confirmando a reação peritética:



que também não foi detectada por análise térmica diferencial. A partir desses resultados os pesquisadores puderam afirmar que a fase PrFe_2 não existe no sistema binário Pr-Fe, pelo menos à temperatura ambiente. Do diagrama de fases obtido, mostrado na figura 3, a partir da análise térmica diferencial observaram que o $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ forma-se a partir da seguinte reação peritética a 1102°C :



Entre o $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ e o Pr existe uma isoterma eutética, com ponto eutético

em torno de 82 at. % de Pr e temperatura eutética de 667° C. A temperatura de liquefação da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ está em torno de 1400° C. A análise dos dados estruturais mostra que o $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ pertence ao grupo $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$, grupo espacial R3m, $a=0,8585$ nm, $c=1,2463$ nm e $z=3$, a densidade observada para essa fase foi $d_{\text{obs.}}=7,71$.

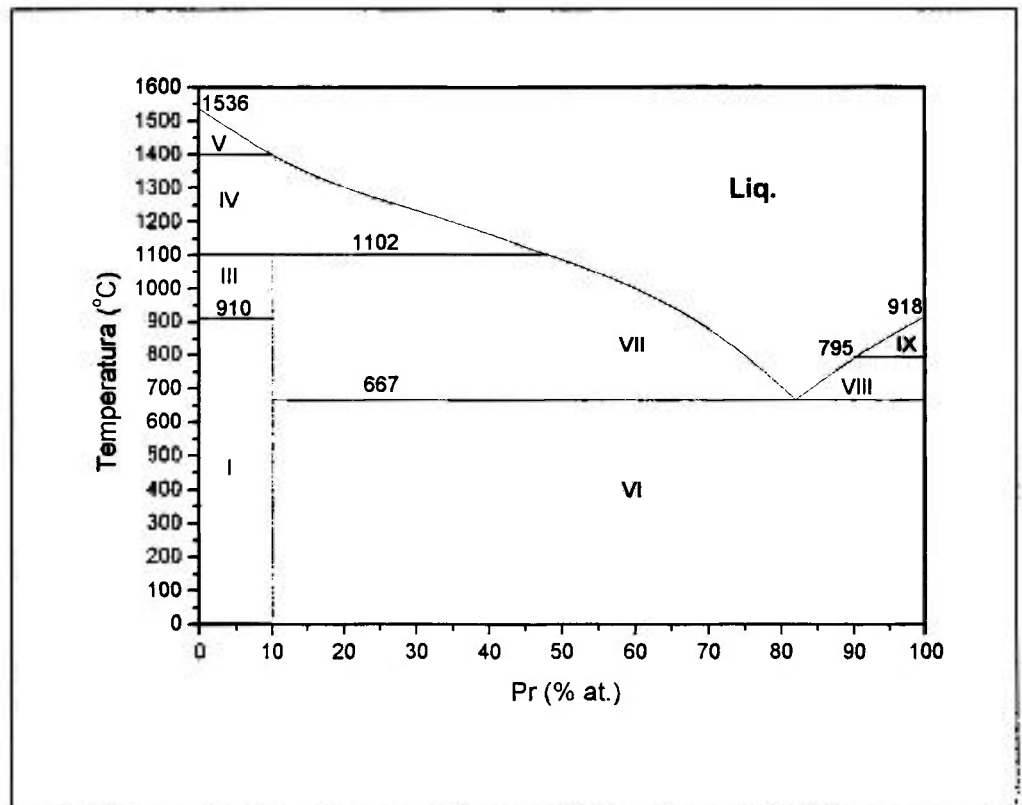


Figura 3: Diagrama Pr-Fe desenvolvido por Jinghua e seus colaboradores.

2 – Seções isotérmicas do sistema ternário Pr-Fe-B a temperatura ambiente

Nessa etapa dos seus experimentos os pesquisadores determinaram as fases presentes por análise de difração de raios-X e por discriminação magnética. As fronteiras entre as fases foram determinadas pelo método de desaparecimento da fase, figura 4.

As densas linhas de difração do $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ frustraram a detecção da segunda fase. Entretanto, isso pode ter sido causado pelo fato de a fase $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ possuir considerável solubilidade nessa região. A partir do momento que a equipe utilizou uma câmera com foco de alta resolução, foi possível determinar baixos teores de

Fe- α e da fase rica em B a partir dos padrões de difração de raios-X. As linhas mais fortes do Fe- α (100) apareceram entre as linhas (006) e (412) da fase $R_2Fe_{14}B$ a distâncias de 0,85 mm a partir de (006) e 0,6 mm a partir de (412). A linha mais forte da fase rica em boro (310) aparece ao lado da linha de alto ângulo do $R_2Fe_{14}B$ a uma distância de 0,46 mm de (322). Essas linhas são bem conhecidas e as fases podem ser facilmente identificadas. Entretanto para a fase Pr_2Fe_{17} as linhas de difração são múltiplas e fracas e não é sensível o suficiente para a detecção dessa fase, apesar da existência de duas linhas fortes. Isso indica que a região de solução sólida da fase $R_2Fe_{14}B$ é muito estreita para ser detectada.

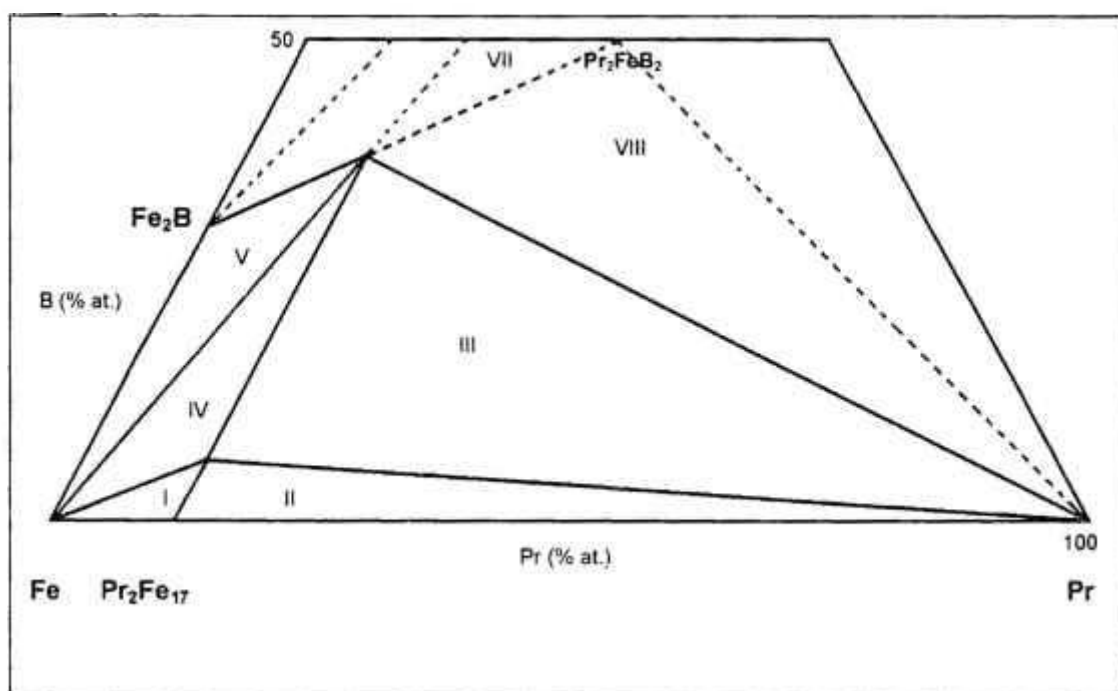
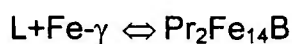


Figura 4: Seção isotérmica do sistema ternário Pr-Fe-B à temperatura ambiente.

3 – Diagramas da secção vertical Fe- $Pr_2Fe_{14}B$ -Pr

Duas secções verticais pseudobinárias, figura 5, das fases Fe- $Pr_2Fe_{14}B$ e $Pr_2Fe_{14}B$ -Pr puderam ser detectadas. Os pesquisadores observaram que a secção vertical da fase Fe- $Pr_2Fe_{14}B$ -Pr é similar ao diagrama de fases do sistema binário Pr-Fe. O composto ternário $Pr_2Fe_{14}B$ forma-se periteticamente através da reação:



Essa reação ocorre a 1145° C e a temperatura da fase líquida correspondente à fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ é 1298° C. Existe uma isoterma eutética entre $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e Pr, cujo ponto eutético corresponde a $\text{Pr}_{80}\text{Fe}_{18,6}\text{B}_{1,4}$ a 676° C. A temperatura de Curie da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ foi determinada por análise térmica diferencial como sendo igual a 290° C.

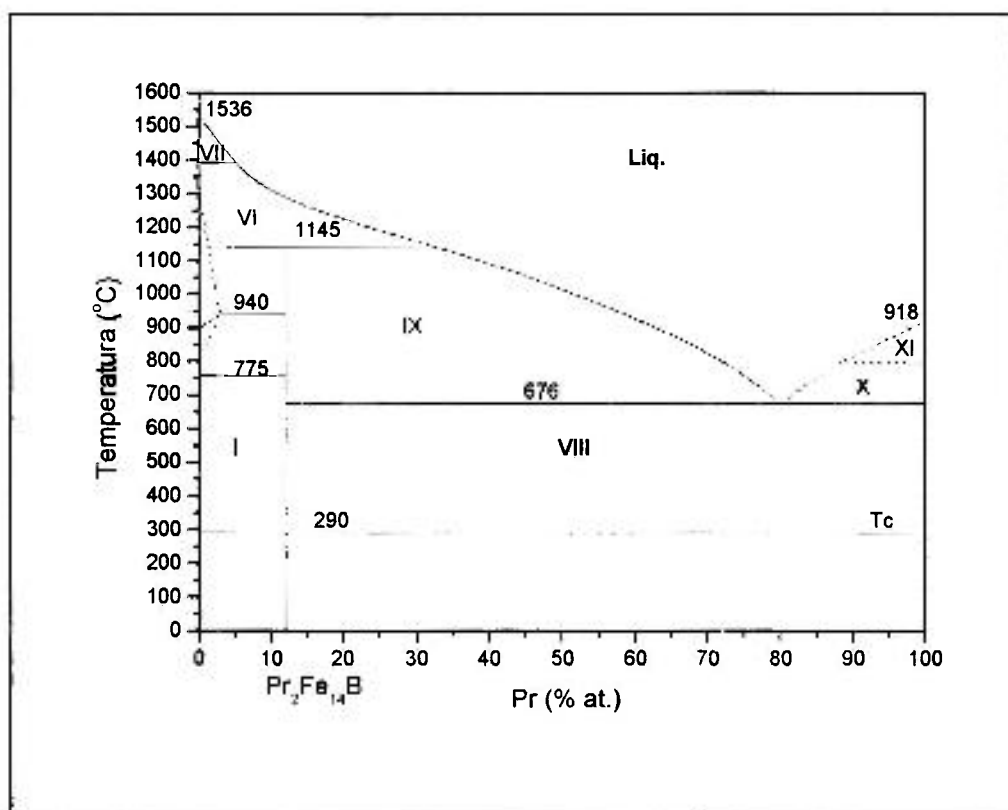
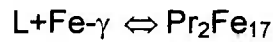


Figura 5: Seção vertical do diagrama Fe- $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Pr.

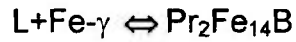
4 – Seções verticais do diagrama $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}(\delta)$ - $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(\beta)$ - $\text{Pr}_2\text{Fe}_7\text{B}_6(\tau)$

Duas seções verticais pseudobinárias das fases $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}(\delta)$ - $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(\beta)$ e $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(\beta)$ - $\text{Pr}_2\text{Fe}_7\text{B}_6(\tau)$, figura 6, foram observadas no diagrama do sistema ternário, Pr-Fe-B. Notou-se, também, que a composição da fase rica em boro é $\text{Pr}_{13,4}\text{Fe}_{44,8}\text{B}_{41,8}$ e que existe uma isoterma eutética entre $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ e $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, cujo ponto eutético corresponde a $\text{Pr}_{10,65}\text{Fe}_{88}\text{B}_{1,35}$ a 1085° C. No lado superior esquerdo do ponto eutético ocorre a seguinte reação peritética horizontal a 1102° C.



5

No lado superior direito do ponto eutético ocorre a seguinte reação peritética horizontal a 1145° C.



6

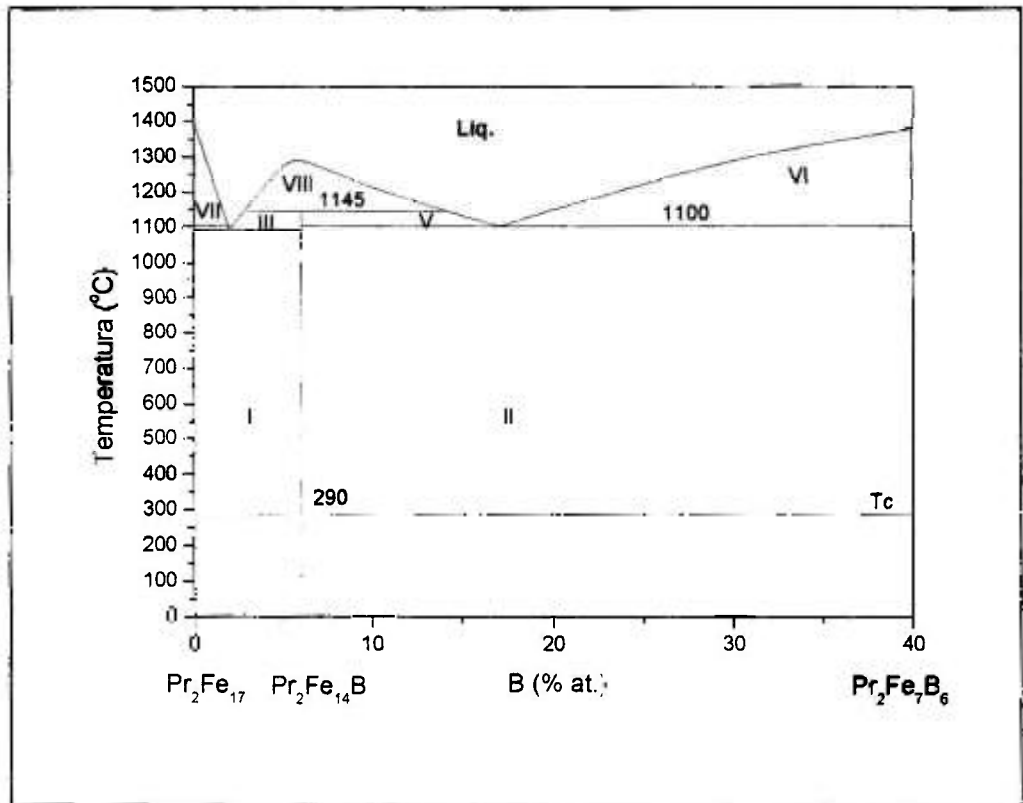


Figura 6: Seção vertical do diagrama $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ - $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ - $\text{Pr}_2\text{Fe}_7\text{B}_6$.

Outro fato que chamou a atenção é que existe uma isoterma eutética entre $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e $\text{Pr}_2\text{Fe}_7\text{B}_6$ cujo ponto eutético é próximo a $\text{Pr}_{12,2}\text{Fe}_{71,1}\text{B}_{16,7}$ a 1100° C. No canto superior esquerdo do ponto eutético existe uma isoterma peritética a 1145° C, na qual forma-se $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, e que conecta-se com a da secção vertical da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ - $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

5 – Seções verticais pseudobinária Fe- $\text{Pr}_2\text{Fe}_7\text{B}_6$

Nessa seção do diagrama de fases, figura 7, os pesquisadores observaram que existe uma isoterma eutética entre Fe e $\text{Pr}_2\text{Fe}_7\text{B}_6$ cujo ponto eutético é

próximo a $\text{Pr}_{5,88}\text{Fe}_{76,47}\text{B}_{17,65}$ a 1096°C . A temperatura de transformação do Fe- β em Fe- γ é de 910°C para o Fe puro e de 945°C para a solução sólida final.

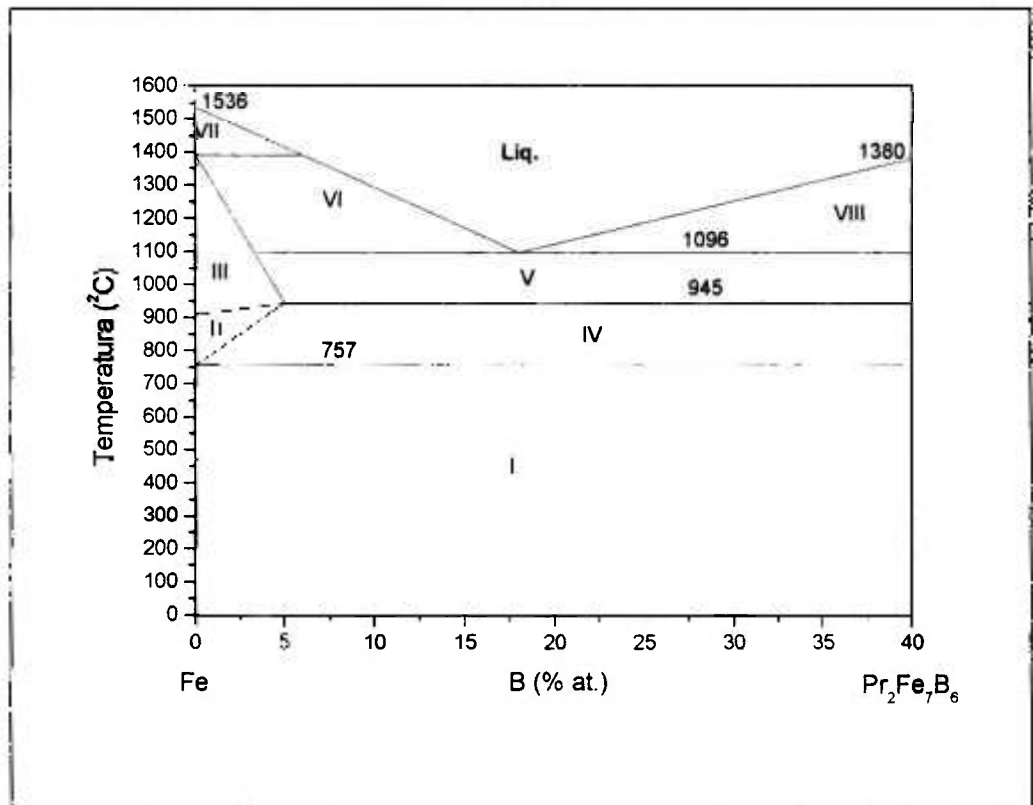


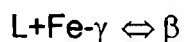
Figura 7: Seção vertical do diagrama pseudo-binário Fe- $\text{Pr}_2\text{Fe}_7\text{B}_6$.

6 – Diagramas da secção vertical do sistema ternário Pr-Fe-B

O estudo do diagrama da secção vertical do sistema ternário Pr-Fe-B, figura 8, pode fornecer as bases tecnológicas para a produção de ímãs permanentes à base de Pr e explica o seu comportamento térmico, especialmente quando observamos o lado direito do $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(\beta)$, no qual existe uma região trifásica formada por $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(\beta)$, fase rica em Pr(δ) e fase rica em B(γ). Na prática os novos ímãs permanentes a base de Pr utilizam como base a composição $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ que se encontra na região trifásica $\beta+\delta+\gamma$ do diagrama de fases. Quando a temperatura de uma composição contendo 6 at.% de B e teores de Pr superiores a 12 at.% começa a tornar-se sólida, a primeira fase sólida a cristalizar é Fe- γ , segundo as reações:

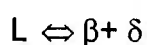


7



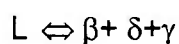
8

Quando a cristalização de fase β está em progresso, a composição da fase líquida move-se gradualmente ao longo do eutético binário horizontal e a 676°C temos a seguinte reação:



9

A 640°C ocorre a seguinte reação:



10

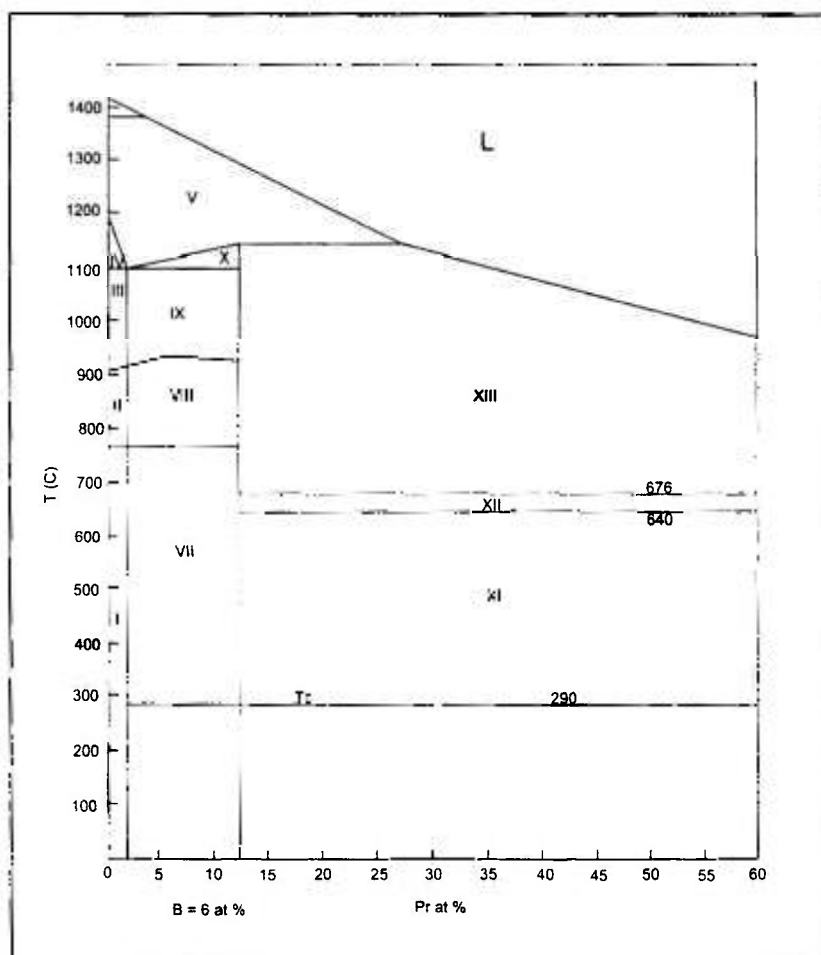


Figura 8: Secção vertical do diagrama de fases PrFeB, para B = 6 at. %.

7- Secção vertical do $\text{Pr}_{12,5}\text{Fe}_{81}\text{B}_6,5\text{-Pr}_{13}\text{Fe}_{80}\text{B}_7\text{-Pr}_{24}\text{Fe}_{58}\text{B}_{18}$

Essa secção, figura 9, é muito próxima da maioria das composições utilizadas nesse novo tipo de material. Para amostras próximas a fase magnética $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{78}\text{B}_8$, quando a temperatura diminui a partir do estado líquido a primeira fase a cristalizar é o Fe- α , de acordo com a reação:



A 1145° C ocorre a seguinte reação peritética:

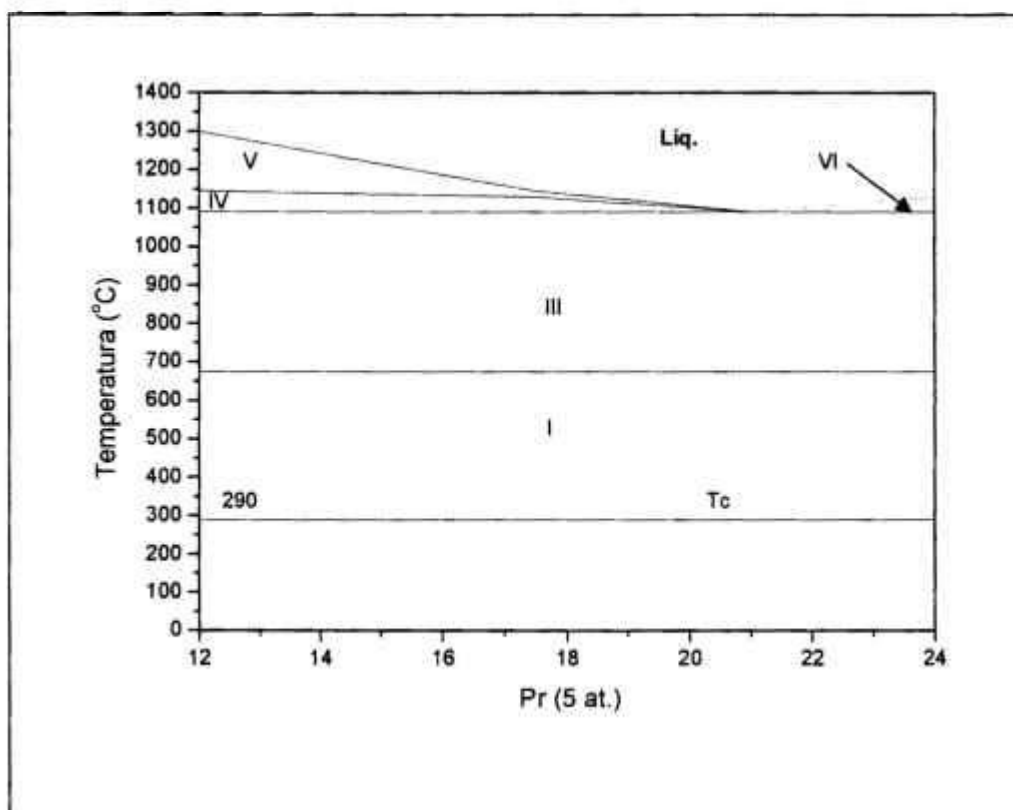


Figura 9: Secção vertical do diagrama $\text{Pr}_{12,5}\text{Fe}_{81}\text{B}_6,5\text{-Pr}_{13}\text{Fe}_{80}\text{B}_7\text{-Pr}_{24}\text{Fe}_{58}\text{B}_{18}$.

8 – A Estrutura da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

A fase principal dos ímãs permanentes Pr-Fe-B, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, é a fase que desperta maior interesse quanto às suas características estruturais. O $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ é uma fase tetragonal pertencente ao grupo espacial $\text{P4}_2/\text{mnm}$, com os seguintes

parâmetros de rede: $a=0,8808$ nm e $c=1,2244$ nm e densidade de $7,51$ g/cm³, possuindo 8 átomos de Pr, 56 átomos de Fe e 4 átomos de B. A estrutura do Pr₂Fe₁₄B é a mesma do Nd₂Fe₁₄B com os átomos de Pr ocupando as posições dos átomos de Nd na rede cristalina.

9 – A estrutura da fase rica em Pr

A composição da fase rica em Pr foi determinada por difração de raios-X como sendo Pr_{13,4}Fe_{44,8}B_{41,8} (Pr₂Fe_{6,69}B_{6,24} ou Pr₈Fe₂₇B₂₅). Essa composição está distante da RFe₄B₄ reportada por Chaban ⁽²⁹⁾, onde $a=0,709$ nm e $c=2,742$ (NdFe₄B₄), mas está próxima da composição Nd₂Fe₇B₆ reportada por Sagawa ⁽³³⁾, onde $a_0=0,716$ nm, $c_0=0,3901$, $a=a_0$ e $c=8c_0$. Os parâmetros de rede obtidos por Jinghua ⁽³⁰⁾ e seus colaboradores foram $a=0,7145$, $c_0=0,3901$, $a=a_0$ e $c=7c_0$ para a fase Pr₂Fe₇B₆. A densidade encontrada para essa fase foi de $6,9$ g/cm³. Os valores encontrados por Sagawa ⁽²³⁾ para $c=8c_0$ parecem inconsistentes com a densidade por ele e sua equipe observados, pois para esses valores o número de átomos de Pr na célula unitária deveria ser ímpar, o que está em desacordo com os requerimentos necessários a uma célula tetragonal (hkl $h+k=2n$, $0kl$ $l=2n$) cujo número de posições equivalentes deve ser par. Quando $c=7c_0$, o número de átomos na célula unitária deve ser igual a 120. De acordo com as características de extinção das linhas de difração de raios-X, a fase rica em Pr pertence ao grupo espacial $P4_2/nm$ ou $P4_2/n$ e sua fórmula unitária deve ser Pr₂Fe₇B₆ ou Pr₆Fe₂₂B₂₅.

Processamento dos ímãs NdFeB e PrFeB

Diferentemente das suas predecessoras baseados em Sm-Co, a liga de terras raras, R-Fe-B, pode ser transformada em ímãs permanentes por diversas rotas. O mais importante grupo de rotas de processamento dessas ligas consiste em variantes da metalurgia do pó. Por esta rota, pós monocristalinos com grãos de poucos micra de tamanho são orientados e sinterizado para atingir uma estrutura de grão fino com um alto grau de orientação ao longo do eixo c. Cada grão é isolado do seu vizinho por uma fase de contorno de grão rica em terra rara.

Tal microestrutura é necessária para se atingir o maior produto de energia possível para uma dada composição em particular.

O segundo grupo de processamento envolve pós ou flocos policristalinos compostos de cristalitos submicrométricos os quais são isotrópicos, ou no máximo imperfeitamente orientados. Um terceiro grupo de processamento evita a utilização de pós através do trabalho a quente dos lingotes para se atingir uma estrutura apropriada com alto grau de orientação ao longo do eixo c.

O ponto de partida para a produção dos ímãs permanentes a base de terras raras é a liga básica na forma de lingotes ou em pó. Algumas das composições mais utilizadas são apresentadas na tabela 1. As ligas são usualmente produzidas pelo processo de fusão por indução dos constituintes metálicos ou pelo processo de co-redução dos óxidos.

No processo de fusão por indução os constituintes da liga são fundidos em cadinho, usualmente de metal ou alumina, em um forno de indução mostrado na figura 10. Os metais de terras raras utilizados são de alta pureza, normalmente em torno de 98% de pureza. O balanço de massa geralmente é constituído de outros metais de terras raras. O ferro utilizado é o ferro eletrolítico de alta pureza, e o boro é adicionado na forma de ferro boro, o qual contém grande quantidade de alumínio. Esse alto teor de alumínio pode criar dificuldades no controle do teor de alumínio quando esse elemento é adicionado para melhorar a coercividade. O sistema é evacuado após a carga dos metais e uma pressão positiva de argônio puro é introduzida na câmara. A carga metálica é então fundida por aquecimento por indução e a liga fundida é vertida em um molde. Placas cilíndricas ou retangulares são produzidas na forma de bruto de fusão, figura 11.

Tabela 1: Ligas comerciais utilizadas na produção de ímãs Nd-Fe-B.

Composição em at%	Comentários
$\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$	Composição original da Sumitomo.
$\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$	Adição de Nd para prevenir a oxidação durante o processamento.
$\text{Nd}_{13,5}\text{Dy}_{1,5}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$	Adição de Dy para melhorar a coercividade.
$\text{Nd}_{13,5}\text{Dy}_{1,5}\text{Fe}_{76}\text{Nb}_1\text{B}_8$	Adição de Nb para melhorar o fator de quadratura e a coercividade.
$\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{76}\text{Al}_1\text{B}_8$	Adição de Al para melhorar a coercividade.
$\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{68}\text{Co}_4\text{V}_4\text{B}_8$	Adição de V e Co para melhorar a coercividade, temperatura de Curie, o coeficiente iH_c e a resistência à corrosão.

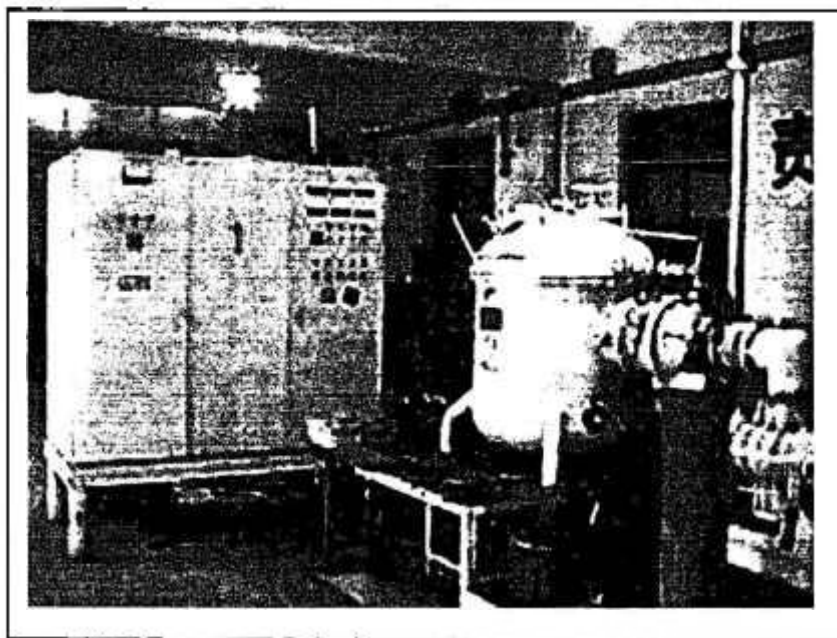


Figura 10: Forno de indução a vácuo.

Taxas de resfriamento rápidas apresentam a vantagem de prevenir a formação de dendritas de ferro no fundido que endurecem o material, dificultando a britagem antes da moagem fina.

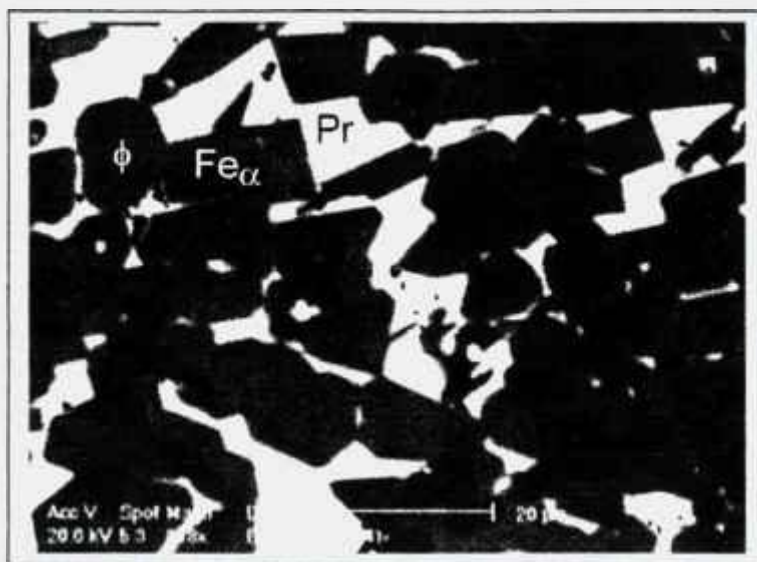
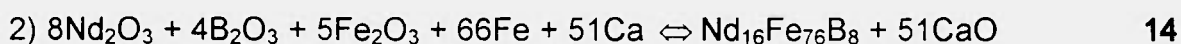
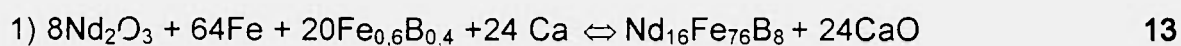


Figura 11: Estrutura típica bruta de fusão de uma liga obtida pelo processo de fusão por indução a vácuo.

O processo de co-redução de óxidos foi desenvolvido inicialmente para a produção das ligas Sm-Co₅ ^(31, 32) e depois adaptado para a produção das ligas Sm₂(Co, Fe, Cu, Zr)₁₇ ⁽³³⁾ e Nd-Fe-B ^(34, 35). As possíveis reações de síntese são mostradas abaixo:



A reação 2 é a rota preferida para a obtenção de ligas de Nd-Fe-B. Pois permite a produção da liga de terras raras diretamente a partir da redução de seus óxidos, praticamente isenta de impurezas, especialmente Al e C, existentes na liga Fe-B e que são difíceis de controlar quando processadas pela reação 1.

Por essa rota também é possível obter-se pós relativamente finos, com aproximadamente 20 μm de diâmetro médio, o que facilita a moagem para o tamanho final de partícula desejado.

A reação entre as substâncias é efetuada a vácuo, a uma temperatura de

1100° C. Os excessos de cálcio e de óxido de cálcio são separados do Nd-Fe-B por lavagem com água. As ligas obtidas por co-redução, conforme reação 1 possui um teor mais elevado de oxigênio do que aquelas obtidas por indução a vácuo, conforme reação 2.

O processamento de pós monocristalinos

A maior vantagem da metalurgia do pó é que uma grande variedade de formas pode ser produzida e usinadas nas tolerâncias finais requeridas para sua utilização, como mostra a figura 12. A maior desvantagem das ligas de Nd-Fe-B está relacionada com a alta reatividade e rápida oxidação dos metais de transição. Especialmente das terras raras em ambientes úmidos. Isto significa que esses pós devem ser produzidos e manuseados em ambiente com atmosfera controlada, o que aumenta significativamente o custo do processamento desses materiais. A figura 13 mostra as instalações de uma unidade para produção de nitrogênio utilizado para controlar a atmosfera das linhas de produção de ímãs de Nd-Fe-B

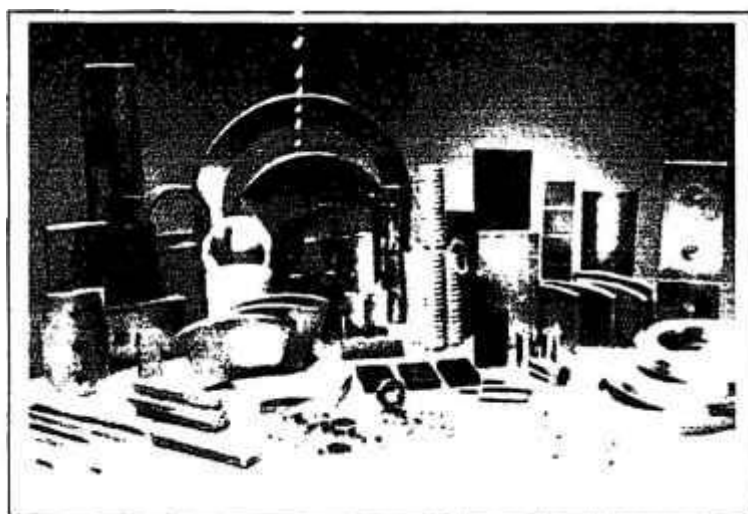


Figura 12: Diversas formas de ímãs sinterizados que podem ser obtidos por metalurgia do pó.

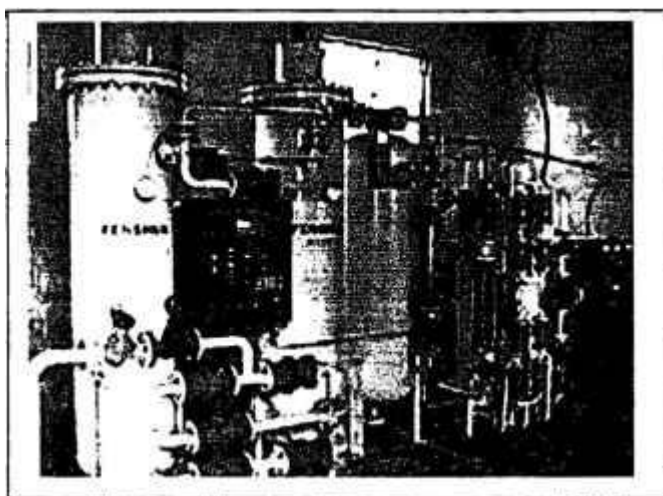


Figura13: Instalação para a produção de N_2 para manter a atmosfera controlada durante a produção de ímãs de terras raras.

A rota convencional para processamento de pós monocristalinos de ímãs permanentes de R-Fe-B mostrada na figura 14 ^(36, 37 e 38) é virtualmente idêntica à empregada para a produção de Sm-Co ^(39, 40).

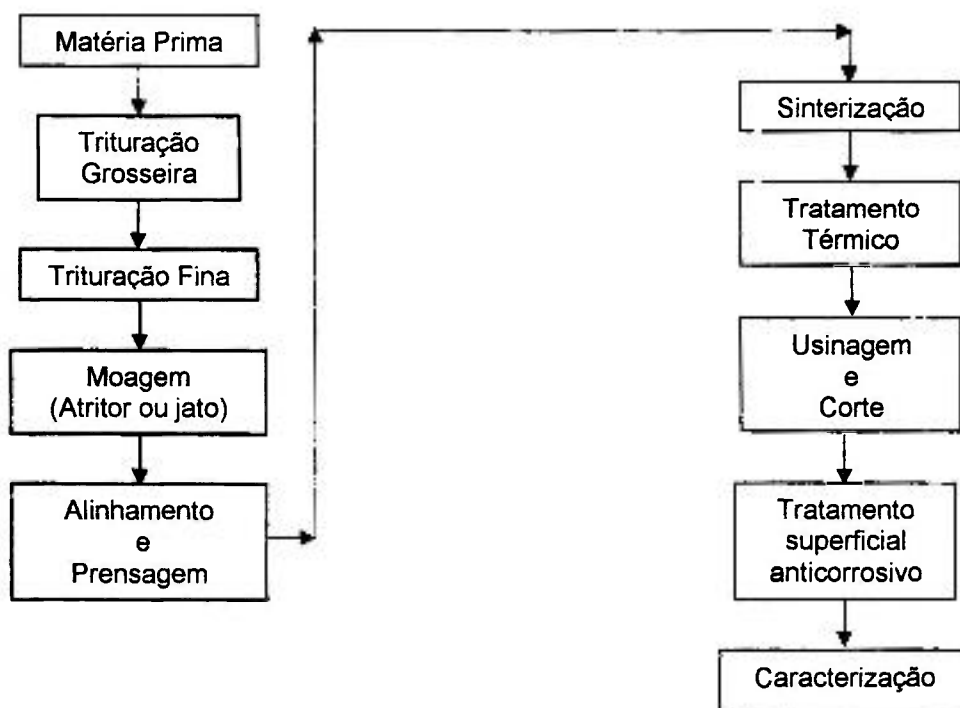


Figura 14: Fluxograma do processamento convencional de ímãs permanentes.

O processamento inicia com a quebra em triturador de mandíbulas e a moagem grosseira da liga obtida por fusão a indução, antes da produção do pó fino por moagem em moinhos de alta energia, atritor ou por jato. O problema associado com a presença de Fe- α nas ligas de SmCo₅, Sm₂(Co, Fe, Cu, Zr)₁₇ ou Nd-Fe-B, é que essa fase por ser mais macia que a fase matriz, torna a liga menos frágil e conseqüentemente mais difícil de moer. Esse problema pode ser superado com efetividade utilizando-se o processo de decrepitação por hidrogênio ou partindo-se pós de Nd-Fe-B co-reduzido ou atomizado.

Pós finos com tamanho médio de partícula da ordem de 3 μ m são necessários para as etapas subseqüentes do processamento de fabricação de ímãs permanentes. A moagem em moinho atritor deve utilizar esferas de aço endurecido e um solvente, como por exemplo, o ciclohexano, como agente dispersante e limitador da oxidação. No passado, quando as ligas eram moídas utilizando-se freon como meio limitador da oxidação, ocorreram várias explosões em diversas fábricas devido à violenta reação entre as terras raras e os radicais livres. Nenhum problema tem sido evidenciado com a utilização de ciclohexano como agente dispersante e limitador da oxidação, porém a desvantagem de se utilizar um solvente é que ele torna o processo de moagem mais lento e o solvente tem que ser removido do pó através de uma operação adicional de secagem. Existe também a possibilidade do carbono ser assimilado pelo pó e conseqüentemente promover a formação de carbetos de alguns constituintes como, por exemplo, o nióbio. O problema da assimilação do oxigênio durante a moagem em moinho atritor foi estudado por Omerod ^(41, 42). Seu estudo mostrou que existe um progressivo aumento do teor de oxigênio com o aumento do tempo de moagem, e que os pós de Nd-Fe-B são significativamente mais reativos que os pós de Sm-Co.

Uma alternativa ao uso do moinho atritor é a utilização da moagem por jato, figura 15. O material particulado de Nd-Fe-B é alimentado por um funil para a câmara de moagem. Um jato de gás de alta pressão (5-10 bar) produz a colisão das partículas que se quebram progressivamente até formarem um pó fino. As partículas mais finas, que caem da câmara de moagem através de uma abertura central, são coletadas em cestos coletores. Nitrogênio de alta pureza pode ser

utilizado como meio de moagem e o gás pode ser reciclado após o uso. A moagem a jato é a rota preferida para processos contínuos, enquanto o moinho atritor é utilizado para o processamento em lotes.

A utilização do moinho a jato previne os problemas associados com o ambiente de moagem, como por exemplo, o uso de solventes tais como o ciclohexano.

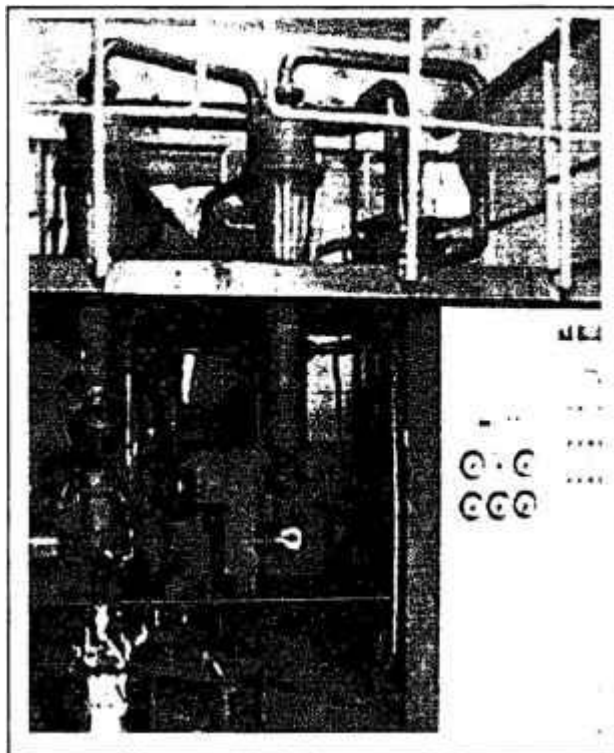


Figura 15: Moinho por jato.

Após moagem, o pó mono cristalino é magneticamente alinhado e prensado para formar os corpos verdes prontos para sinterização, o qual apresenta uma densidade a verde de aproximadamente 60% da densidade teórica. A carga durante o processo de prensagem é suficiente para produzir corpos verdes que possam ser manuseados, sem desorientação dos cristalitos. Aditivos, tais como cera, podem ser adicionadas ao pó para aumentar a fluidez da operação de prensagem, esses aditivos podem ser removidos do corpo verde por tratamento térmico logo após o processo de prensagem ou durante o processo de sinterização.

O alinhamento magnético dos corpos verdes pode ser obtido por vários métodos: a) alinhamento e prensagem ao longo do mesmo eixo, b) alinhamento perpendicular ao eixo de prensagem, figura 16, e c) prensagem isostática do pó pré-alinhado.

A rota mais comumente empregada para alinhamento e prensagem de pós magnéticos é a rota a). Porém, o grau de alinhamento e a qualidade do ímã produzido aumentam no sentido da rota a) para a rota c). No caso das rotas a) e b) um campo magnético de 1 T, provido por eletro ímãs, é suficiente para alinhar magneticamente os cristalitos, entretanto para a rota c) o alinhamento magnético dos cristalitos somente pode ser obtido por meio de campos magnéticos pulsantes da ordem de 6 T, obtido utilizando-se uma bobina ligada a um banco de capacitores.

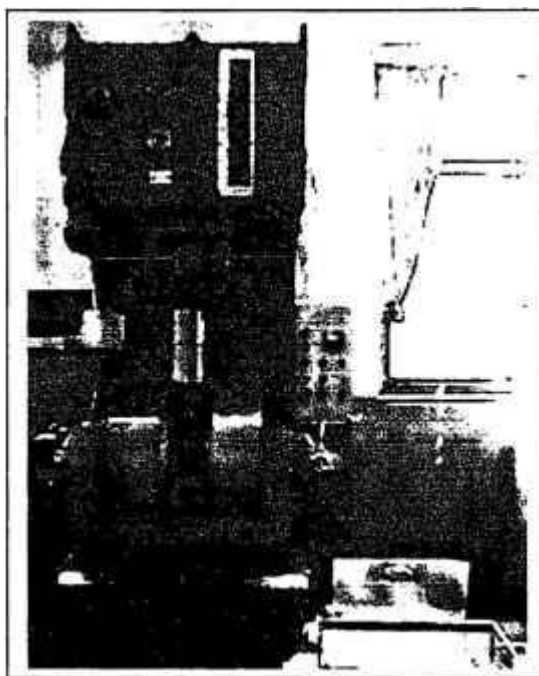


Figura 16: Prensa uniaxial que utiliza durante a prensagem de pós magnéticos alinhamento perpendicular ao eixo de prensagem.

A rota a) é utilizada quando se deseja fabricar peças cilíndricas ou na forma de anéis. Quando se deseja produzir peças cúbicas de moderado tamanho a rota b) é a que fornece os melhores resultados. Para peças de grande tamanho,

que serão usinadas após o processo de sinterização, a melhor rota para produzi-las é a c).

Após o processo de prensagem os corpos verdes obtidos estão prontos para serem densificados. Essa densificação normalmente é obtida por aquecimento do corpo verde em fornos de sinterização, como o mostrado na figura 17, sob atmosfera de argônio de alta pureza.

Os corpos verdes obtidos são normalmente mantidos na temperatura de sinterização, T_s , também denominada temperatura de encharque, por uma hora antes de serem resfriados no forno até temperatura ambiente. A temperatura de sinterização depende do teor e do elemento de terras raras contido na liga. A temperatura utilizada na sinterização, para uma liga de $Nd_{15}Fe_{77}B_8$, é em torno de $1080^\circ C$ ⁽⁴³⁾, mas para sinterizar ímãs contendo disprósio ⁽¹⁶⁾, por exemplo, temperaturas superiores são necessárias.



Figura 17: Forno para sinterização de ímãs de Nd/Pr-Fe-B.

As plantas para produção de ímãs a base de terras raras com capacidade instalada superior a 20 t/mês utilizam o processo contínuo para a sinterização dos ímãs. O processo de sinterização contínuo oferece diversas vantagens sobre o processo de sinterização a vácuo, que é efetuado em lotes. Algumas dessas vantagens são: a) cada ímã produzido é submetido ao mesmo ciclo de temperatura de sinterização, b) o controle da qualidade dos ímãs produzidos pode

ser feito de forma contínua durante o processamento e c) o processo de sinterização pode ser alimentado pelo processo de prensagem e este alimentar continuamente o processo de usinagem. Isto resulta em um tempo total de processamento menor, permitindo correções no processamento mais rapidamente e maior eficiência no controle da produção.

As propriedades magnéticas dos ímãs de terras raras dependem diretamente dos tratamentos térmicos subseqüentes ao processo de sinterização ^(44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53 e 54).

Têmpera, a partir da temperatura de sinterização, resulta em severa degradação das propriedades magnéticas dos ímãs produzidos quando comparados com ímãs resfriados lentamente. O recozimento, por uma hora, desses ímãs a temperaturas em torno de 650° C, melhora as propriedades magnéticas independentemente da temperatura inicial de têmpera. Os ímãs temperados diferem dos ímãs resfriados lentamente, se esses forem recozidos a temperaturas em torno dos 400° C. A coercividade desses ímãs torna-se mais baixa à medida que se aumenta o tempo de recozimento, entretanto isto não ocorre com os ímãs resfriados lentamente. Os melhores valores na recomposição das propriedades magnéticas dos ímãs recozidos foram observados a partir de temperaturas de recozimento em torno de 650° C ⁽⁵⁵⁾.

Uma variante da rota normal de sinterização é misturar pó monocristalino de Nd₂Fe₁₄B com pós de agentes formadores de fase líquida. Essa rota torna possível produzir ímãs com valores de (BH)_{máx.} superiores a 400 kJ/m³ ⁽⁵⁶⁾.

Em virtude de o Nd₂Fe₁₄B formar uma reação peritética contendo uma grande quantidade de ferro livre na condição de fundido. Altas temperaturas de homogeneização são necessárias para produzir um material monocristalino antes do processo de moagem.

O processo de homogeneização pode ser acelerado adicionando-se pequenas quantidades de Nd a liga estequiométrica ⁽⁵⁷⁾.

A fabricação de ímãs permanentes de ligas a base de metais de transição

e terras raras pela rota de decrepitação pelo hidrogênio foi proposta por Harris e colaboradores em 1978 e patenteada em 1979 ⁽⁵⁸⁾.

Essa rota foi desenvolvida principalmente para as ligas SmCo_5 e $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, mas ela pode ser aplicada a qualquer liga metálica de metal de transição-terras raras que possa absorver significativa quantidade de hidrogênio.

Tão logo os ímãs a base de Nd-Fe-B foram reportados em 1983 um grande número de pesquisadores ^(59, 60, 61, 62 e 63) iniciaram estudos sobre o comportamento da absorção do hidrogênio nessas ligas.

Esses estudos revelaram que o $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ absorve hidrogênio muito rapidamente a temperatura ambiente, sem promover a oxidação da liga, com subsequente decrepitação em um pó friável. Esses estudos mostram também que o processo de absorção ocorre em duas etapas. Primeiro o hidrogênio é absorvido pela fase rica em Nd no contorno de grão e depois pela fase matriz $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. A presença da fase rica em Nd é fator essencial para a atividade da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ a temperatura ambiente. Pois a fase matriz $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ não absorve hidrogênio a temperatura ambiente, mesmo quando submetida a pressões relativamente altas de hidrogênio. Sendo necessário aquecer essa liga em particular, a temperaturas em torno de 160°C para que a absorção de hidrogênio iniciasse.

Uma propriedade essencial para os materiais magnéticos é a sua anisotropia magnetocristalina. Portanto, as ligas hexagonais 1-5 e 2-17, bem como a fase tetragonal $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, possuem um alinhamento magnético preferencial ao longo do eixo c. Isto significa que nessas ligas, quando pulverizadas e colocadas em um campo magnético, as partículas do pó irão alinhar-se ao longo do seu eixo c, apontando na direção do campo magnético. Um perfeito alinhamento só será obtido se as partículas não estiverem confinadas e forem monocristalinas. Se algumas partículas forem multicristalinas um alinhamento magnético inferior ao alinhamento máximo será obtido.

Um tamanho de partículas menores do que $5\ \mu\text{m}$ torna-se necessário para obter-se uma microestrutura essencialmente monocristalina. Nos casos dos ímãs

do tipo 2-17 é possível obter $(BH)_{\text{máx}}$ significativamente alto, devido ao alto teor de metais de transição. Essas propriedades somente podem ser atingidas efetuando-se nas ligas uma conveniente seqüência de tratamentos térmicos, que irá produzir uma microestrutura com precipitados refinados. Dessa forma, o valor de H_{ic} dependerá do tratamento térmico efetuado e o tratamento em particular dependerá da composição da liga.

No caso das ligas do tipo 2-17, não é possível produzir ímãs permanentes diretamente a partir da fase $R_2\text{Fe}_{17}\text{B}$ sendo necessário utilizar ligas ligeiramente fora da composição estequiométrica que possuem fase rica em terras raras nos contornos de grão. Essa fase possui duas funções importantes: fornecer um componente de baixo ponto de fusão para a sinterização em fase líquida e desempenhar um papel importante no mecanismo de coercividade. Um aspecto deletério da fase rica em terras raras no contorno de grão é que ela é extremamente reativa e reduz a resistência à corrosão da liga.

A grande variação no volume, normalmente associada com a formação de hidretos, resulta na decrepitação da liga. Esse certamente, é o caso dos compostos intermetálicos frágeis. A natureza do material particulado obtido pelo processo HD depende do modo de fratura. O modo mais comum de fratura é a intergranular. A situação ideal é quando o processo HD pode ser usado para produzir pós, apropriados para a manufatura de ímãs sem a necessidade de moagem mecânica.

A forma do pó resultante do processo HD depende, sobretudo, do estado inicial da liga e estão resumidos na tabela 2. Entretanto se a liga possui uma quantidade significativa de $\text{Fe-}\alpha$, como é o caso da ligas no estado bruto de fusão, então os flocos obtidos pelo processo HD apresentam uma morfologia típica denominada de "casca de cebola", típica de materiais com alguma ductilidade. Essa morfologia surge em decorrência de uma força de expansão em determinadas regiões do grão e de contração em outras, devido à expansão volumétrica diferencial, associada com a solubilidade do hidrogênio que resulta em fratura e na formação de uma superfície similar a casca de cebola.

Se a liga é homogeneizada, de tal forma que o ferro livre é removido, então

o pó obtido pelo processo HD não apresenta morfologia do tipo casca de cebola e sim, fraturas inter e transgranulares devido à natureza mais frágil da liga, um exemplo desse tipo de material é mostrado na figura 18.

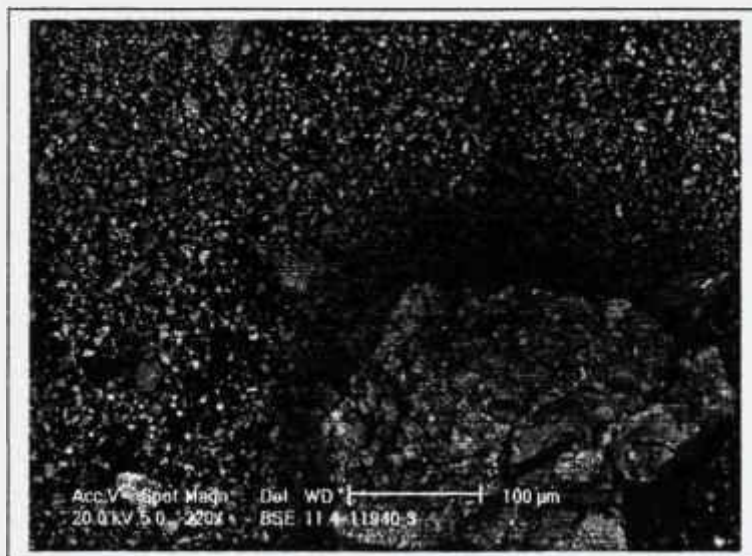


Figura 18: Morfologia das micro trincas que tornam os pós HD friáveis.

A distribuição do tamanho de partícula de um pó HD obtido a partir de uma liga no estado bruto de fusão foi avaliada por Scholz e colaboradores ⁽⁶⁴⁾. Esses pesquisadores determinaram que os pós, obtidos pelo processo HD não apresentavam um tamanho de partícula suficientemente pequeno para dispensar posterior moagem. Apesar de seus esforços nesse sentido, ao tentarem vários ciclos de decrepitação. O tamanho de partícula ideal para o processamento dos pós obtidos pelo processo HD na fabricação de ímãs permanentes a base de terras raras-metal de transição é de aproximadamente 2 μm .

Os pós produzidos pelo processo HD são extremamente friáveis e são moídos facilmente, utilizando-se moinho atritor ou por jato (jet milling), de forma a se obter partículas com 2 μm de tamanho, necessárias ao processo de sinterização dos ímãs. A friabilidade é devida à presença de micro trincas nas partículas, como mostrado na figura 18. O pó permanece na condição de hidretado após a operação de moagem, mas, felizmente, retêm a capacidade de alinhamento na direção do eixo c na presença de um campo magnético. Indicando

que o total alinhamento do corpo verde pode ser alcançado a partir do pó moído. O corpo verde não exibe nenhuma coercividade. Isso é devido a uma significativa redução no valor de H_A ⁽⁶⁵⁾, como resultado da absorção do hidrogênio pela fase matriz e/ou modificações na natureza da fase rica em terras raras. A ausência de coercividade facilita o manuseio dos corpos verdes compactados antes do processo de sinterização.

Tabela 2: Possíveis modos de fratura induzidos pelo processo HD ⁽⁶⁶⁾.

Modo de Fratura	Aparência do material
1 – Fratura intergranular	Forma granular com cristais equiaxiais, colunares ou variações destas formas. Superfície lisa com fragmentos aderidos na superfície dos contornos de grãos.
2 – Fratura transgranular	
a) Aleatória	Formas irregulares com aspecto pontiagudo. Superfície lisa se a fratura for frágil.
b) Planos de clivagem	Formas cristalográficas regulares. Superfície lisa
c) Interface de segunda fase	Depende da natureza da segunda fase, podendo resultar em agulhas, placas, etc.
3) Fratura dúctil	Efeito "casca de cebola". Partículas do tipo flocos com superfície irregular. Baixa refletividade, alta área superficial.

O corpo verde é sinterizado a vácuo, preferivelmente em atmosfera de argônio, de tal forma que o hidrogênio absorvido seja removido durante a elevação da temperatura até a temperatura de sinterização, em torno de 1040° C.

A dessorção do hidrogênio ocorre em duas etapas, a primeira em torno de 200° C e a segunda em torno de 600° C, figura 19. Esses estágios foram observados pela perda de vácuo no forno de sinterização ⁽⁶⁷⁾ e por espectrometria de massa ⁽⁶⁸⁾.

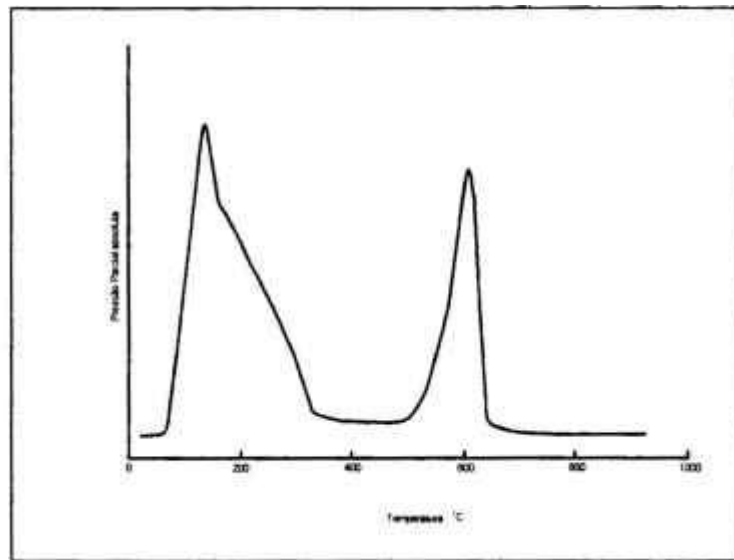


Figura 19: Curva de desorção do hidrogênio durante o processo de sinterização, obtida por espectrometria de massa ⁽⁶⁹⁾.

Esse comportamento foi interpretado como sendo a desorção do hidrogênio da fase matriz $R_2Fe_{14}B$ no primeiro estágio e da fase rica em terras raras, presente nos contornos de grãos no segundo estágio, conforme as reações abaixo.



Recentes investigações mostraram que esse comportamento é mais complexo do que o descrito anteriormente e que existe uma contribuição no pico à baixa temperatura da fase rica em terras raras ⁽⁷⁰⁾.

Alguns problemas têm sido encontrados na produção de corpos sinterizados de grandes dimensões utilizando o processo HD. Esse fato tem sido associado à dificuldade de remoção do hidrogênio do interior do corpo sinterizado durante o processo de sinterização resultando na formação de trincas no produto

final.

As vantagens do processo HD são:

- a) As dificuldades encontradas na quebra dos lingotes pelos meios convencionais, associadas à presença de ferro alfa na liga, deixam de existir com o uso do processo HD.
- b) As trincas intergranulares apresentam-se como um modo seguro na obtenção de monocristais.
- c) O processo HD aumenta a resistência à corrosão, reduzindo a absorção de oxigênio e conseqüentemente a formação de óxidos de terras raras durante o processo.
- d) A redução a níveis extremamente baixos do magnetismo remanente dos corpos verdes compactados torna fácil o manuseio desses pós.
- e) A dessorção do hidrogênio do corpo verde compactado durante o aquecimento produz uma atmosfera não oxidante durante o processo de sinterização.

As vantagens e desvantagens das principais rotas de processamento dos ímãs de Nd/Pr-Fe-B encontram-se resumidas na tabela abaixo:

Tabela 3: Vantagens e desvantagens das principais rotas de processamento dos ímãs Nd/Pr-Fe-B e suas ligas.

Processo	Vantagens/Desvantagens
Fusão por indução á vácuo	Altos teores de Al. Necessita de altas taxas de resfriamento para prevenir dendritas de Fe-alfa
Co-Redução de óxidos	
Com utilização de Fe-B	Altos teores de Al e C.
Sem a utilização de Fe-B	Isentas de Al e C.
Tratamentos Térmicos	Homogenização da micro estrutura e remoção do Fe-alfa.
Moagem	
Decrepitação pelo hidrogênio	Redução do tempo de moagem.
Moinho atritor	Pequeno tamanho de partículas.
Moinho a jato	Dispensa posterior secagem do pó.
Prensagem Uniaxial	
Com alinhamento ao longo do eixo de prensagem	Peças na forma cilíndrica ou de anéis.
Com alinhamento perpendicular ao eixo de prensagem	Peças na forma cúbica.
Isostática	Peças de grande formato.
Sinterização	Ímãs com alto produto de energia
HDDR	Ímãs com baixo produto de energia

A influência dos elementos dopantes nos ímãs $R_2Fe_{14}B$

Os ímãs permanentes a base de $R_2Fe_{14}B$ exibem uma microestrutura complexa e multifásica. O tamanho de grão dos ímãs depende fortemente do processo de fabricação. Se dopantes forem adicionados aos ímãs convencionais, a coercividade na maioria das vezes aumenta enquanto a remanência diminui.

Os dopantes devido aos seus diferentes efeitos na microestrutura podem

ser divididos em duas categorias, independentemente do processo de fabricação, cada um com sua microestrutura peculiar. Fases secundárias na forma de precipitado ou novas fases intergranulares são formadas após a dopagem. Ambos os tipos de dopantes parcialmente aumentam a coercividade ou melhoram a resistência à corrosão ⁽⁷¹⁾.

Além das diferentes composições, diferentes técnicas de processamento, tais como: metalurgia do pó, melt-spinning, soldagem mecânica e processamento a quente são utilizados para se obter ímãs com alta remanência, alta coercividade e alta densidade de produto de energia. A composição nominal e a técnica de preparação determinam a microestrutura do material ⁽⁷²⁾. Os ímãs permanentes a base de terras raras exibem uma microestrutura multifásica complexa a qual influencia consideravelmente a coercividade e a remanência desses ímãs. Além da fase primária magneticamente dura, também várias fases secundárias adicionais ocorrem, dependendo da composição e das condições de processamento por causa das suas complexas relações de fase e de seus complexos diagramas de fase.

A composição multicomponente dos ímãs permanentes lidera a formação de fases não magnéticas e magneticamente macias. Geralmente dois tipos de elementos substituintes, aqueles que substituem os elementos de terras raras ou metais de transição na fase magneticamente dura, e dois tipos de elementos dopantes são observados nos ímãs à base de terras raras ⁽⁷³⁾.

Substituintes como Dy e Co substituem os átomos de terras raras e Fe, respectivamente, no interior da fase magneticamente dura e modificam suas propriedades intrínsecas, como por exemplo, a polarização espontânea, a temperatura de Curie e a anisotropia magnetocristalina. Dependendo do tipo, o elemento dopante aumenta, na região intergranular, o teor de terras raras ou de boretos. Essas fases modificam o comportamento do acoplamento entre a fase magneticamente dura e os grãos. As fases não magnéticas intergranulares eliminam a interação de troca direta e também reduzem o longo percurso de acoplamento magnetostático entre os grãos magneticamente duros ⁽⁷⁴⁾.

Ambos os efeitos levam ao aumento do campo coercivo. Por outro lado,

uma redução na fração volumétrica de fase magneticamente dura nos ímãs reduz a remanência. Insuficiente estabilidade a altas temperaturas e baixa resistência à corrosão são os principais fatores que limitam as aplicações dos ímãs de terras raras. As fases secundárias que substituem a fase intergranular rica em terras raras aumentam consideravelmente a resistência à corrosão e são de grande interesse tecnológico. Sistemáticos estudos através de microscopia eletrônica de transmissão têm mostrado que os dois diferentes tipos de dopantes podem ser divididos em ^(75, 76, 77, 78, 79 e 80).

Dopantes do Tipo 1: M1 = Al, Cu, Zn, Ga, Ge e Se que formam fase binárias do tipo R-M1 ou ternárias do tipo R-Fe-M1.

Dopantes do Tipo 2: M2 = Ti, Zr, V, Mo, Nb e W que formam fases binárias do tipo M2-B ou ternárias do tipo M2-Fe-B.

Ambos os grupos de dopantes influenciam a microestrutura de diferentes formas e parcialmente aumentam a coercividade ou a resistência à corrosão.

As modificações micro estruturais nos ímãs permanentes a base de terras raras-metais de transição podem ocorrer de duas maneiras:

a) se existir solubilidade na temperatura de sinterização o elemento dopante dissolve-se parcialmente na fase magneticamente dura $R_2Fe_{14}B$, denominada de fase matriz (Φ). Esse é o caso da maioria dos elementos dopantes do grupo M1. Os elementos dopantes substituem os átomos de Fe e modificam a sua polarização espontânea ⁽⁸¹⁾.

b) se a solubilidade na temperatura de sinterização for baixa, ocorrerem precipitados no interior da fase matriz (Φ). Esse é o caso da maioria dos elementos dopantes do grupo M2 ⁽⁸²⁾.

A adição de elementos dopantes lidera principalmente a formação de novas fases intergranulares ⁽⁸³⁾.

- 1) Dopantes do tipo M1: esses dopantes influenciam o molhamento da fase líquida durante a sinterização ou trabalho a quente e afetam

principalmente o isolamento magnético dos grãos. Após o resfriamento a partir da temperatura de sinterização ocorre a formação adicional de fase rica em terras raras intergranularmente, tais como: $R_3(\text{Ga}, \text{Fe})$, RCu ou RCu_2 e $\text{R}_6\text{Fe}_{13}\text{M1}$. Para $\text{M1} = \text{Al}, \text{Ga}$ ou Cu . Um melhor isolamento da fase magneticamente dura lidera o aumento da coercividade dos ímãs de terras raras-metal de transição. A substituição da fase rica em terras raras por uma nova fase contendo dopante aumenta a resistência à corrosão dos ímãs.

- 2) Dopantes do tipo M2: dopantes como V e Mo, W e Nb apresentam baixa solubilidade no interior da fase magneticamente dura e formam precipitados no interior dos grãos da fase matriz, Φ , e boretos intergranulares durante o processo de sinterização, tais como: $(\text{V}, \text{Fe})_3\text{B}_2$, $(\text{Mo}, \text{Fe})_3\text{B}_2$, RFeB e WFeB . A adição de Ti lidera a formação de boretos do tipo TiB_2 . Nas ligas $\text{R}(\text{Fe}, \text{Co})\text{B}$ dopadas com elementos dopantes do tipo M2 a fase rica em terras raras é parcialmente substituída pela fase R_3Co , cujo principal efeito é aumentar a resistência à corrosão ⁽⁸⁴⁾.

Um ímã ideal, anisotrópico, deve ser constituído de grãos completamente isolados uns dos outros por uma fase não magnética. Nos casos dos ímãs RFeB o ângulo diedral é da ordem de 10 a 30° e decresce com o aumento do teor de dopantes ⁽⁸⁵⁾. Para que ocorra o completo isolamento de um grão duas condições devem ser preenchidas. Primeiro, o ângulo diedral deve ser próximo de zero e segundo o volume da fase líquida durante o processo de sinterização deve ser superior a 22% ⁽⁸⁶⁾. Nos ímãs de RFeB essas condições nem sempre são satisfeitas, de forma que teremos uma microestrutura constituída de dois tipos de contorno de grãos. Um contendo fases intergranulares, especialmente na junção de dois grãos e nos cantos de dois grãos e outro em contato direto com outro grão. A figura 20 mostra esquematicamente um grão de fase matriz, Φ , isolado pela fase rica em terras raras, denominada de fase n.

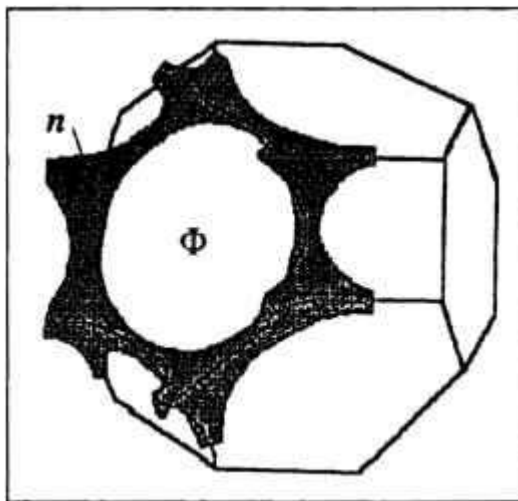


Figura 20: Grão de fase matriz isolado pela fase rica em terras raras.

As razões metalúrgicas que fazem com que a fase Φ não seja completamente molhada lidera o fato de que nos ímãs de RFeB dopados os grãos da fase magneticamente dura, Φ , não estejam magneticamente isolados. Essas interações magnéticas são constituídas de interações magnetostáticas ou interações dipolares de longa distância e de interações de troca de acoplamento a curtas distâncias entre grãos desalinhados.

A coercividade dos ímãs baseados em $R_2Fe_{14}B$ consiste, entretanto da contribuição de ambas as interações. A contribuição da troca de acoplamento entre grãos desalinhados torna-se mais dominante com a redução do tamanho de grão. A rota de processamento dos ímãs influencia fortemente o tamanho de grão. Ímãs produzidos por nanotecnologia exibem um tamanho de grão da ordem de 10 a 100 nm e podem ser obtidos por "melt spun" ⁽⁸⁷⁾, "mechanically alloying" ⁽⁸⁸⁾ ou pelo processo HDDR ⁽⁸⁹⁾.

Microestrutura e domínios magnéticos do ímãs $R_2Fe_{14}B$

Os altos campos coercivos observados nos ímãs permanentes a base de terras raras é resultado da sua alta anisotropia magnetocristalina. Entretanto, as medidas experimentais dos campos coercivos são muito menores do que os

campos anisotrópicos, devido às heterogeneidades microestruturais desses ímãs. A nucleação de domínios reversos que pode ter lugar em várias imperfeições ou heterogeneidades parece ser responsável pelos baixos valores experimentais da coercividade.

A microestrutura que corresponde a valores ótimos de coercividade é usualmente obtida após complexos tratamentos térmicos. Nos ímãs de Nd-Fe-B tratamentos térmicos a temperaturas de aproximadamente 600° C não alteram a morfologia no interior da fase matriz, mas produz sutis alterações nos contornos de grãos as quais impedem a nucleação e a propagação de domínios reversos ^(90, 91, 92 e 93).

Excelentes propriedades magnéticas foram observadas nos ímãs de Nd-Fe-B fabricados por diferentes processos.

A maior diferença micro estrutural apresentada pelos ímãs de terras raras é o seu tamanho de grão que, em relação aos outros ímãs, são muito menores. Diversas fases foram observadas nos ímãs de terras raras com composição $R_{15}Fe_{77}B_8$, onde R=Pr ou Nd ^(94, 95 e 96). A fase majoritária é a fase matriz, Φ , $Nd_2Fe_{14}B$, que se apresenta livre de qualquer tipo de defeito, tal como, falhas de empilhamento ou lacunas.

A primeira fase minoritária é a fase rica em terras raras, que possui uma estrutura cúbica de face centrada com $a=0,52$ nm. Diversas regiões ricas em terras raras, com diferentes relações R/Fe foram observadas ⁽⁹⁷⁾. Incluindo uma fase hexagonal RO e $R_5Fe_2B_6O$. Outras fases observadas em menor quantidade foram: R_2O_3 e $R_{1+c}Fe_4B_4$ (η) e Fe- α .

A fase $R_{1+c}Fe_4B_4$ é muito pequena, quase incomensurável e possui uma estrutura tetragonal com $a=0,71$ nm e $c=14,46$ nm ⁽⁹⁸⁾. Os grãos dessa fase são caracterizados por uma alta densidade de falha planar e alta densidade de lacunas associadas à falhas. O Fe- α é encontrado na forma de precipitados com um tamanho de 6 nm ou como agregados de grãos maiores com tamanho de 6 a 10 nm

Outras regiões ricas em ferro com uma relação R/Fe de aproximadamente 1:4 foram observadas ⁽⁹⁹⁾. Essa fase é muito próxima dos precipitados de ferro observados nas ligas fundidas ⁽¹⁰⁰⁾. A fase rica e a fase $R_{1+c}Fe_4B_4$ foram observadas nas intersecções dos grãos da fase $R_2Fe_{14}B$, mas essas fases não envolvem os grãos ⁽¹⁰¹⁾. Outros estudos ⁽¹⁰²⁾ reportaram a presença de uma fase ccc em torno dos grãos de $R_2Fe_{14}B$ com uma relação R/Fe próxima da fase Φ , mas com parâmetro de rede próximo do Fe- α . Ímãs com baixa coercividade apresentaram uma microestrutura com finas plaquetas dessa fase que se estendem do contorno de grão até o interior do grão. Recozimento a temperaturas em torno de 650° C destrói essa estrutura e melhora a coercividade ^(103 e 104). O efeito dessas plaquetas tem sido um desafio para os pesquisadores.

O efeito das várias fases observadas na coercividade tem sido sistematicamente investigado ⁽¹⁰⁵⁾ e descobriu-se que a fase rica em terras raras tem um papel importante. As amostras com composição estequiométrica $R_2Fe_{14}B$ apresentam pouca fase rica em terras raras. A quantidade de fase rica em terras raras aumenta à medida que a composição afasta-se do ponto estequiométrico, no sentido do aumento do teor de terras raras na liga, assim como a coercividade também aumenta com o aumento do teor de fase rica em terras raras. Entretanto, a microestrutura dessas amostras se apresenta quase homogênea. Esses resultados mostram que a presença da fase não magnética rica em terras raras é importante para se obter altas coercividade nos ímãs R-Fe-B.

A estrutura dos domínios magnéticos dos ímãs sinterizados de R-Fe-B pode ser observada através do uso do efeito Kerr. A largura da superfície média dos domínios magnéticos observada nos grãos de $Nd_2Fe_{14}B$, termicamente desmagnetizados, foi de 0,85 μm ^(106, 107 e 108). Quando um pequeno campo magnético é aplicado paralelamente ao eixo de fácil magnetização, um conjunto de domínios cresce à custa de outros indicando que as paredes de domínio movem-se com facilidade no interior dos grãos. Com o aumento do campo aplicado, uma abrupta magnetização reversa ocorre na maioria dos grãos e nenhuma estrutura de domínio é observada no interior

desses grãos ⁽¹⁰⁹⁾. Entretanto, a maior parcela da magnetização reversa ocorre a campos muito menores do que os campos coercivos, indicando que a reversão das superfícies de domínio é fácil.

Nas microscopias ópticas ou em estudos dos domínios por microscopia eletrônica devemos ter em mente que o campo que viaja ao longo da superfície é diferente nas ligas, de tal forma que o campo externo requerido para os processos reversos superficiais pode ser diferente dos necessários para se obter o mesmo fenômeno nos ímãs sinterizados. Em ímãs sinterizados cada grão contém vários domínios, com um tamanho de 0,3 μ , aproximadamente igual ao tamanho previsto para domínios de uma partícula simples ⁽¹¹⁰⁾. Paredes de domínio foram encontradas em torno dos contornos de grãos, indicando que elas nucleiam nessa região ⁽¹¹¹⁾.

Esses resultados indicam que as paredes de domínio nucleiam nos contornos de grãos, possivelmente em conturbados filmes de grãos da fase 2:14:1 vizinhos de grãos da fase rica.

Fase de laves

Os ímãs permanentes R-MT² são responsáveis por uma fração significativa do mercado mundial de ímãs permanentes devido à sua alta anisotropia magneto cristalina e alta magnetização de saturação da fase R₂Fe₁₄B ⁽¹¹²⁾. Entretanto, sua baixa temperatura de Curie impede a sua aplicação em temperaturas superiores a 120° C ⁽¹¹³⁾. Adições de cobalto têm se mostrado como uma forma de superar esse obstáculo, mas infelizmente o incremento na temperatura de Curie está associado com um decréscimo na coercividade ^(114 e 115).

A coercividade dos ímãs de R-MT está fortemente relacionada com a nucleação controlada da fase RFeB e com a microestrutura. A perda de coercividade está usualmente associada com decréscimos locais na anisotropia magneto cristalino nos contornos de grãos ou a fatores responsáveis por uma alta desmagnetização localizada. Defeitos de contorno de grão como, por exemplo, de

² MT = metal de transição

grãos nanocristalinos ⁽¹¹⁶⁾ e fase magneticamente macia intergranularmente ⁽¹¹⁷⁾ são as mais relatadas causas do decréscimo da coercividade. Ambos os mecanismos têm sido propostos para explicar o efeito do cobalto e a fase magneticamente macia tem sido considerada como sendo a fase de Laves $R(\text{FeCo})_2$ ^(118, 119, 120 e 121).

A adição de cobalto em ligas de R-MT aumenta o teor da fase de Laves, $R_3\text{Co}$ e $R_7\text{Co}_3$, e a fração volumétrica da fase rica em terras raras e da fase $R_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ reduz. Tratamentos térmicos previnem a formação e o crescimento da fração volumétrica de boretos e da fase de Laves. O aumento do teor de cobalto reduz a fração atômica da fase $R_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ e da fase rica em terras raras e o decréscimo na magnetização de saturação da fase $R_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ pode ser compensada por uma correta formulação na adição de cobalto. A perda de coercividade pode ser explicada pela redução da fração volumétrica da fase rica em terras raras envolvendo os grãos da fase matriz (ϕ) ⁽¹²²⁾.

A fase de Laves ⁽¹²³⁾ possui três formas de empacotamento micro estrutural. As formas cúbicas do tipo C15 (MgCu_2), figura 21, e as hexagonais do tipo C14 (MgZn_2) e do tipo C36 (MgNi_2). Particularmente a fase de Laves formada por RMn_2 , que cristaliza na forma C15, cúbica de face centrada, é constituída de dois átomos de terras raras e quatro átomos de Mn. Os átomos de terras raras formam uma sub-rede idêntica à rede do diamante e os átomos de Mn pertencem aos vértices do tetraedro.

O composto de Laves cúbico YMn_2 tem sido amplamente estudado, pois apresenta uma transformação dramática de primeira ordem do estado paramagnético para estado antiferromagnético a 100 K, com expansão de cerca de 5% no volume da célula unitária. Essa transformação anômala foi encontrada em outros compostos do tipo RMn_2 .

Por exemplo, no TbMn_2 o estado ferromagnético ocorre a 60 K. Com a redução da temperatura, essa fase torna-se antiferromagnética a 45 K, com um efeito magneto volumétrico de 2%. O grande efeito magneto volumétrico é atribuído à formação de um momento local nos sítios de Mn ⁽¹²⁴⁾.

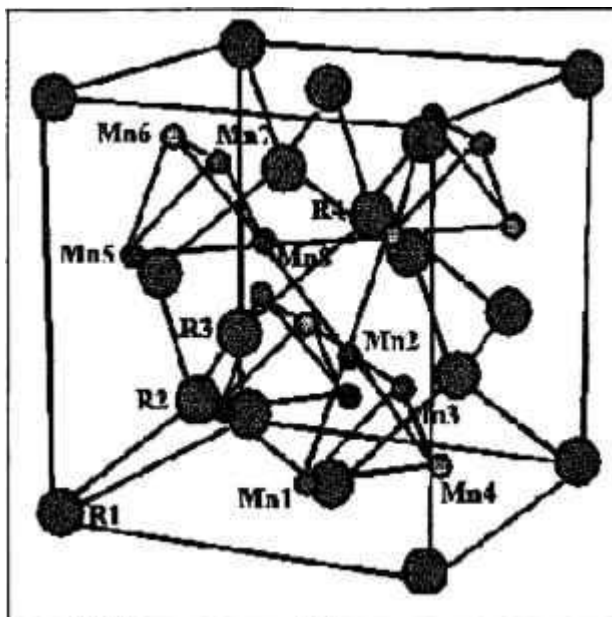


Figura 21: Estrutura da fase de Laves cúbica de face centrada C 15 ⁽¹²⁵⁾.

A estrutura da fase de Laves (do tipo $MgCu_2$, $MgZn_2$ e $MgNi_2$) é adotada por diversos compostos intermetálicos de composição AB_2 . A esse tipo de estrutura pertence a classe de ligas de empacotamento tetraédrico. Duas das principais características da fase de Laves que têm despertado maior interesse são: a dependência da estrutura adotada (especialmente a escolha entre a forma cúbica do $MgCu_2$ e a hexagonal do $MgZn_2$) com o número de elétrons de valência do átomo do metal constituinte e as distorções observadas em numerosas estruturas da fase do tipo MgZ_2 .

Como o Co e o Mn pertencem à primeira série dos metais de transição devemos esperar que as ligas a base de terras raras com adição de cobalto, apresentem compostos e transformações semelhantes as da fase de Laves em detrimento das propriedades magnéticas.

O Processo de moagem

A pulverização mecânica é o método mais amplamente empregado na

produção de pós de metais duros e de óxidos metálicos. A pulverização mecânica está restrita aos metais relativamente duros e frágeis, a alguns metais reativos, aos hidretos metálicos, aos metais dúcteis utilizados para produzir flocos metálicos e aos metais quimicamente fragilizados.

O aumento do interesse da metalurgia do pó em pós metálicos com tamanho de partículas menores que o tamanho de partícula produzido por atomização tem reativado o interesse no processo de moagem, principalmente no processo de fabricação de ligas no estado sólido. Entretanto, a moagem de materiais metálicos tem recebido pouca atenção até hoje. As pesquisas conduzidas sobre a moagem de metais utilizando moinho de bolas são patenteadas e empíricas e estão restritas a aplicações especiais na metalurgia do pó. Os objetivos da moagem incluem:

- a) Redução do tamanho de partículas (pulverização ou trituração);
- b) Modificação na forma das partículas (floculação);
- c) Aglomeração;
- d) Obtenção de ligas no estado sólido;
- e) Misturas no estado sólido;
- f) Modificação ou alteração nas propriedades mecânicas do material;
- g) Mistura de dois ou mais materiais ou fases mistas.

Porém, na maioria dos casos, o objetivo principal da moagem é a redução do tamanho de partículas.

A operação de moagem fratura, deforma ou solda a frio as partículas. O efeito específico que a moagem tem sobre um pó depende de suas propriedades físicas e químicas, do ambiente (líquido, gasoso ou a vácuo) no qual a operação de moagem é conduzida e das condições de moagem. A seleção de um processo de moagem está baseada no resultado esperado pela operação de moagem, no comportamento do pó sob as condições de moagem, se conhecidas, nas características do pó e nas propriedades mecânicas e físicas do material.

Durante a moagem quatro tipos de forças atuam sobre a partícula: de impacto, de atrito, cortante e de compressão. Impacto é o contato íntimo de uma

partícula com outra. Ambas as partículas podem estar movendo-se ou uma das partículas pode encontrar-se estacionária. Atrito é a produção de fragmentos pelo desgaste da partícula devido à fricção entre dois corpos. Esse tipo de força de moagem é preferível quando o material é friável e exibe pouca abrasividade. A força cortante consiste no corte ou clivagem das partículas e normalmente está associada com outras forças. A força cortante contribui para a quebra das partículas sem a formação de partículas finas. Compressão é a lenta aplicação de forças compressivas à partícula. Esse tipo de ação de moagem usualmente está associado à trituradores de mandíbulas e a quebra de grandes aglomerados de materiais duros e não dúcteis.

Aperfeiçoamentos no projeto de moinhos e no processo de moagem estão embasados em dados primariamente empíricos e/ou semi-empíricos. Avanços têm sido feitos no entendimento da natureza da fratura frágil de monocristais de materiais relativamente homogêneos como, por exemplo, o vidro. Existe um lapso na pesquisa fundamental sobre a moagem de materiais dúcteis, entretanto muito é conhecido fenomenologicamente a respeito do processo de moagem.

Os princípios da moagem

O processo de impacto é mostrado na figura 22. Esse modelo representa o momento da colisão. As partículas são aprisionadas entre duas esferas que colidem no interior de uma câmara ocupada por uma densa nuvem ou uma massa de pó de material particulado. Esse fenômeno é típico de processo de moagem a seco ou por via úmida que utilizam meios de moagem que colidem um com o outro, tal como: moinho de tambor, moinho vibratório e moinho atritor.

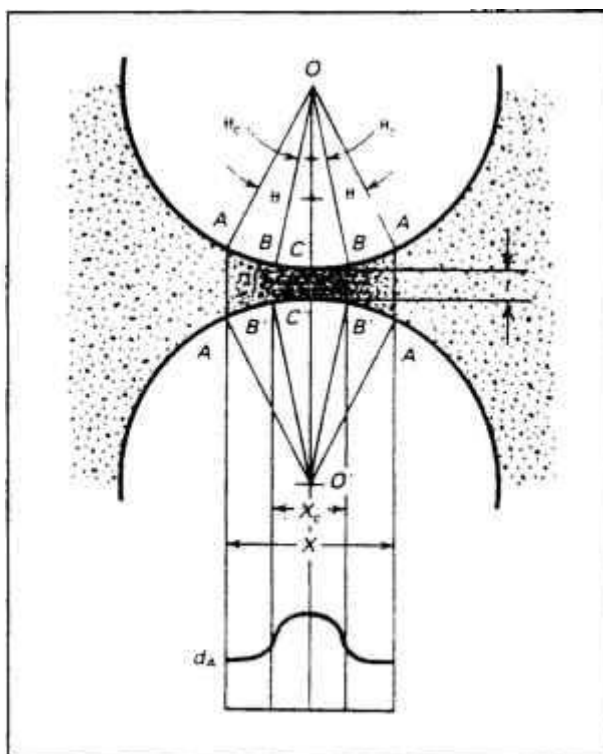


Figura 22: Modelo do mecanismo de impacto no momento da máxima força impactante mostrando a formação do micro impacto ⁽¹²⁶⁾.

O número de partículas no interior do volume incremental, que estão sujeitas a força de impacto pode variar de uma simples partícula a vários milhões, dependendo do tamanho médio das partículas, do raio da esfera ou da superfície curva de contato do volume incremental. O número de partículas aprisionadas entre duas esferas sob impacto em uma massa de pó aumenta com o aumento da relação D/d , onde D é diâmetro da esfera e d é o diâmetro da partícula, isto é, quanto menor for o diâmetro da partícula maior será o número de partículas aprisionadas no interior do volume incremental. A probabilidade de uma partícula ser aprisionada e impactada entre duas esferas aumenta com o aumento do volume de pó e com o aumento da densidade aparente do pó fluidizado ou agitado no interior da câmara.

Para altas relações D/d encontradas durante a moagem de partículas finas ($<100 \mu\text{m}$), o volume de partículas aprisionado estará no interior do micro volume incremental $BB'BB'$. Fora dos limites desse volume incremental a densidade

aparente do pó decresce rapidamente e nenhuma partícula estará aprisionada no momento do impacto.

O processo de aprisionamento de um volume incremental de pó entre duas esferas no interior de uma carga de esferas e pó agitados aleatoriamente assume que não existe movimento de rotação ou translação das superfícies curvas, como mostra a figura 23.

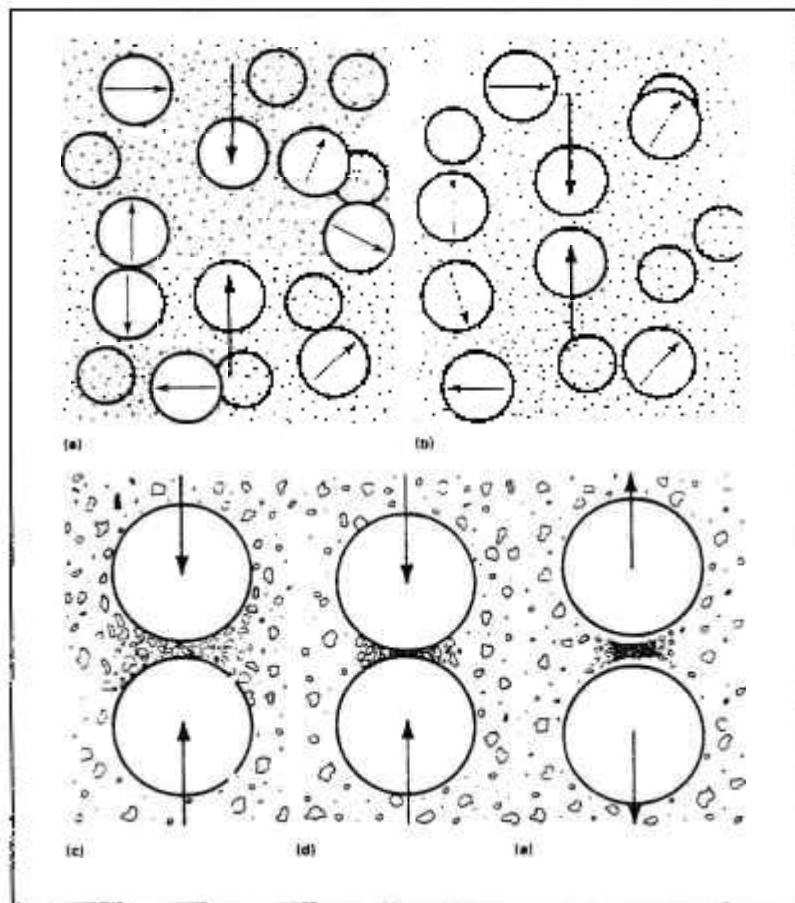


Figura 23: Processo de aprisionamento de um volume incremental de pó entre duas esferas no interior de uma carga de esferas e pó, agitados aleatoriamente. a) e b) caminho. c) aprisionamento e compactação das partículas. d) aglomeração. e) alívio do aglomerado devido à energia elástica ⁽¹²⁷⁾.

Entre os dois estágios mostrados na figura 23a e 23b, um determinado volume do pó agitado é aprisionado entre duas esferas que se chocam. A quantidade de pó e o volume aprisionado dependem de vários fatores. Tamanho das partículas, densidade aparente da nuvem de partículas, da

presença de fluido e da sua concentração e viscosidade, da presença de ar ou pressão do gás no interior do moinho e da velocidade das esferas.

Em uma atmosfera gasosa antes do impacto a maioria das partículas é ejetada à medida que uma esfera aproxima-se da outra, enquanto a fração remanescente fica aprisionada e é compactada entre as esferas que estão desacelerando até o momento da colisão, como mostra a figura 23c. Se a força de impacto é suficiente, o volume incremental de pó aprisionado é compactado para formar um aglomerado de partículas ou pelete, como mostra a figura 23d, a qual relaxa quando a energia elástica impele as esferas, como mostra a figura 23e.

Se ocorrer ligação por soldagem ou por adesão entre as superfícies das partículas em contato e se a forças de ligação forem suficientes, o aglomerado não quebrará. Similarmente, partículas do pó poderão ficar ligadas à superfície das esferas, as quais se tornam recobertas com pó, como mostra as figuras 24 e 25.

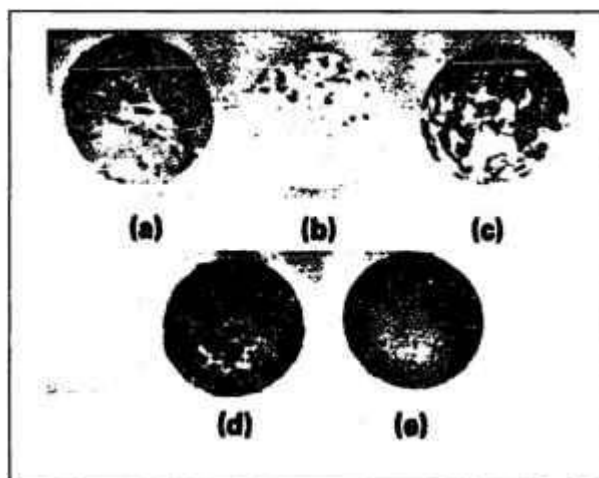


Figura 24: Esferas de moagem cobertas com pó ⁽³⁾. a) cementada, b) mármore, c) sílica, d) silício e e) coríndon ⁽¹²⁸⁾.

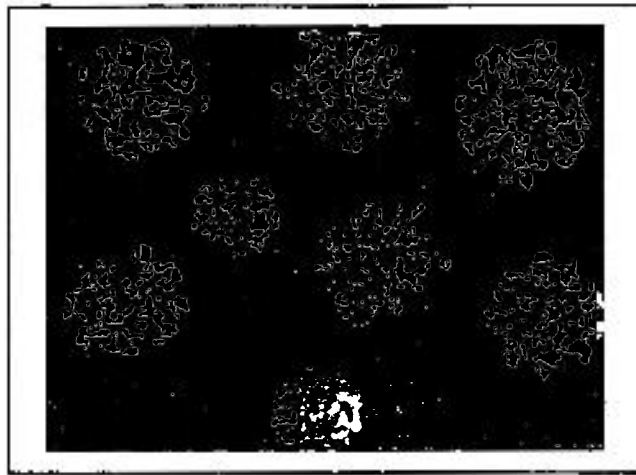


Figura 25: Esferas de magnésio de 12,7 mm de diâmetro deformadas depois de prolongado tempo de moagem em moinho vibratório sob atmosfera não reativa ⁽¹²⁹⁾

Se a força de impacto exercida sobre as esferas e as partículas for suficiente as partículas fraturam ou compactam-se dentro de uma zona crítica determinada pelo diâmetro X_c e espessura t , no interior do volume $BB'BB'$, mostrado na figura 14. A região de compactação inicial geralmente não excede $AA'AA'$. O volume incremental de pó compactado consiste, conseqüentemente, de partículas originais do pó que sobreviveram ao impacto e fragmentos das partículas fraturadas. Partículas sobreviventes incluem aquelas protegidas por partículas maiores que resistiram à fratura e finas partículas que absorveram e dissiparam a força de impacto sem fraturar.

As esferas desaceleram durante o impacto devido ao amortecimento exercido pelas partículas aprisionadas e um deslocamento radial das partículas do pó, além da linha de contato $O-O'$, ocorre na direção de menor resistência do fluxo de partículas. Certa resistência ao deslocamento radial é promovida pela fricção entre as partículas e a superfície da esfera. O deslocamento radial depende da rugosidade da superfície da esfera e do grau da força adesiva ou da soldagem a frio entre os aglomerados e a superfície das esferas.

Como mostrado na figura 22, a densidade do leito de pó atinge o seu ponto máximo no centro da região de compactação, $C-C'$. A força do micro impacto

nesse ponto depende da força das ligações entre as partículas, as quais por sua vez dependem de outros fatores, tais como: natureza das ligações superficiais, filmes de óxidos, limpeza superficial, temperatura e força de impacto. A área do micro impacto depende não somente dos fatores citados anteriormente, como também da forma da partícula, da rugosidade superficial das esferas e das partículas. Dessa forma, a força de ligação entre as partículas pode variar de muito fraca para os materiais cerâmicos a muito forte para os materiais metálicos. Para os materiais cerâmicos, o micro impacto desintegra as partículas devido à fraca ligação das forças de van der Waals e por causa do relaxamento da força elástica das partículas quando as esferas ricocheteiam.

O micro impacto pode variar de muito pequeno para materiais não metálicos ligeiramente dúcteis a relativamente alto para pós metálicos altamente dúcteis, dependendo das características do pó e do tipo das forças de atração associadas ao tamanho das partículas. O tamanho das partículas e a área superficial associada com as forças superficiais são mostrados na tabela 4.

Tabela 4: Influência das forças de ligação no tamanho de partícula e na área superficial ⁽¹³⁰⁾.

Tamanho de partícula ou área superficial	Força superficial
50 - 100 μm	van der Waals e baixo nível de adsorção química
10 - 0, 1 μm	Predominantemente forças de adsorção química
200 - 500 m^2/g	Adsorção química e forças covalentes
500 - 1.000 m^2/g	Forças covalentes

Espécies químicas que possuam tendência à adsorção química superficial em ambientes secos ou gasosos devem ser evitadas, pois tendem a formarem aglomerados. Essas espécies, quando em ambientes secos ou gasosos, promovem a adesão entre as partículas e os aglomerados formados tendem a serem grandes. Em geral, reações químicas entre os fluidos ou ambientes úmidos

e o pó inibem a formação de aglomerados e assiste a pulverização, especialmente para os pós metálicos. Quanto menos reativo for o fluido de moagem maior será a tendência das partículas a formarem aglomerados por soldagem.

A função primária de um moinho é fornecer energia suficiente aos corpos moedores de forma a induzir fratura nas partículas com o mínimo de energia possível. Durante a moagem a maior parte de energia introduzida no sistema é gasta em vários processos internos que não contribuem para a fratura da partícula. Como a moagem ocorre em uma região microscópica, o modo de fratura varia e condições que eram insignificantes quando as partículas eram maiores gradualmente tornam-se fatores de controle.

Eventualmente, o processo de moagem alcança um limite de efetividade onde os efeitos físicos e químicos associados com superfície, bordas e cantos multiplicam-se para inibir a pulverização. O comprimento das bordas por unidade de volume varia diretamente com o quadrado da área específica e o número de cantos por unidade de volume varia com o cubo da área específica. Dessa forma, a probabilidade de que uma partícula seja tensionada até sua ruptura torna-se extremamente improvável.

Se a partícula deforma plasticamente, torna-se difícil de induzir a fratura e a probabilidade de que ocorra a tensão necessária para isto torna-se mais remota. O tamanho de partícula aproxima-se de um limite à medida que a moagem continua enquanto a máxima energia é despendida.

Os principais fatores que contribuem para o limite de moagem são ⁽¹³¹⁾:

- a) Aumento da resistência à fratura;
- b) Aumento da força de coesão entre as partículas com o decréscimo do tamanho de partícula, causando aglomeração;
- c) A excessiva distância entre as superfícies impactantes pode ser minimizada à medida que o raio de curvatura ou o diâmetro das esferas diminui;
- d) Recobrimento das esferas e do corpo do moinho por uma camada de

- finas partículas que amortecem o impacto nas partículas;
- e) Rugosidade das esferas (esferas com alta dureza e com superfície extremamente polida, que possam reter uma rugosidade igual à raiz média quadrada da rugosidade inicial constante durante a moagem são mais efetivas);
 - f) Formação de micro camadas de partículas maiores sobre as partículas menores protegendo-as da força impactante;
 - g) Aumento da viscosidade aparente à medida que o tamanho das partículas diminui;
 - h) Redução da fricção interna devido ao escorregamento das partículas umas sobre as outras à medida que o tamanho das partículas diminui, reduzindo a produção de partículas finas por atrito e a probabilidade de impacto entre as partículas.

Geralmente a pulverização processa-se por longos períodos, isto significa que a força aplicada para quebrar as partículas aumenta enquanto a magnitude da força local disponível para iniciar a fratura diminui.

Partículas e pós são classificadas de acordo com o tamanho de partículas, distribuição do tamanho de partículas, forma das partículas e textura superficial. Essas características dos pós determinam a escoabilidade, densidade aparente, cor, sinterabilidade, compactabilidade e as propriedades do produto sinterizado.

As características da partícula determinam a maneira pela qual as partículas são deformadas ou fraturadas, entretanto, o mecanismo de fratura de partículas simples deve ser considerado na seleção do equipamento e das condições de moagem.

O Processo de compactação

A compactação inicia com a formação de uma massa de pó que se caracteriza por possuir grandes vazios entre as partículas, maiores que o tamanho relativo da partícula. O produto final é uma massa de pó com poros relativamente pequenos. O primeiro estágio da compactação consiste no

rearranjo e no reempilhamento das partículas. As partículas deslizam umas sobre as outras com mínima deformação e fratura produzindo partículas finas, especialmente a partir de materiais frágeis e com formas irregulares. Durante esse estágio a escoabilidade é reduzida e os espaços vazios são parcialmente preenchidos por partículas finas.

A forma das partículas tem um papel importante nesse estágio. Partículas esféricas possuem alta fluidez e pouca fricção, e por isto são quase totalmente ejetadas da região de colisão entre as esferas. Placas e flocos possuem menor fluidez e alta resistência à fricção ao fluxo e tendem a ficarem retidas na região de colisão entre as esferas. Partículas com superfícies irregulares tendem a ligarem-se umas as outras formando aglomerados.

O segundo estágio da compactação envolve deformação plástica e elástica das partículas. Durante esse estágio, pode ocorrer soldagem a frio das partículas metálicas. A deformação elástica tem um papel menos importante, considerando-se que a deformação plástica e a formação de aglomerados por soldagem das partículas desempenham um papel mais relevante, dependendo da ductilidade do material e do meio de moagem. Para materiais duros e frágeis a deformação plástica e a soldagem desempenham um papel menos importante na pulverização. Entretanto, a deformação plástica e a soldagem alteram drasticamente a moagem de materiais dúcteis. A maioria dos materiais é duramente solicitada durante o segundo estágio de compactação, aumentando a sua resistência à deformação.

Finalmente, o terceiro estágio da compactação, envolvendo a fratura da partícula, resulta em deformação e/ou fragmentação da partícula. A densificação de materiais frágeis e de materiais metálicos particulados em micro camadas, ocorre quando pequenos poros são preenchidos com fragmentos das partículas. Partículas de pós, metálicos e cerâmicos, macias atingem altas densidades quando os poros são preenchidos pelo processo de fluidez.

O processo de sinterização

O processo de sinterização possui importância para três disciplinas: a metalurgia do pó, o processamento cerâmico, e a aglomeração de minérios finos, denominada de peletização. Todas essas metodologias têm sido empregadas empiricamente por muito tempo, sem obter um profundo conhecimento da natureza do processo. A metalurgia do pó e o processamento cerâmico têm se desenvolvido independentemente a passos largos, sendo que a metalurgia do pó tem se desenvolvido sistematicamente desde 1900.

O processo de sinterização é um fator essencial na maioria das aplicações práticas e tem sido estudado em detalhes.

Definição do conceito de sinterização

Para ser válida, uma definição deve cobrir todos os fundamentos teóricos e práticos e também alguns casos especiais, disso resulta que ela torna-se mais complicada do que satisfatória, para várias aplicações práticas. Existe, entretanto certo número de fatores essenciais à definição de sinterização, são eles:

a) a fase líquida deve estar presente apenas na extensão em que a fase sólida se torne molhada.

b) o decréscimo na energia livre do sistema, que representa a força motriz do processo de sinterização, como resultado:

i) da redução da área específica superficial devido a iniciação e/ou crescimento dos pontos de contato.

ii) do decréscimo no volume dos poros e/ou da área superficial dos poros.

iii) da eliminação dos estados de não equilíbrio nos retículos cristalinos.

c) propriedades importantes próximas dos materiais compactos, ou livres de porosidade.

Baseado nesses fatores, a seguinte definição para sinterização é proposta:

"Por sinterização entende-se o tratamento térmico de um sistema individual de partículas ou de um corpo poroso, com ou sem aplicação de pressão, no qual todas ou algumas propriedades do sistema são modificadas com a redução da energia livre do sistema. Sendo esse processo suficiente o bastante para que o corpo sólido remanescente mantenha a estabilidade de forma desejada" ⁽¹³²⁾.

Os estágios da sinterização

Três estágios podem ser distinguidos durante o processo de sinterização de um aglomerado de pós em um material denso. Esses, porém estão continuamente mudando de um para o outro, mas isto não quer dizer que não se possa distingui-los.

a) O estágio do crescimento dos pontos de contato

Sob a influência da tensão e do excesso de vazios, o crescimento dos pontos de contato ocorre segundo uma lei exponencial do tempo. Nesse estágio as partículas do pó permanecem isoladas, como isto se torna impossível devido ao forte crescimento de grãos que ocorre em torno da partícula original, as partículas tendem a manterem-se em contato. As tensões residuais, resultantes das tensões superficiais, mantêm o contorno de grão entre duas partículas adjacentes no seu plano de contato, entretanto a formação ocasional de novos grãos é possível. Os pontos médios das partículas se aproximam ligeiramente, correspondendo a uma pequena contração, mas ocorre um significativo decréscimo na atividade superficial.

b) O estágio da densificação e crescimento do grão

Quando a relação x/a , figura 26 atinge um valor crítico, após intenso crescimento dos pontos de contato, as partículas separadas começam a perder a sua identidade.

A maior parcela de contração ocorre nesse estágio, onde uma coerente ligação entre os poros ocorre e os grãos continuam a crescer. O contorno de grão usualmente corre de poro para poro. Quando se excede a aproximadamente 90% da densidade teórica, a proporção relativa de poros fechados por volume aumenta

rapidamente, liderando o estágio final de sinterização.

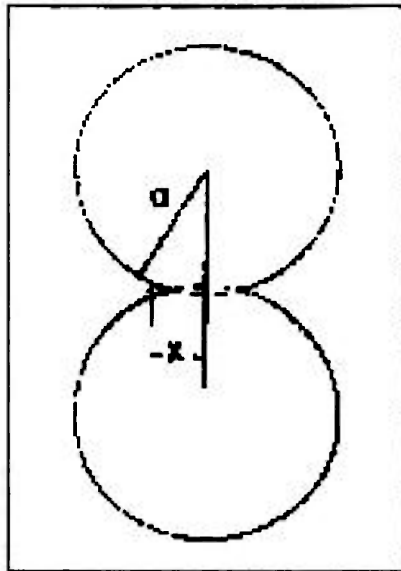


Figura 26: Geometria de um ponto de contato sinterizado ⁽¹³³⁾.

c) Estágio final com o espaço entre os poros fechados.

Nesse estágio os poros isolados principiam a esferoidizar. Alguma densificação continua ocorrendo lentamente, de tal forma que é sempre impossível decidir sobre o momento em que a esferoidização iniciou ou terminou, por exemplo, quando a porosidade residual é permanente.

Nos casos onde gases não tenham se difundido e permaneçam aprisionados nos poros residuais, é provável que alguma posterior densificação se torne impossível em virtude da pressão do gás igualar-se à pressão de sinterização, devido à tensão superficial. Por outro lado, não existe razão porque os poros, que se encontram no interior de um grão, não possam contrair-se através da difusão de lacunas. Em qualquer caso, poros pequenos nas proximidades de poros grandes podem desaparecer.

Os possíveis mecanismos de transporte na sinterização

A tabela 5 enumera todos os possíveis mecanismos que podem ocorrer durante o processo de sinterização.

Tabela 5: Possíveis mecanismos elementares durante a sinterização ⁽¹³⁴⁾

Tipo de transporte	Processos de transporte	
A Sem transporte de material	Adesão	
B Com transporte de material (movimento de átomos através de longas distâncias)	Difusão superficial	Movimento
	Difusão através de lacunas	
		de
	Difusão pelo contorno de grão	componentes
	Vaporização e Condensação	Movimento
		de
	Fluxo plástico	Regiões
	Deslizamento de contorno de grão	
C Com transporte de material (movimento de átomos através de curtíssimas distâncias)	Recristalização	

Apesar de a adesão ocorrer em todos os tipos de partículas, isto, no entanto, não parece constituir-se no princípio dominante, exceto na sinterização por impacto ^(135, 136), pois o período efetivo do impacto sendo extremamente curto é improvável que o transporte de partículas participe do processo.

A aglomeração de pós finamente divididos e a soldagem a frio de pós ou corpos compactos podem também ser atribuída à captura de valências através da superfície livre e adesão devido às forças de van der Waals.

É extremamente provável que ocorra difusão superficial em todos os processos de sinterização. A convexidade das superfícies internas e externas dos poros promove a difusão superficial, a qual requer a menor energia de ativação de todos os tipos de difusão, e por esse motivo ocorre preferencialmente a baixas temperaturas. Apesar dela não poder promover a contração dos poros e nenhuma densificação, alguns autores são de opinião que a difusão superficial é o processo dominante.

Os possíveis fatores de influência na sinterização

A complicada natureza do processo de sinterização não é adequadamente coberta pelos possíveis mecanismos de transporte, pois existem diversos fatores que influenciam o padrão de transporte de material durante o processo de sinterização. Thümmler ⁽¹³⁷⁾ publicou um sistema de classificação em fatores que são efetivos sob condições ideais de experimentação, denominados de fatores primários, e naqueles que podem ou não tomar parte no processo de sinterização, dependendo das propriedades dos pós e das condições experimentais, denominados de fatores secundários. Infelizmente os dois grupos não podem ser rigorosamente separados, e por essa razão a classificação dada na tabela 5 deve ser usada.

Os fatores listados no item A da tabela 6 governam essencialmente os processos de transporte listados na tabela 4 e são responsáveis por sua relativa importância. Os fatores listados em B também podem influenciar nesse transporte, porém não está especificamente caracterizada a sua influência. O tamanho das partículas, a distribuição do tamanho de partículas e as condições de prensagem influenciam particularmente B1, mas também B2 e B3. Os fatores listados nos itens B e C são importantes em várias situações para as operações do processo de sinterização, e a sua importância não deve ser subestimada.

Tabela 6: Possíveis fatores de influência no processo de sinterização⁽¹³⁸⁾.

-
- A Propriedades do material dependentes da temperatura, incluindo a estrutura e o tipo de ligação.
- 1 - Superfície livre e energias interfaciais, incluindo a superfície dos poros.
 - 2 - Coeficientes de difusão (rede cristalina, contorno de grão, superfícies).
 - 3 - Coeficientes de viscosidade (substâncias amorfas).
 - 4 - Tensões críticas de cisalhamento (combinadas com a ação do fluxo plástico).
 - 5 - Pressão de vapor e taxa de vaporização (combinada com a ação da vaporização e da condensação).
 - 6 - Estrutura cristalina e tipo de ligações.
 - 7 - Condição do estado nascente, mudanças de fase.
- B Propriedades do pó, pré-tratamento e condições de sinterização.
- 1 - Área integral efetiva de contato.
 - 2 - Atividade superficial (real estrutura superficial).
 - 3 - Atividade da rede cristalina (trabalho a frio, tensões trativas e compressivas, defeitos de rede devido às condições de fabricação e tamanho do cristalito).
 - 4 - Orientação recíproca das faces de contato.
- C Constituintes estranhos (incluindo aqueles introduzidos pelas condições de sinterização)
- 1 - Solúveis (presentes homogênea ou heterogeneamente).
 - 2 - Insolúveis.
 - 3 - Como filmes superficiais (como por exemplo: filmes de óxidos, solúveis ou insolúveis, reduzíveis e não-reduzíveis, dissociáveis e não dissociáveis durante o processo de sinterização).
 - 4 - Gases (adsorvidos, em oclusões, dissolvidos e efeitos da atmosfera de sinterização).
-

Se avaliados com segurança, os fatores listados nos itens B e C podem exercer considerável influência na efetividade do mecanismo de transporte.

Fatores adicionais que influenciam na sinterização.

Existem numerosos fatores que podem influenciar na sinterização, inibindo-a ou promovendo-a. Entre esses estão incluídos todos os fatores secundários listados na tabela 5, itens B e C, os quais estão intimamente relacionados com a pureza do pó e os critérios de processamento.

A inibição ou promoção do processo de sinterização, que consiste em exercer um efeito negativo ou positivo, respectivamente, no processo de transporte, ocorre da seguinte forma:

- a) a condição de contato entre as superfícies das partículas é alterada.
- b) as energias de ativação dos mecanismos de transporte aumentam, ou diminuem.
- c) o número de partículas capazes de migrar modifica-se.
- d) o tipo de transporte de partículas, ou caminho de transporte modifica-se.

Nem sempre é possível determinar qual desses fatores promove ou inibe a sinterização.

Efeito da estrutura, tipo de ligações e mudanças de fase.

Certamente, a influência de uma estrutura geral não tem sido investigada no caso de materiais puros, já que essa estrutura só é estável a uma dada temperatura. Por outro lado, a comparação entre metais que possuam células unitárias cúbicas, hexagonais e tetragonais mostra que a temperatura de início de sinterização, denominada de ponto de fusão do material, aumenta com a redução da simetria, isto é, a sinterabilidade diminui correspondentemente. Esses fatos apresentam-se incertos em relação aos metais de baixo ponto de fusão, como: chumbo, estanho, zinco e cádmio, principalmente quando os finos filmes de óxidos das suas superfícies não são completamente removidos.

Com os óxidos e outros compostos, as ligações são bem mais complexas devido à existência de ligações homopolares e heteropolares e a influência da estrutura não está explicitamente investigada. Alguns materiais são susceptíveis de transformação de fase, a uma dada temperatura, e essas transformações de fase podem influenciar o processo de sinterização. Além desse fato, devido às modificações no volume da célula unitária, durante a mudança de fase, os pontos de contato entre os grãos do pó podem ser destruídos ou distorcidos. Alguns autores ^(139, 140, 141) estudaram a influência da mudança de fase na sinterização durante a transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ no ferro, e observaram que o grão cresce e que vários poros surgem após a transformação. Esses novos poros formados destroem os pontos de contato irreversivelmente, e isto é um fator que influencia negativamente o processo de sinterização. Observou-se que a sinterização do ferro é mais lenta na região γ do que na região α , em concordância com os coeficientes de difusão nessas regiões.

Efeitos da atividade do pó.

A atividade total das partículas de um pó é composta pela atividade superficial e pela atividade da rede cristalina. A atividade superficial está diretamente relacionada com o tamanho e a forma da partícula, bem como com a área específica do pó. A atividade superficial não pode ser rigorosamente separada da atividade da rede cristalina, porque a superfície espacial estende-se para o interior da partícula. Finalmente, finas partículas, independente do processo pelo qual a mesma foi obtida, sempre possuem alta energia superficial e um acréscimo na atividade dessa energia surge na forma de uma irreversível desordem dos mais variados tipos. Parece, entretanto razoável considerar a influência da atividade superficial separadamente:

a) Atividade superficial.

Pós com alta atividade superficial são sempre caracterizadas por irregularidades superficiais e grande área superficial específica. Em todos os casos nos quais os átomos são particularmente móveis sobre superfícies possuindo forte convexidade, essas lideraram a iniciação do processo a baixas temperaturas. Um aumento nos valores de atividade superficial fornecerá

ménores temperaturas de sinterização e alta densificação. Enquanto a atividade superficial parecer ser o fator decisivo sobre o início da sinterização, é muito provável que a atividade da rede cristalina contribua efetivamente para o progresso da sinterização.

b) Atividade da rede cristalina.

1- Tamanho das partículas e dos cristalitos.

É amplamente conhecido que pós finos possuem maior densificação do que materiais grossos e que uma distribuição de tamanho de pós aumenta a densidade aparente do pó, a densidade a verde e a densidade após a sinterização. O processo de difusão atômica em materiais finos é usualmente mais rápido e mais fácil durante a sinterização porque, superfícies, contornos de grãos e todas as distorções da rede cristalina, encontram-se confinadas em um menor espaço e existem regiões vizinhas muito duras não distorcidas. Os pós ultrafinos possuem uma alta área integral de contato por unidade de volume, proporcionando superfícies não tão severamente fissuradas. Várias investigações, sob condições adequadas, têm fornecido informações importantes sobre os parâmetros da partícula, mas o tamanho dos cristalitos, que pode ser determinado por difração de raios-X, deve ser levado em consideração. Está muito bem estabelecido que, pós obtidos a partir de partículas monocristalinas exibem pequeno crescimento dos grãos a altas temperaturas de sinterização, enquanto partículas policristalinas mostram forte crescimento dos grãos, o que está relacionado com a sua alta atividade.

2 - Defeitos da rede cristalina, discordâncias e tensões internas.

Estados de não equilíbrio no interior do volume, tais como excesso de lacunas, arranjo de discordâncias e tensões internas, são provenientes do processo de produção do pó, onde um excesso de energia pode ser introduzido nos pós especialmente por trabalhos a frio, como por exemplo, moagem. Existe uma dependência da atividade não apenas nos processos de sinterização, mas também para vários tipos de reações químicas, durante a laminação ou a moagem, passando por um máximo e por um mínimo ^(142 e 143). Esse fato é

interpretado assumindo que existe uma interação entre as distorções da rede cristalina e o rearranjo das distorções ocorridas durante a deformação, mas o mecanismo não está muito bem explicado.

3 - A influência da estequiometria.

Um tipo especial de mudança na atividade da rede cristalina torna-se possível, por exemplo, nos compostos óxidos, como resultado da presença não estequiométrica da quantidade de cátions ou ânions na sub-rede. Por exemplo, se um excesso de oxigênio está presente no dióxido de urânio (UO_{2+x}) a elevadas temperaturas, na forma de átomos intersticiais, os quais são extremamente móveis isto fará com que o UO_{2+x} sinterize mais facilmente do que o óxido estequiométrico (UO_2) na maioria das condições de sinterização ^(144 e 145).

4 - A influência de constituintes estranhos.

O processo de sinterização pode ser afetado de várias maneiras por átomos e constituintes estranhos, os quais podem estar presentes em diferentes formas e são, de certa maneira, difíceis de avaliar. A influência da atmosfera de sinterização e gases agressivos deve também ser considerada durante o processo de sinterização. Os filmes de óxidos superficiais também desempenham um papel importante na sinterização.

a) Filmes de óxidos superficiais.

Se os filmes de óxidos superficiais são solúveis ou passíveis de redução, ou dissociáveis durante a sinterização, observa-se a promoção da sinterização até determinadas espessuras do filme de óxidos superficiais. A estrutura elástica da superfície do metal exposta após decomposição do filme de óxidos superficiais é mais ativa, pois ela está livre desses óxidos. A promoção da sinterização de misturas metais/óxidos ocorre na razão direta em que o vapor de água formado durante a sinterização, e outros gases aprisionados no interior dos poros é removido mais facilmente. A ação deletéria dos filmes de óxidos superficiais é mais notada na deterioração das condições de contato, devido ao aumento do volume específico dos grãos.

Óxidos que não são removíveis pelas condições de sinterização geralmente possuem um efeito inibidor, porque atuam como barreira ao processo de difusão.

b) A influência da atmosfera de sinterização.

De extrema importância é a influência exercida pela atmosfera de sinterização. Gases inertes ou redutores no caso dos metais, e atmosferas inertes, redutoras ou oxidantes no caso das cerâmicas, podem causar diferenças fundamentais na sinterização. A adição de gases reativos ou nascentes promove as reações e conseqüentemente a sinterização.

O processo de sinterização é geralmente inibido nos metais que formam óxidos superficiais não reduzíveis, devido a uma significativa pressão parcial de oxigênio, contida nos gases da atmosfera de sinterização. Por exemplo, misturas de gases, hidrogênio, argônio, etc., impuros, fornecem baixa sinterização. Esse fato indica que a sinterização a vácuo deve ser utilizada na sinterização de pós muito reativos ou com grande área superficial. Entretanto deve-se tomar cuidado para que não ocorra alta vaporização do material. A taxa de vaporização depende não apenas da temperatura, mas também da geometria do cadinho de sinterização, da densidade de empacotamento e da distribuição da temperatura.

A vaporização do compacto sinterizado é indesejável, porque pode causar perda de material e modificações em sua forma, e em alguns casos modificações em sua composição. Certamente, um efeito de inibição da sinterização está associado à vaporização. Quando as superfícies internas do material estão reagindo com a fase gasosa, essas não contribuem para o transporte de material. Por outro lado a vaporização seletiva das impurezas é extremamente vantajosa em alguns casos, por exemplo, quando da existência de sub-óxidos.

A remoção dos gases absorvidos ou adsorvidos pelo pó compactado a vácuo é sempre mais efetiva do que outras atmosferas de sinterização, pois esses gases governam a densidade final, especialmente nos últimos estágios da sinterização, ou tornam uma densificação adicional mais difícil. O fenômeno de supersinterização, isto é, a redução da densidade, a despeito de uma

densificação adicional, pode ser atribuída, no mínimo, em vários casos, aos efeitos dos gases capturados ou recentemente gerados.

A sinterização é freqüentemente promovida pela adição de gases reativos, tais como cloro e HCl, e especialmente pelo altamente reativo hidrogênio nascente. Nesses casos novas superfícies ativas são continuamente formadas, e essas superfícies concorrem para o aumento da sinterização.

5 - A influência da tensão de compactação.

Os fatores que mais influenciam a compactação dos pós são:

- a) o aumento da área integral de contato por unidade de volume, o que concorre para o aumento da densidade a verde.
- b) a introdução de deformações plásticas e elásticas.
- c) a deformação ou quebra dos óxidos superficiais.
- d) a inclusão de ar e gases.

Vários trabalhos tratam de como a área integral de contato aumenta com o aumento da tensão de compactação, ou como a área superficial específica do pó diminui. Sem dúvida essas relações são muito diferentes para os pós metálicos e cerâmicos

Experimentos mostram a que consolidação a frio, que ocorre entre as partículas do pó durante a compactação, se deve mais a quebra dos filmes de óxidos superficiais do que à pressão de compactação propriamente dita. Esse resultado não deixa nenhuma dúvida sobre a importância do aumento da superfície de contato.

A influência da inclusão de gases a altas tensões de compactação é de grande importância. O fenômeno de crescimento de grãos durante a sinterização, o qual está associado com a inclusão de gases, em alguns casos, é bem conhecido qualitativamente. Esse efeito é mais marcante em pós finos do que em pós grossos. Com aquecimentos lentos essa perturbação é normalmente menor,

pois como os poros não estão realmente fechados eles permitem que os gases evoluam lentamente.

A sinterização na presença de fase líquida

Esse campo do processo de sinterização ocupa uma posição tão especial quanto a sinterização sem formação de fase líquida. Essa importância é atribuída à fácil difusão nos metais, e as possibilidades de reordenamento da fase sólida remanescente durante a fusão e a rápida dissolução e reprecipitação. A marcante promoção da densificação nos metais e óxidos, os quais geralmente são difíceis de sinterizar, pela pequena adição de fase líquida está relacionado com esse processo. Apesar dos fatos sempre indicarem a predominância da difusão no estado sólido, os mecanismos acima mencionados têm importante papel na sinterização por formação de fase líquida. Observações fenomenológicas mostram que três estágios de sinterização em fase líquida podem ser distingüidos.

1) Rearranjo das partículas da fase sólida residual por fluxo viscoso na fase líquida.

Um rearranjo aleatório, e isto não parece ser o maior benefício, dos grãos, que ocorre após a mistura dos pós e da compactação, promove a densificação. O aumento da fase líquida promove a densificação à medida que a fricção diminui. O molhamento dos grãos pela fase fundida, é o mais importante mecanismo nesse processo, enquanto a solubilidade das fases não tem importância relevante. Devido à forma do mecanismo, a densificação ocorre mais rapidamente com o aumento do molhamento. As forças de atração entre duas partículas esféricas, entre as quais está situada uma fase lenticular côncava, dependem apenas das suas respectivas quantidades. Partículas grossas do pó e pequenas quantidades de líquidos possuem as maiores forças de atração.

2) Dissolução e reprecipitação.

Para que esse processo ocorra, é necessário uma mínima solubilidade do

sólido na fase líquida. Esse estágio da densificação ocorre mais lentamente do que o estágio de rearranjo das partículas, porque o transporte de material deve ser precedido por alguma dissolução e difusão na fusão. Grãos pequenos com curvaturas extremamente convexas então desaparecem, enquanto grãos grandes assumem uma forma mais regular. A força motriz necessária para o transporte de material resulta do aumento da tensão compressiva e também do aumento do potencial químico e da alta solubilidade nas regiões de contato entre os grãos. A substância sólida é então transportada e precipita em regiões de menores tensões. As formas dos grãos formados sugerem uma densidade de empacotamento maior do que com grãos esféricos. No caso de completo molhamento dos grãos, ângulo de contato $\cong 0^\circ$, os grãos permanecerão separados por um filme líquido.

3) Coalescência.

No caso de molhamento parcial, ângulo de contato $\angle 90^\circ$, os grãos sólidos estão parcialmente em contato sem a interposição da fase fundida. Após a conclusão do estágio 1, processo esse que participa na sinterização sem fase líquida, a coalescência inicia a uma taxa determinada e lidera lentamente a densificação final com decréscimo da força motriz. Uma fase líquida não molhante, ângulo de contato $\geq 90^\circ$ é inefetiva ou inibidora do processo e usualmente esuda parcialmente do corpo sinterizado na forma de gotículas.

A sinterabilidade de pós aglomerados

As teorias de sinterização e vários experimentos têm enfatizado os mecanismos de transporte de material e a cinética. Várias dessas teorias estão fundamentadas em formas simples, como por exemplo, esferas, e em arranjo simples, por exemplo, duas esferas. Entretanto, qualquer conclusão feita por comparação entre o conhecimento teórico e experimentos realizados com partículas de tamanhos diferentes e arranjos irregulares ou com pós reais deve ser efetuada com muita cautela ⁽¹⁴⁶⁾.

Correlacionando-se esses e outros resultados, pode-se concluir que o arranjo das partículas influencia significativamente a sinterabilidade.

Distribuição do número de coordenação de um poro.

Sempre que os espaços vazios de um pó estão interconectados, esse espaço pode ser visualizado como separado em entidades ou poros. Cada um desses poros é formado pelas superfícies das partículas que se tocam entre si. Cada poro possui um volume, forma e número de coordenação. O número de coordenação é o número de partículas que se toca para formar a superfície do poro. Como cada partícula pertence ao vértice, o número de coordenação do espaço vazio, isto é, o poro, definido pelo poliedro, é igual ao número de vértices do poliedro ⁽¹⁴⁷⁾.

Se o contato entre as partículas não for interrompido durante o aquecimento, a união entre as partículas se dará primeiro pela formação dos chamados “pescoços” de ligação, figura 27.

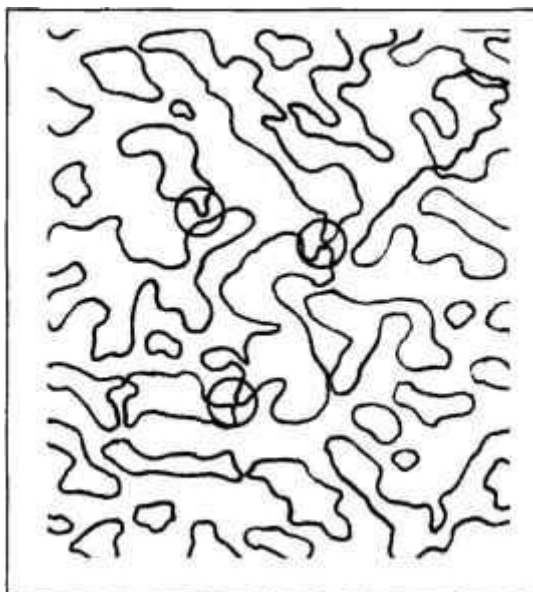


Figura 27: Ilustração esquemática mostrando a formação dos “pescoços” de ligação, marcados com um círculo.

A teoria, baseada na observação experimental, mostra que a formação

desses “pescoços” de ligação nos pós cristalinos ocorre por evaporação/condensação ou por processos difusionais, superficial, volumétrico e/ou contorno de grão. Quando os pescoços se formam, um rearranjo de massa ocorre para produzir a morfologia superficial do poro, que é determinada pelo ângulo diedral e pelo número de coordenação do poro. O ângulo diedral é definido como ⁽¹⁴⁸⁾:

$$\cos(\varphi/2) = \alpha_{gb}/2\alpha_{sv} \quad 15$$

Onde α_{gb} é a energia do contorno de grão e α_{sv} é a energia de superfície do poro por unidade de área. A figura 28 ilustra a morfologia de dois poros com mesmo volume, mas com número de coordenação diferente. O ângulo diedral é o mesmo para ambos os poros. Observando-se a figura 28, notamos que poros com alto número de coordenação possuem superfícies convexas, enquanto poros com baixo número de coordenação possuem superfícies côncavas. Em geral, para um dado ângulo diedral, existe um número crítico de coordenação, R_c , que define a transição de superfície côncava, $R > R_c$, para superfície convexa, $R < R_c$ ⁽¹⁴⁹⁾

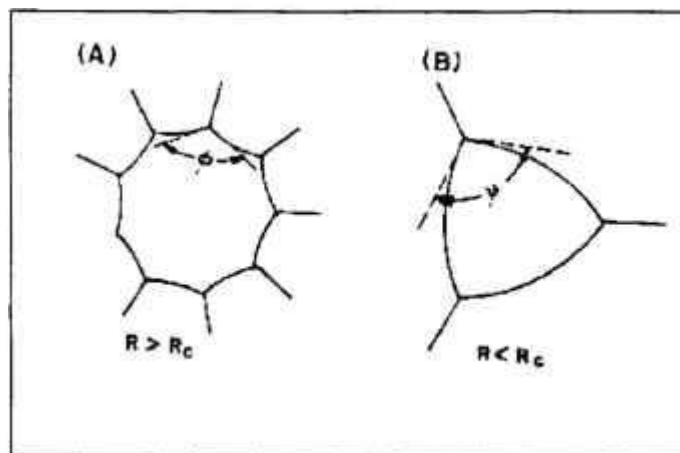


Figura 28: Superfície de curvatura de dois poros com mesmo ângulo diedral e mesmo volume, mas com número de coordenação diferente. a) $R > R_c$ e b) $R < R_c$ ⁽¹⁵⁰⁾.

Kingery e François ⁽¹⁵¹⁾ foram os primeiros a reconhecer que apenas poros

com $R < R_c$ são capazes de desaparecer durante a sinterização. Eles afirmaram que a densificação do poro requer que o material seja difundido do contorno de grão para a superfície do poro. Esse processo difusional é regido pela diferença de potencial químico do material no contorno de grão e na superfície do poro. Como o sinal do potencial químico depende da curvatura do poro, concluíram que o material irá difundir-se para a superfície do poro apenas quando $R < R_c$. Kingery e François também concluíram que poros com $R > R_c$ irão densificar até um tamanho de equilíbrio, o que faz com que o ponto final da densificação seja menor que a sua densidade teórica. Os autores determinaram ainda, que o número de crítico de coordenação é função do ângulo diedral, isto é, R_c cresce com ϕ .

Do ponto de vista termodinâmico, a mais importante propriedade de um poro é o seu número de coordenação. Uma representação dos poros com diferentes números de coordenação é uma função que mostra a sua fração volumétrica em termos do número de coordenação $V_p(R)$. O volume total da fração de poros é ⁽¹⁵²⁾:

$$V_t = \int_4^{\infty} V_p(R) dr \quad 16$$

onde o menor número de coordenação é 4, definido por quatro esferas que se tocam, de tal forma que poros pequenos e grandes podem ter o mesmo número de coordenação. Se $V_p(R)$ e R_c são conhecidos, o volume da fração de poros que pode desaparecer durante a sinterização é ⁽¹⁵³⁾:

$$\int_4^{R_c} V_p(r) dr \quad 17$$

A distribuição do número de coordenação é conhecida apenas para empacotamento de geometria simples de esferas idênticas. Para um arranjo cúbico simples, todos os poros possuem número de coordenação 8. Entretanto, a consolidação de esferas em um arranjo cúbico de faces centradas produz dois tipos de poros: a) poros pequenos e b) poros grandes.

Conforme descrito por Bernal ⁽¹⁵⁴⁾ e mais tarde por Frost ⁽¹⁵⁵⁾, as esferas e a coordenação de seus espaços vazios podem ser preenchidos por determinados tipos de tetraedros que ocupam os espaços vazios. A análise de Frost mostra que uma grande fração de poros possui número de coordenação maior que 12. Esses poros são planos ou alongados, e nenhuma unidade esférica pode alojar-se em seu interior.

Quando diferentes frações de diferentes tamanhos de esferas são empacotadas aleatoriamente, obtêm-se apenas densidades de até $0,95 \rho_t$. Nesse caso as esferas pequenas preenchem parcialmente os espaços vazios existentes entre as esferas grandes. Apesar de a estatística de coordenação de vazios não ter sido considerada, conclui-se que tal sistema de esferas não somente reduz o volume do vazio, como também reduz o número de coordenação médio.

Todos os poros com $R \leq R_c$ possuem condições de desaparecerem, se a cinética permitir. Se as condições permitirem e se nenhuma reorganização micro estrutural ocorrer, a única modificação esperada é que todos os poros com $R \leq R_c$ desapareçam como sugerido pela equação 17. Poros com $R > R_c$ irão permanecer, fazendo com que a densidade final seja menor que a densidade teórica, ρ_t . Logo, para uma determinada temperatura e tempo de sinterização a densidade final será sempre proporcional à densidade do pó compactado. Esse fato é consistente com o argumento de que o aumento da densidade irá diminuir a fração volumétrica de mais alto número de coordenação. Entretanto, é natural que alguns vazios no interior do pó compactado possam ter número de coordenação maior que R_c e que a fração volumétrica desses vazios seja inversamente proporcional à densidade inicial do pó compactado.

Efeitos da consolidação

O efeito da força de consolidação no aumento da densidade final irá depender da resistência de cada múltipla unidade de empacotamento à deformação, mas densificação posterior requer deformação plástica das próprias esferas, como nos pós metálicos.

À medida que a tensão cisalhante aumenta os aglomerados são as

primeiras unidades do múltiplo empacotamento a separar-se em seus pequenos domínios. Utilizando-se o mesmo raciocínio, pode-se esperar que a aplicação de uma força de consolidação possa fazer com que os aglomerados deformem via rearranjo dos seus domínios constituintes, isto é, os domínios podem preencher os poros interaglomerados. Altíssimas forças de consolidação podem deformar ou fraturar as partículas para preencher os poros no interior dos domínios. Por isso, devemos esperar que as forças de consolidação aumentem a densidade devido à progressiva eliminação dos poros de alta coordenação. Observa-se que se os aglomerados ou domínios forem duros (parcialmente sinterizados, cementados, etc.) a fratura deve ser incluída no esquema de consolidação.

O crescimento do grão pode ser uma efetiva modificação micro estrutural que contribui para reduzir o número de coordenação. Isto é, para que a taxa de crescimento dos grãos exceda a taxa de crescimento dos poros, uma dada temperatura, ou tempo de sinterização, deve ser alcançada para permitir a redução do número de coordenação de todos os vazios remanescentes com $R < R_c$. É fato conhecido que o crescimento de grãos ocorre durante todos os estágios da sinterização. Como vazios são efetivos na prevenção do crescimento de grão, pode-se concluir que o crescimento dos grãos irá ocorrer apenas naqueles elementos de volume que estejam totalmente (ou quase) densos, isto é, domínios e aglomerados onde $R < R_c$. Isto é, como regiões densas suportam crescimento dos grãos, o número de coordenação dos vazios entre essas duas regiões irá diminuir. Esses fatos levam à conclusão que o crescimento dos grãos durante a sinterização é benéfico e que o crescimento dos grãos irá, parcialmente, controlar a cinética de sinterização.

Os Cuidados na Manipulação de Pós Micrométricos

Pouco, ou quase nada se sabe a respeito dos danos que a manipulação de pós micrométricos, ou sub-micrométricos de terras raras podem causar ao organismo humano. Em 1983, Galvão ⁽¹⁵⁶⁾, em sua tese de doutorado determinou o efeito tóxico do praseodímio em ratos, e concluiu que: "Quanto ao mecanismo de ação sobre as enzimas, o praseodímio, devido às suas propriedades químicas,

parece atuar de forma semelhante a outros metais. Por exemplo, o efeito do metal é rápido e extremamente potente e consiste geralmente na redução da atividade enzimática. Além do mais, o efeito da maioria dos metais na biotransformação de fármacos é observado basicamente, na sua atuação sobre o citocromo P-450. A propósito, é importante lembrar que os inibidores das enzimas microsômicas podem atuar por mecanismo diverso, como deprimindo a síntese enzimática, competindo com substratos junto aos centros ativos e lesando as estruturas da membrana do retículo endoplasmático". Isto significa que o praseodímio, a exemplo de outros metais pesados, como o chumbo, o mercúrio e o cádmio pode ser uma das causas para cirrose hepática e o câncer no fígado.

Os pós micrométricos e submicrométricos de quaisquer substâncias, por serem muito finos, permanecem em suspensão na atmosfera mais tempo que os pós com granulometria maior. Isto facilita a inalação e a absorção cutânea desses pós.

O conjunto de normas sobre medicina e segurança do trabalho conhecido como Normas Regulamentadoras do Ministério do Trabalho ⁽¹⁵⁷⁾, aprovadas pela portaria 3.214, de julho de 1978, que tratam da prevenção de doenças ocupacionais e da saúde do trabalhador estabelece alguns preceitos para se evitar o desenvolvimento de doenças ocupacionais. Porém, esse conjunto de normas não faz nenhuma menção aos cuidados que se deve tomar quanto à manipulação de pós de terras raras, em especial o praseodímio.

Essas normas tratam de diversos aspectos da segurança do trabalhador quanto às radiações ionizantes, trabalhos em locais com alto nível de materiais particulados, da proteção dos olhos e membros quanto a projéteis, da proteção quanto a metais pesados e outras condições insalubres. Se considerarmos que: as terras raras são metais pesados e que contêm certa quantidade de radiações ionizantes, que as ligas desses metais são extremamente duras, existindo o risco da projeção de material nos olhos e no rosto e que durante o processamento são obtidas partículas micrométricas ou submicrométricas alguns cuidados devem ser tomados. Esses cuidados são:

- Exame médico admissional, para se verificar, principalmente, as funções

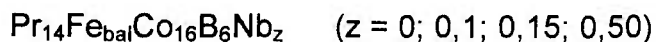
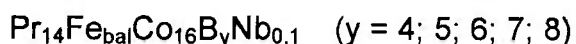
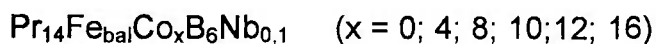
hepáticas;

- A utilização de protetores faciais, para prevenir projeções de material nos olhos e no rosto;
- A utilização de máscara facial, para prevenir a inalação de material particulado;
- A utilização de luvas para evitar a contaminação da pele e a possível absorção cutânea do pó;
- Descarte seletivo dos resíduos para evitar contaminação ao meio ambiente;
- Exames periódicos para controlar possíveis contaminações daqueles que manipulam os pós;
- Exame demissional para garantir que os operadores não contraíram doenças que o incapacitem a exercerem atividades laborais de qualquer espécie.

CAPÍTULO III

DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

Esse trabalho consiste no estudo sistemático de ímãs preparados com pós hidrogenados de ligas à base de Pr-Fe-B. Nele foram estudadas ligas de PrFeCoBNb variando-se o teor de cobalto, nióbio e boro. As ligas estudadas, na forma de lingotes, fornecidas pela empresa Less Common Metals, Inglaterra, possuíam as seguintes composições:



Metodologia

A liga fundida foi fragmentada em pedaços menores de 15 mm, como mostra a figura 29.

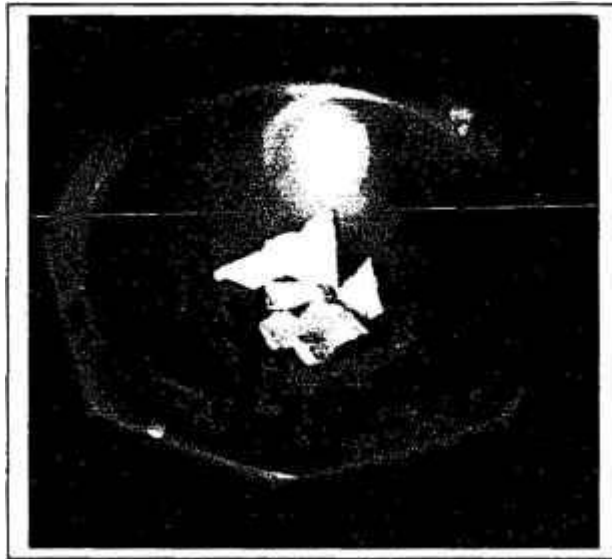


Figura 29: Liga após fragmentação inicial.

Após fragmentação inicial a liga foi colocada em uma retorta, sob alto vácuo ($\sim 10^{-5}$ mbar), figura 30, para tratamento térmico a 1.100° C durante 24 horas, com o objetivo de homogeneizar a microestrutura, reduzindo o teor ferro alfa na liga, conforme Faria ⁽¹⁵⁸⁾. Após tratamento térmico a liga foi colocada em uma retorta, figura 31, para a decrepitação pelo hidrogênio, conforme Harris ⁽¹⁵⁹⁾.

Para a decrepitação por hidrogênio, a retorta foi evacuada ($\sim 10^{-1}$ mbar), submetida a uma pressão de 0,2 MPa de hidrogênio, novamente evacuada e a pressão de hidrogênio foi mantida em 0,2 MPa durante todo o estágio de decrepitação. Após decrepitação o pó obtido foi triturado em gral de ágata e passado em peneira de 20 mesh e moído em moinho de bolas, figura 32, por 20 horas utilizando-se como corpos moedores esferas de aço, endurecidas com carbeto de tungstênio de dois diâmetros distintos, 9,5 e 6,5 mm, na relação 1:3 em peso e ciclohexano como meio de moagem. A relação pó/corpos moedores utilizada foi de 1:10. O tamanho do moinho, figura 33, construído em aço inox AISI 316, foi dimensionado de tal forma que o volume total de corpos moedores ocupasse apenas 50 % do volume total do moinho, figura 34.

Após moagem o pó foi seco por arraste a vácuo e o pó seco transferido para um molde de borracha, utilizando-se o processo desenvolvido por Takiishi ⁽¹⁶⁰⁾, figura 35. Esse pó seco foi então saturado magneticamente e

prensado isostaticamente. Após prensagem o corpo verde obtido foi sinterizado em alto vácuo para a remoção do hidrogênio e o corpo sinterizado obtido foi novamente saturado e caracterizado magneticamente. O pó seco foi saturado magneticamente por descarga capacitiva, figura 36. Após saturação o pó foi então prensado isostaticamente (200 MPa), em prensa isostática, figura 37, para a obtenção da forma desejada. Após prensagem, as amostras foram sinterizadas a 1030° C, durante 1 hora em forno a vácuo ($\sim 10^{-5}$ mbar), figura 38 e finalmente, os ímãs obtidos foram submetidos a um acabamento superficial, saturados magneticamente para então serem caracterizados em permeâmetro.

A medida das propriedades magnéticas dos ímãs sinterizados foi realizada em um permeâmetro, que consiste de um eletroímã ($H_{\max} = 25$ kOe), fonte variável de alimentação, integrador eletrônico e medidor com sensor de efeito Hall, mostrado na figura 39. O estudo micro estrutural das ligas e dos ímãs obtidos consistiu em metalografia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

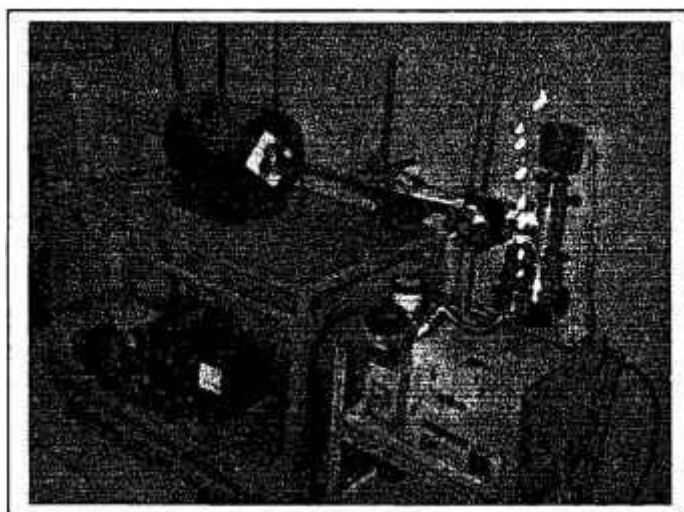


Figura 30: Sistema de tratamento térmico.

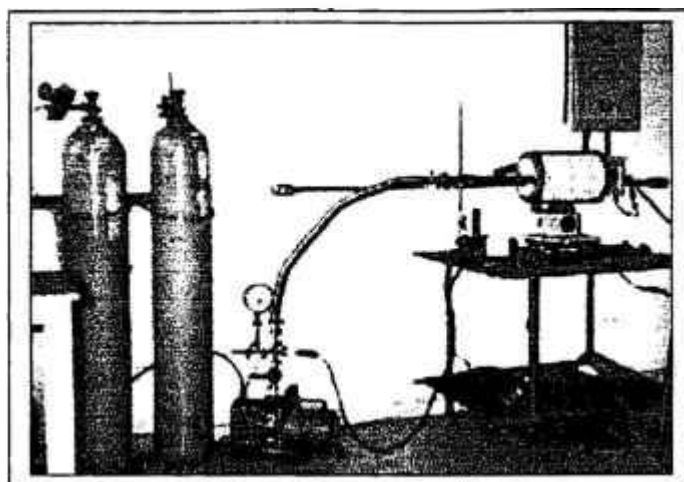


Figura 31: Sistema de hidrogenação.

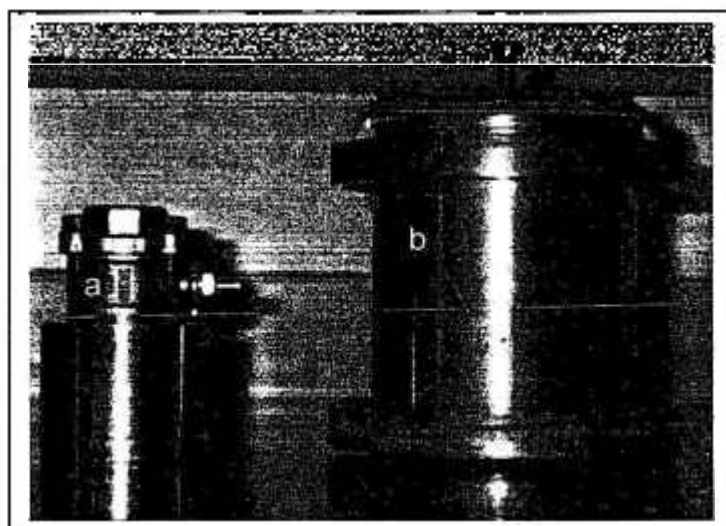


Figura 32: Sistema de moagem. A) moinho e b) adaptador.

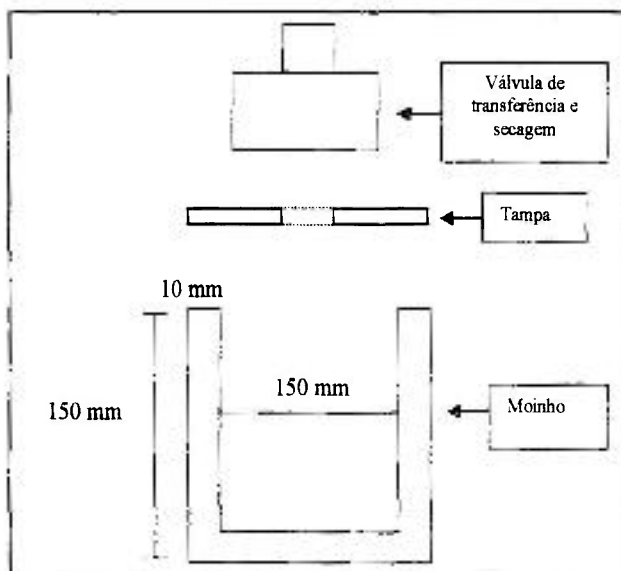


Figura 33: Desenho esquemático e dimensões do moinho.

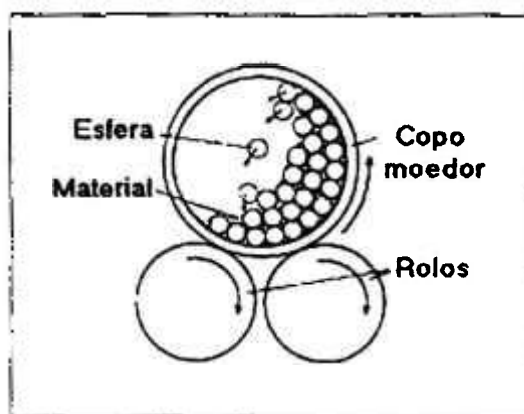


Figura 34: Desenho esquemático mostrando o volume ocupado pelas esferas no interior do moinho, durante o processo de moagem.

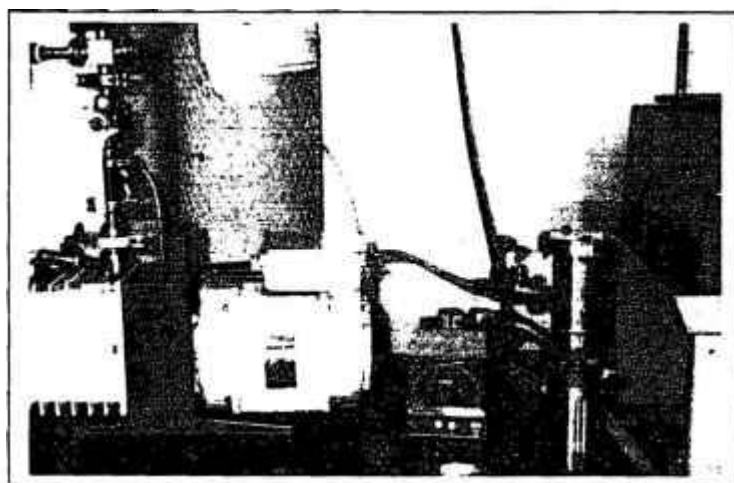


Figura 35: Sistema de secagem desenvolvido por Takiishi ⁽³⁾.

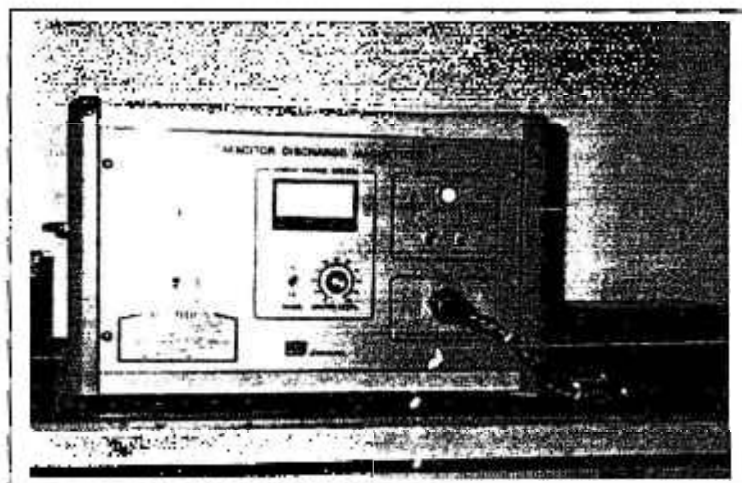


Figura 36: Sistema de magnetização, LDJ 450-20C.

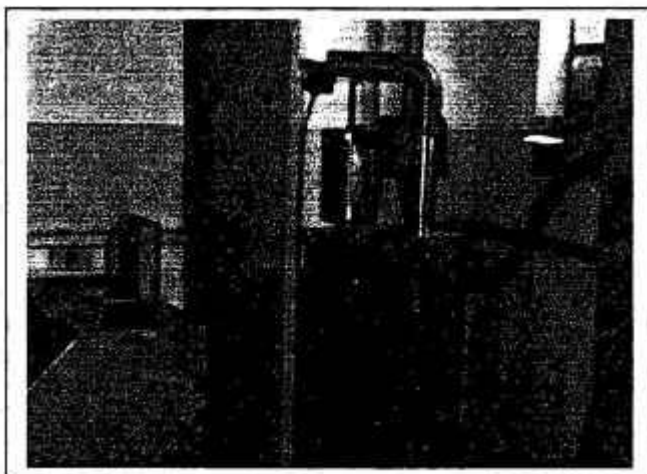


Figura 37: Sistema de prensagem.



Figura 38: Sistema de sinterização.

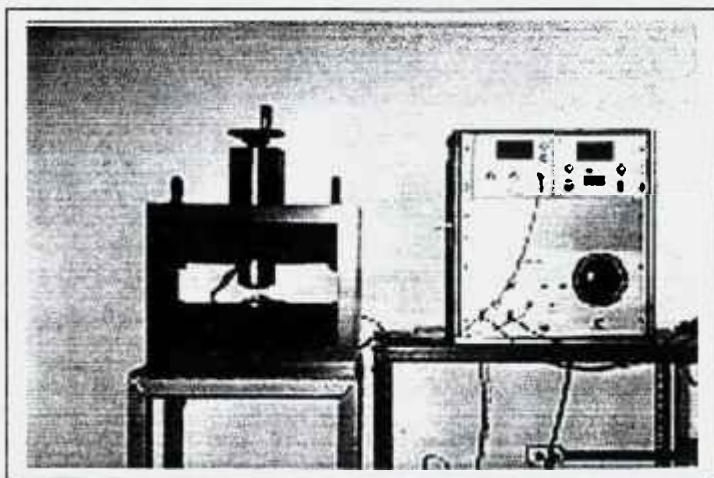


Figura 39: Magnetizador para medidas das propriedades magnéticas, LDJ BH5000.

As etapas utilizadas para a produção de ímãs sinterizados de PrFeBCoNb podem ser observadas através do diagrama de blocos na figura 40.

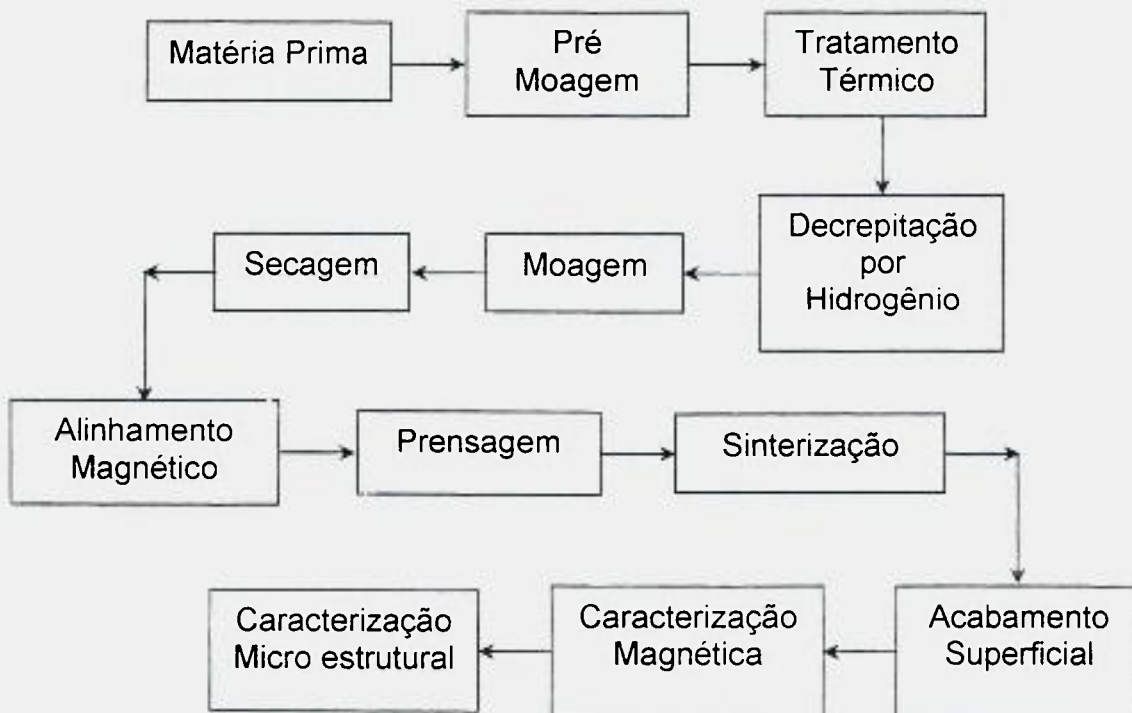


Figura 40: Diagrama de blocos mostrando as etapas de processamento para a obtenção dos ímãs PrFeCoBNb.

Caracterização da matéria prima

As ligas utilizadas nesse trabalho foram fornecidas com certificado de garantia quanto à composição química. As análises foram realizadas pelo fornecedor pelo método ICP – Inductively Coupled Plasma e os resultados obtidos encontram-se nas tabelas abaixo.

Tabela 7. Resultados da análise química efetuados pelo fabricante da liga comercial utilizada como padrão.

Composição Nominal (% at)	Composição Analisada (% m)					
	Pr	Fe	Co	B	Nb	Al
$\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{78}\text{B}_8$	34,24	64,33	---	1,31	---	0,12

Tabela 8. Resultados da análise química efetuados pelo fabricante da ligas utilizadas como referencia.

Composição Nominal (% at)	Composição Analisada (% m)					
	Pr	Fe	Co	B	Nb	Al
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$	30,30	68,62	---	0,99	---	0,09

Tabela 9. Resultados da análise química efetuados pelo fabricante da liga utilizada como aditivo de sinterização.

Composição Nominal (% at)	Composição Analisada (% m)					
	Pr	Fe	Co	B	Nb	Cu
$\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{bal}\text{B}_5\text{Cu}_2$	40,30	57,57	---	0,57	---	1,56

Tabela 10. Resultados da análise química efetuados pelo fabricante das ligas, série cobalto.

Composição Nominal (% at)	Composição Analisada (% m)					
	Pr	Fe	Co	B	Nb	Al
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	30,11	68,68	---	0,97	0,14	0,10
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	30,05	65,16	3,58	0,97	0,15	0,09
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{Co}_8\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	30,29	61,36	7,15	0,96	0,15	0,09
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{Co}_{10}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	30,16	59,51	9,03	1,02	0,16	0,12
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	30,14	57,80	10,83	0,98	0,15	0,10
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	30,35	54,11	14,34	0,96	0,14	0,10

Tabela 11. Resultados da análise química efetuados pelo fabricante das ligas, série boro.

Composição Nominal (% at)	Composição Analisada (% m)					
	Pr	Fe	Co	B	Nb	Al
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_4\text{Nb}_{0,1}$	29,38	55,55	14,23	0,63	0,13	0,08
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64,9}\text{Co}_{16}\text{B}_5\text{Nb}_{0,1}$	29,95	54,70	14,28	0,83	0,14	0,10
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	30,35	54,11	14,34	0,56	0,14	0,10
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{62,9}\text{Co}_{16}\text{B}_7\text{Nb}_{0,1}$	30,49	53,56	14,48	1,19	0,15	0,13
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{61,9}\text{Co}_{16}\text{B}_8\text{Nb}_{0,1}$	30,49	53,20	14,66	1,30	0,13	0,11

Tabela 12. Resultados da análise química efetuados pelo fabricante das ligas, série nióbio.

Composição Nominal (% at)	Composição Analisada (% m)					
	Pr	Fe	Co	B	Nb	Al
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6$	30,01	54,56	14,31	1,01	---	0,11
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	30,35	54,11	14,34	0,96	0,14	0,10
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_4\text{Nb}_{0,15}$	30,34	54,01	14,27	1,01	0,23	0,14
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64,9}\text{Co}_{16}\text{B}_5\text{Nb}_{0,50}$	29,79	54,09	14,40	0,96	0,67	0,09

Difratometria de raios-X

Com o objetivo de acompanhar a eficiência do tratamento térmico efetuado para a homogeneização da microestrutura a determinação das fases presentes nas ligas, antes e após tratamento térmico, foi efetuada por difração de raios-X, em equipamento Philips, modelo PW-830 utilizando-se radiação $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$. Para a identificação das raias de interesse utilizou-se o programa X'PET, nativo do equipamento.

Distribuição do tamanho de partículas

A distribuição do tamanho de partículas após o processo de moagem e secagem foi determinada pelo método CILAS – Centrifugal Incremental Laser Analysis Sedimentation, em picnometro a Laser CILAS 1064, utilizando-se célula de 15 ml e glicerina como dispersante.

Densidade

A densidade dos ímãs obtidos após processo de sinterização foi determinada por picnometria de gás hélio em equipamento Quanta Chrome Ultra Picnometer 1000 e a relação entre a densidade dos ímãs obtidos e a densidade teórica das ligas foram calculadas considerando-se uma densidade teórica igual a $7,51 \text{ g/cm}^3$, calculada conforme Faria ⁽¹⁶¹⁾.

Caracterização magnética

A caracterização magnética dos ímãs obtidos foi efetuada após magnetização das amostras, utilizando-se um magnetizador LDJ, modelo 450-20C, capaz de produzir um campo magnético com intensidade de 6,0 T e as curvas de desmagnetização no segundo quadrante foram obtidas utilizando-se um permeâmetro LDJ, modelo BH5000, para determinar as suas propriedades magnéticas.

Caracterização micro estrutural

A caracterização micro estrutural da ligas e dos ímãs obtidos foi efetuada utilizando-se as técnicas convencionais de preparação metalográfica. A

microscopia eletrônica de varredura efetuada em microscópio eletrônico de varredura PHILLIPS, modelo XL 30, com EDS acoplado.

Ensaio de corrosão

O comportamento dos ímãs obtidos quanto à resistência à corrosão foi determinado pelo método ASTM B-117 ⁽¹⁶²⁾ em névoa salina durante 30 minutos, secos por uma hora e submetidos a um segundo ciclo com 30 minutos de exposição e novamente secos por uma hora. Após o ensaio os ímãs foram escovados, com uma escova de pelos macios, lavados com água destilada, secos em estufa a 120° C. e pesados.

Ensaio de Dureza

A avaliação da dureza das ligas foi realizada utilizando-se um microdurômetro Mytutoyo.

CAPÍTULO IV
RESULTADOS E DISCUSSÃO

A presença do ferro alfa

Com o objetivo de determinar as fases presentes nas composições estudadas foi feita a análise por difração de raios-X das ligas da série cobalto antes do tratamento térmico. As fases observadas encontram-se na tabela 13.

Tabela 13. Fases observadas por difração de raios X nas ligas da série cobalto antes do tratamento térmico proposto.

Composição Nominal (% at)	Fases Observadas
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Pr, PrB_6 , Fe- α , BFe_2 .
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Pr, PrB_6 , Fe- α , BFe_2 .
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Pr, PrB_6 , Fe- α , CoB.
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{Co}_8\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Pr, PrB_6 , Fe- α , CoB.
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{Co}_{10}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Pr, PrB_6 , Fe- α , BFe_2 .
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Pr, PrB_6 , Fe- α .
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_4\text{Nb}_{0,1}$	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Pr, PrB_6 , Fe- α , CoB.

A análise por difração de raios X confirma a presença de ferro alfa nas ligas.

Após a realização do tratamento térmico proposto efetuou-se a análise por difração de raios-X das ligas da série cobalto e os resultados obtidos, mostrados na tabela 14, foram comparados com os resultados da análise por difratometria de raios-X efetuados antes do tratamento térmico proposto.

Tabela 14. Fases observadas por difração de raios X nas ligas da série cobalto após o tratamento térmico proposto.

Composição Nominal (% at)	Fases Observadas
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Pr, PrB_6 , BFe_2 .
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Pr, PrB_6 , BFe_2 .
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Pr, BFe_2 .
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{Co}_8\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Pr, BFe_2 .
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{Co}_{10}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Pr, BFe_2 , Co.
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, PrB_6 , CoB.
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Pr, PrB_6 , Fe- α , CoB, Co.

Os resultados obtidos mostram que o tratamento térmico proposto foi efetivo para a estabilização da microestrutura, com a remoção da fase ferro alfa deletéria à obtenção de propriedades magnéticas, como mostram as figuras 41 e 42.

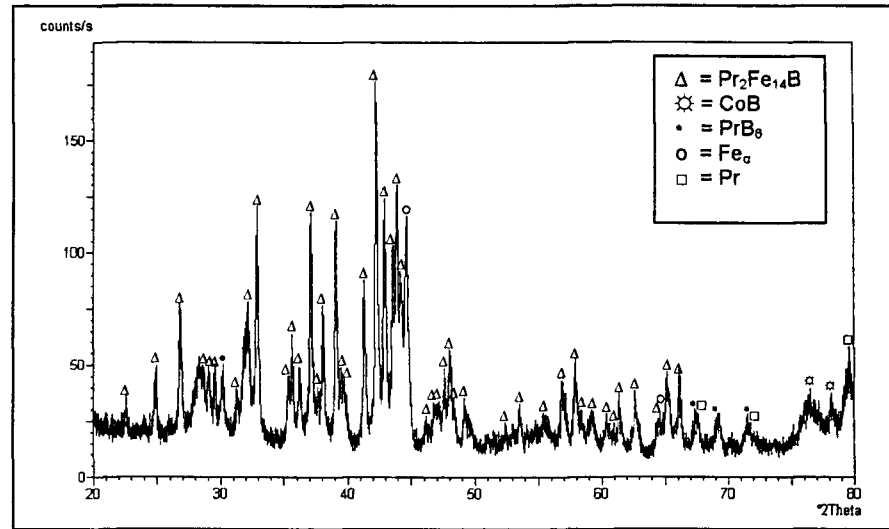


Figura 41. Difratoograma da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79.9}\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}$ antes do tratamento térmico proposto.

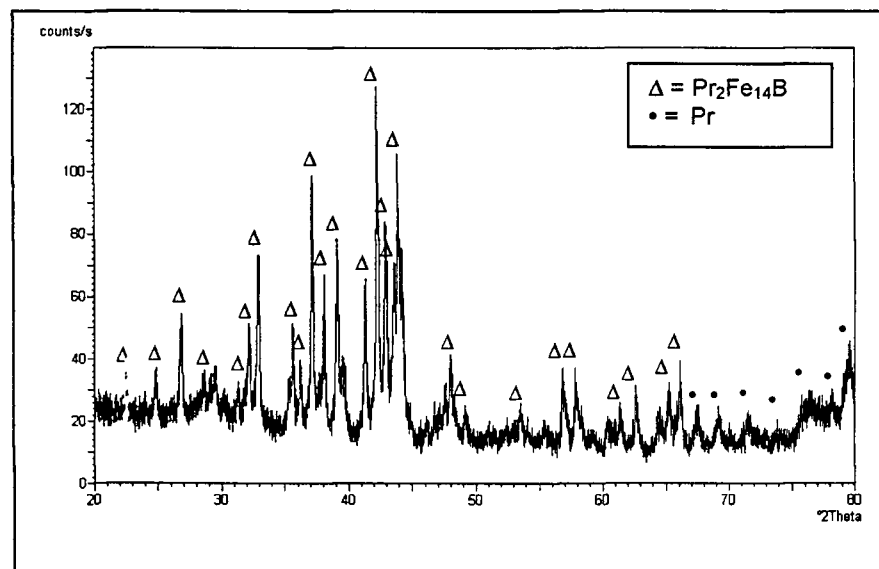


Figura 42: Difratoograma da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79.9}\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}$ após o tratamento térmico proposto.

Após o tratamento térmico proposto a liga contendo 16 at. % de Co, foi tratada a 1.100°C ., durante 24 horas e decrepitada pela ação do hidrogênio.

O corpo sinterizado não apresentou propriedades magnéticas de interesse para aplicações de engenharia. Com o objetivo de se determinar as razões para

esse fato, foram efetuadas análises por difratometria por raios-X do ímã sinterizado para se verificar a possível formação de fases deletérias a obtenção de propriedades magnéticas. Observou-se a formação de ferro alfa e de outras fases deletérias a obtenção de propriedades magnéticas, como mostra o difratograma da figura 43.

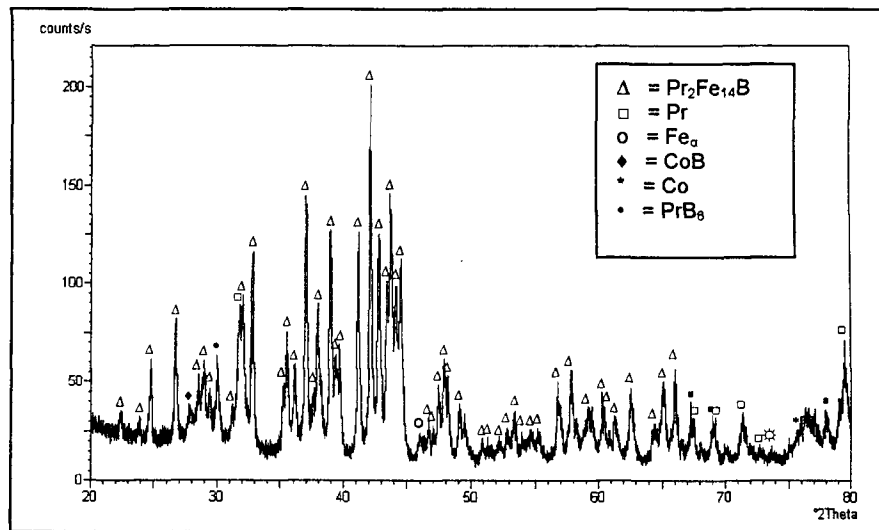


Figura 43: Difratograma do ímã obtido a partir da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63.9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}$ após o tratamento térmico proposto.

A fase magneticamente dura, Φ ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), é formada a partir de uma reação peritética ($\text{L} + \text{Fe} - \gamma$)^(163, 164 e 165) e isto significa dizer que os lingotes com essa composição, resfriados lentamente, irão conter uma apreciável quantidade de dendritas de ferro livre. Como, a tendência atual é a de se produzir ímãs permanentes com composições em torno da composição estequiométrica com o objetivo de melhorar os valores de $(\text{BH})_{\text{máx.}}$, a ocorrência de $\text{Fe} - \alpha$ na microestrutura dos lingotes brutos de fusão parece ser inevitável. A extensão dessa quantidade de ferro alfa afetará a composição final. Ajustes na composição final das ligas permitem obter ligas isentas de ferro alfa. A adição de aditivos^(166 e 167), como o Nb a ligas estequiométricas ou próximas da estequiometria reduz efetivamente a quantidade de dendritas ferro alfa.

Altas taxas de resfriamento dos lingotes, em particular na região de temperatura onde ocorre a reação peritética, reduzem a quantidade de ferro alfa. Tratamentos de homogeneização dos lingotes a temperaturas convenientes e por longos períodos de tempo também reduzem a quantidade de ferro alfa nas ligas.

Como outros fatores, além da presença de fases deletérias, podem afetar as propriedades magnéticas dos ímãs permanentes a base de terras raras e com o objetivo de determinar outras razões que pudessem ter contribuído para esse fato foram efetuados as seguintes análises e ensaios: análise da distribuição do diâmetro médio de partículas dos pós, pelo método CILAS; ensaio de dureza Vickers das ligas no estado bruto de fusão e após o tratamento térmico proposto; ensaio para determinação da densidade pelo método de picnometria por gás hélio nas ligas no estado bruto de fusão e nas ligas após tratamento térmico proposto e análise por microscopia eletrônica de varredura dos ímãs obtidos.

Dureza Vickers

Os resultados do ensaio de dureza Vickers, realizado antes e após o tratamento térmico proposto, mostrado na tabela 15, indicam que houve uma modificação micro estrutural após o tratamento térmico com conseqüente homogeneização da microestrutura. O aumento dos valores de dureza após tratamento térmico indica que houve uma redução do teor de ferro alfa.

Tabela 15. Resultado do ensaio de dureza Vickers antes e após tratamento térmico (Erro \pm 5 %).

Composição Nominal (at. %)	Dureza s/TT (HV)	Dureza c/TT (HV)
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$	338,1	354,6
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	339,6	359,5
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Co}_4$	387,9	476,3
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Co}_8$	392,8	507,8
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Co}_{10}$	384,4	555,9
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Co}_{12}$	435,0	559,7
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}\text{Co}_{16}$	634,5	566,1

Densidade

O ensaio de densidade por picnometria por gás hélio, tabela 16, não mostrou variações substanciais nos valores de densidade. Esses valores estão muito próximos dos valores de densidade teórica calculada para essas ligas.

Tabela 16. Resultados do ensaio de densidade por picnometria por gás hélio antes e após tratamento térmico (Erro $\pm 1\%$).

Composição Nominal at%	ρ s/TT (g/cm ³)	ρ c/TT (g/cm ³)
Pr ₁₄ Fe ₈₀ B ₆	7,45	7,43
Pr ₁₄ Fe _{79,9} B ₆ Nb _{0,1}	7,49	7,45
Pr ₁₄ Fe _{75,9} B ₆ Nb _{0,1} Co ₄	7,54	7,46
Pr ₁₄ Fe _{71,9} B ₆ Nb _{0,1} Co ₈	7,42	7,20
Pr ₁₄ Fe _{69,9} B ₆ Nb _{0,1} Co ₁₀	7,40	7,56
Pr ₁₄ Fe _{67,9} B ₆ Nb _{0,1} Co ₁₂	7,54	7,55
Pr ₁₄ Fe _{63,9} B ₆ Nb _{0,1} Co ₁₆	7,51	7,40

Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura da liga recebida apresentou uma microestrutura característica das ligas no estado bruto de fusão, com algumas trincas de contração e como era de se esperar, grande quantidade de ferro alfa distribuído na matriz, figura 44. Após tratamento térmico o teor de ferro alfa livre na matriz metálica se reduz como mostra a figura 45. Esse fato indica como já observado pela análise por difração de raios X, que o tratamento térmico efetuado homogeneiza a composição química da liga, melhorando as suas características.

A microscopia eletrônica de varredura do ímã obtido a partir da liga Pr₁₄Fe_{63,9}Co₁₆B₆Nb_{0,1}, após tratamento térmico apresentou uma microestrutura característica de produtos obtidos via metalurgia do pó com sinterização insipiente, figura 46, quando comparado com a microestrutura característica para esses materiais mostrada na figura 47.

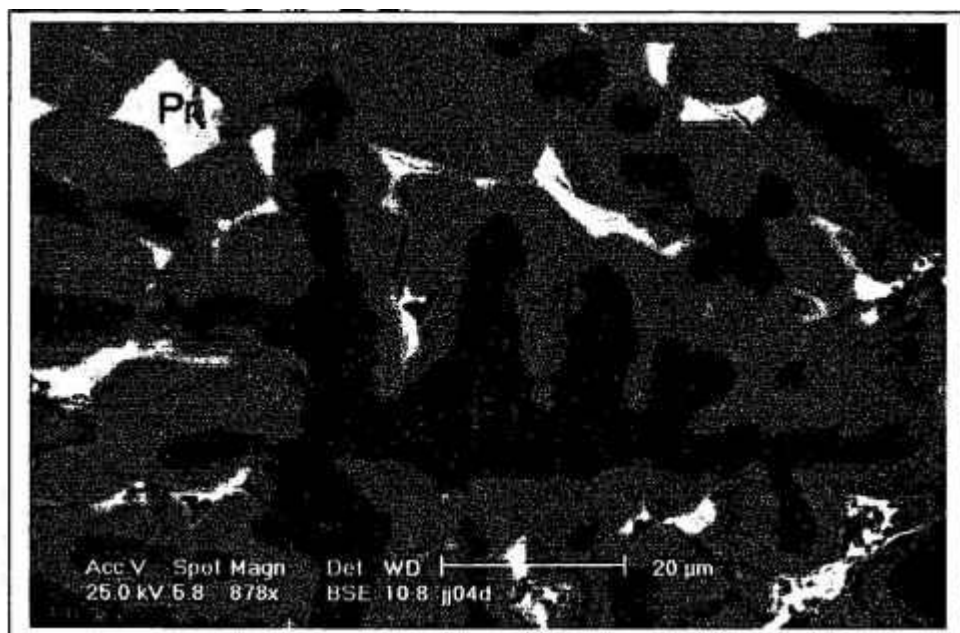


Figura 44: Liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ como recebida. Elétrons retroespalhados, sem ataque, 875X.

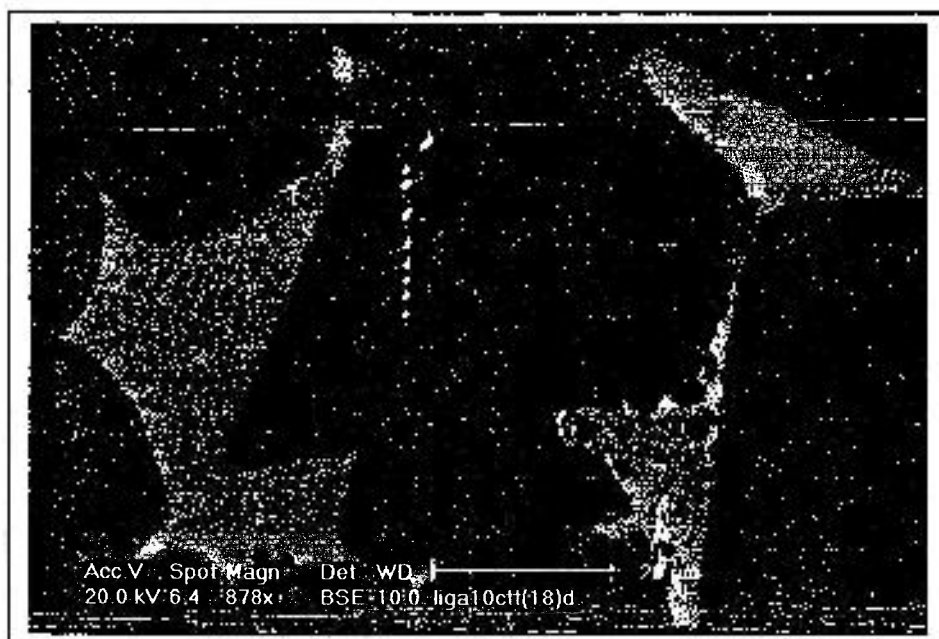


Figura 45: Liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ após tratamento térmico. Elétrons retroespalhados, ataque de nital 3%, 875X.

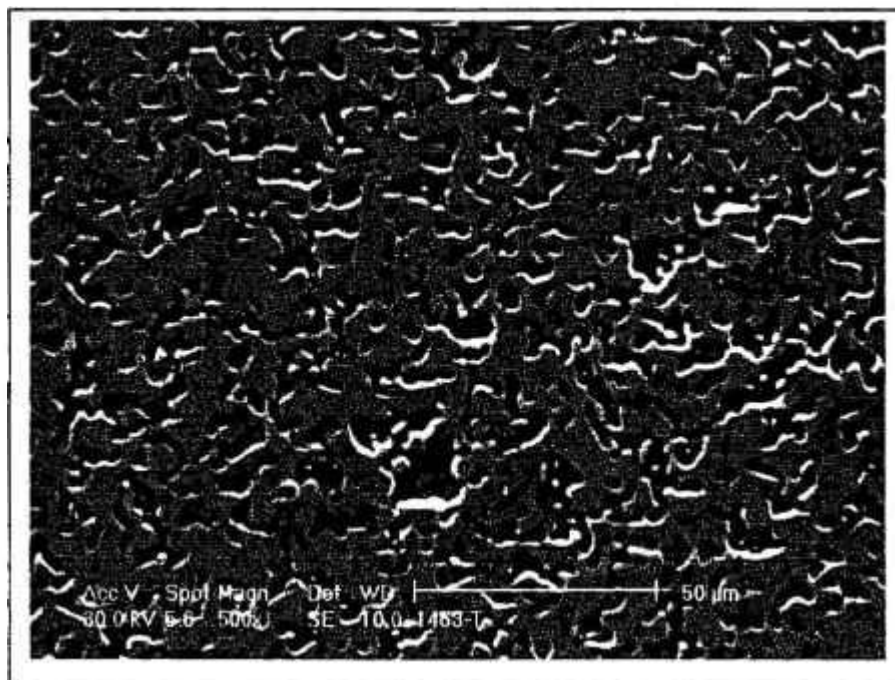


Figura 46: Ímã obtido a partir da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$. Elétrons retroespalhados, ataque de nital 3 %, 500X.

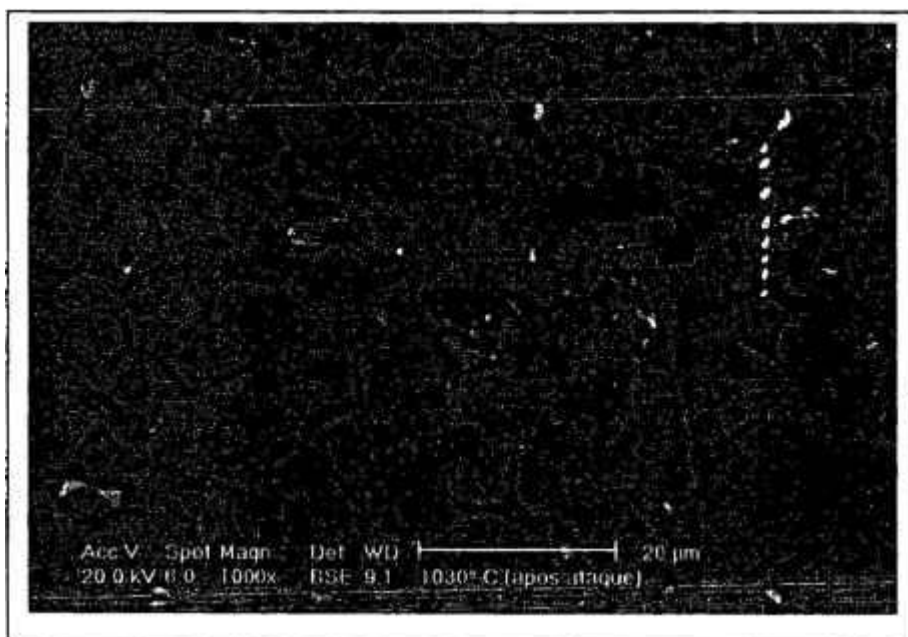


Figura 47: Ímã obtido a partir da liga padrão ($\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$). Elétrons retroespalhados, ataque de nital 1%, 1000X.

A análise química por energia dispersiva (EDS) efetuada no ímã sinterizado, figura 48, que não apresentou propriedades magnéticas aceitáveis para aplicações de engenharia, não detectou a presença de outras fases além da fase matriz $\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$.

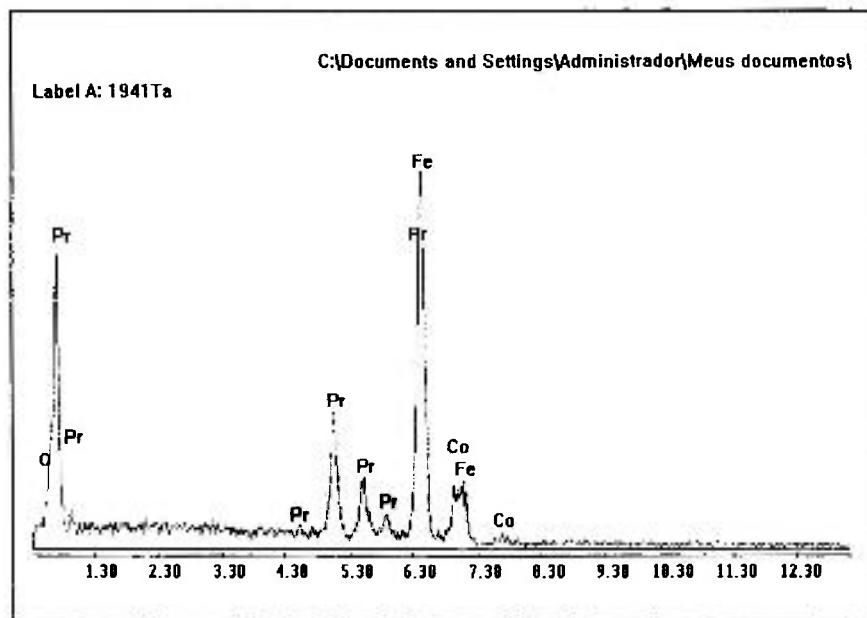


Figura 48: EDS efetuada no ímã preparado a partir da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ com tratamento térmico, sinterizado a 1030°C .

A análise por energia dispersiva, figuras 49 a 64, nas ligas da série cobalto, antes e após tratamento térmico, não apresentou outras fases que pudessem justificar a perda das propriedades magnéticas.

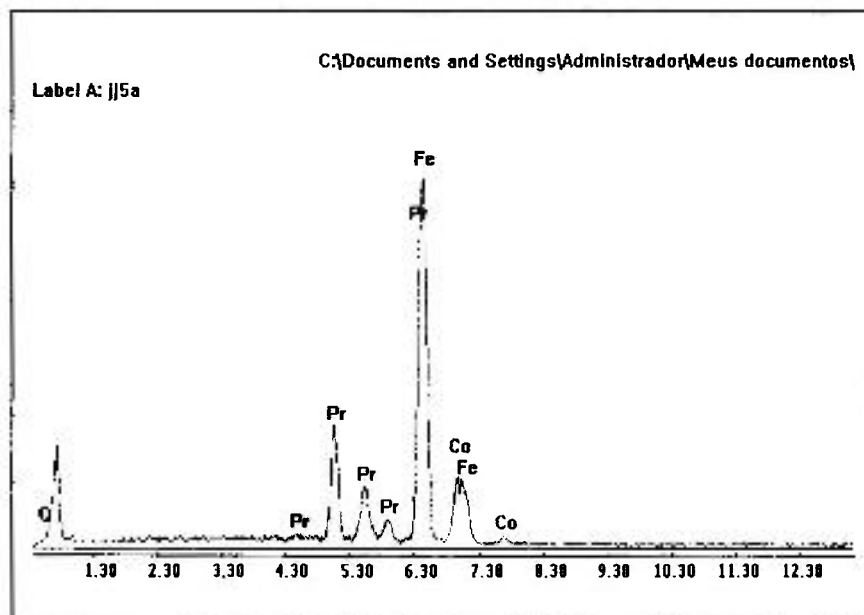


Figura 49: EDS efetuado na liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ sem tratamento térmico.

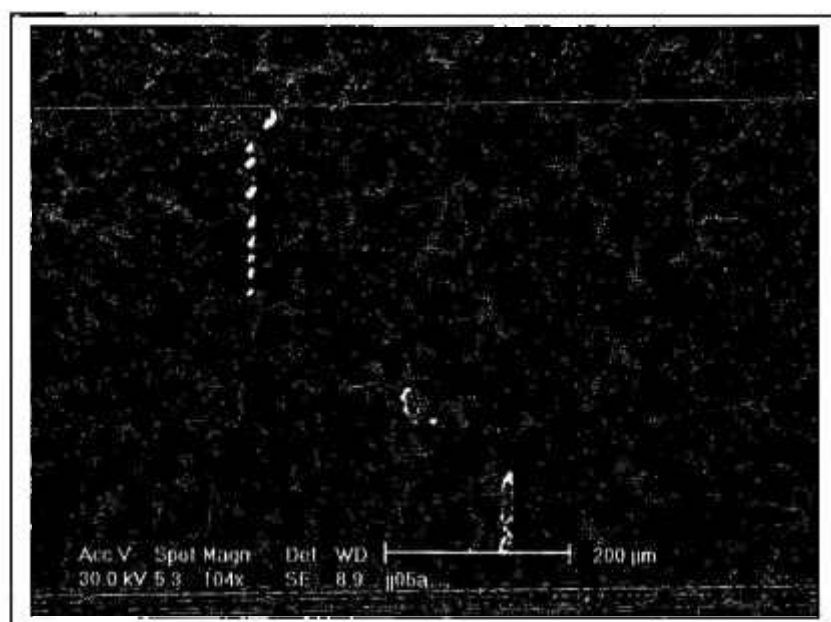


Figura 50: Região da amostra onde foi realizado a análise por energia dispersiva. Elétrons retroespalhados elétrons retroespalhados, ataque de nital 1%.

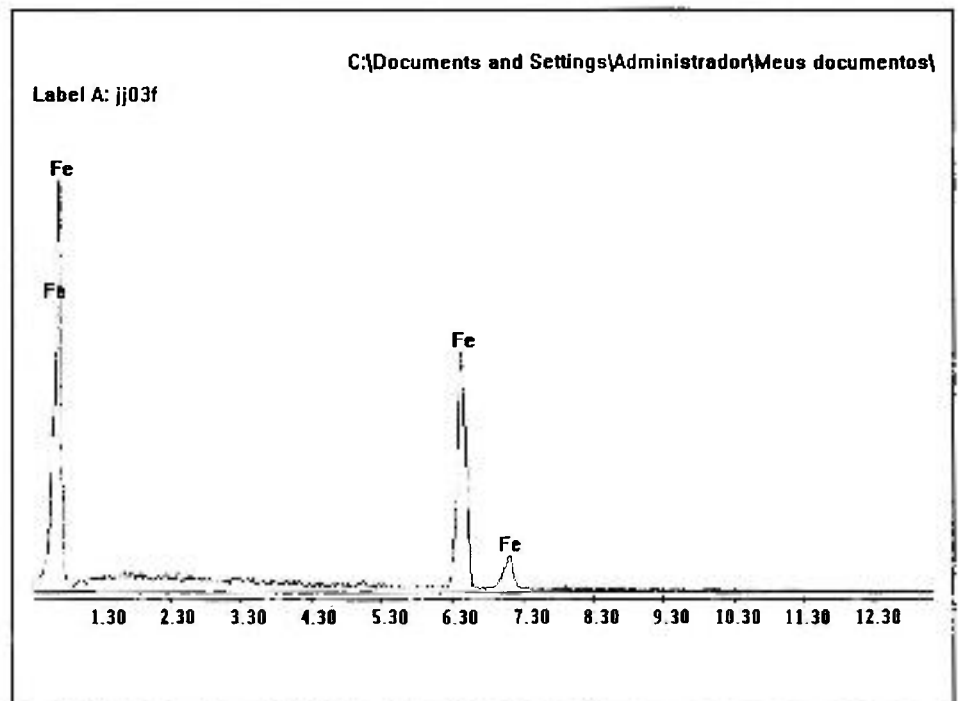


Figura 51: EDS efetuado na liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ sem tratamento térmico.

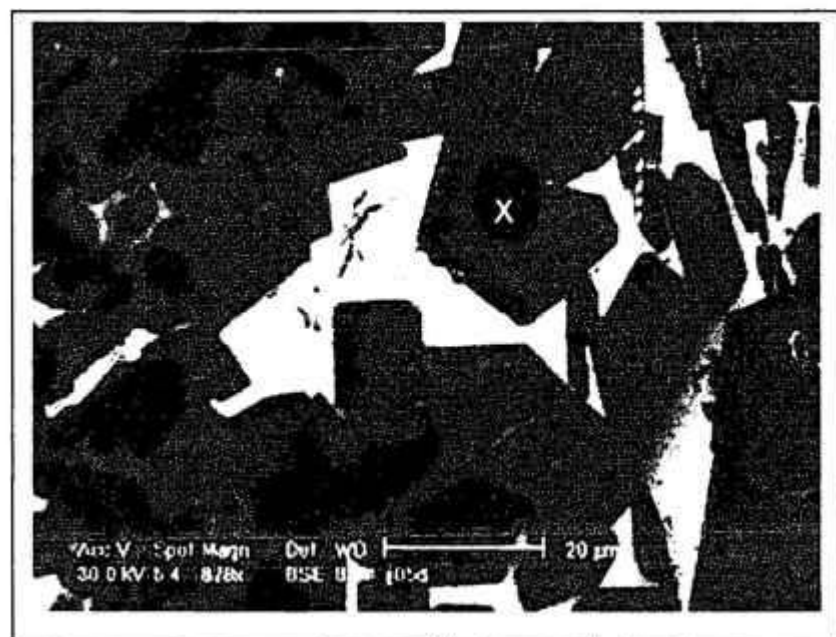


Figura 52 : Região da amostra onde foi realizado a análise por energia dispersiva. Elétrons retroespalhados elétrons retroespalhados, ataque de nital 1%.

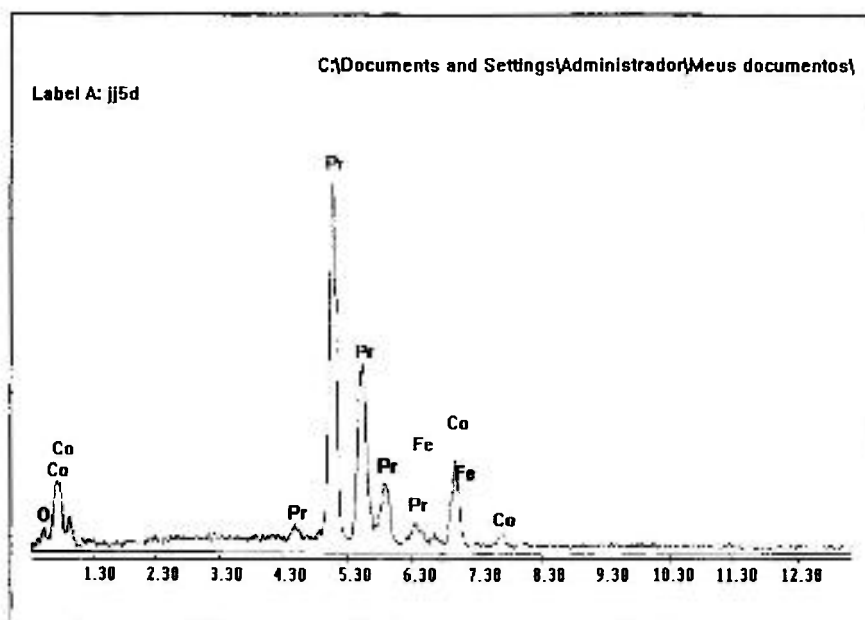


Figura 53: EDS efetuado na liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ sem tratamento térmico.

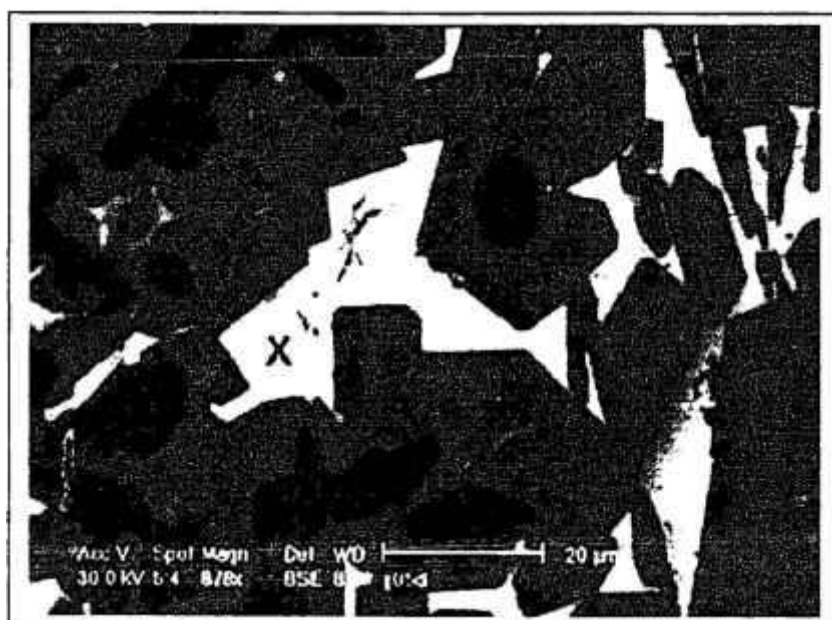


Figura 54: Região da amostra onde foi realizado a análise por energia dispersiva. Elétrons retroespalhados elétrons retroespalhados, ataque de nital 1%.

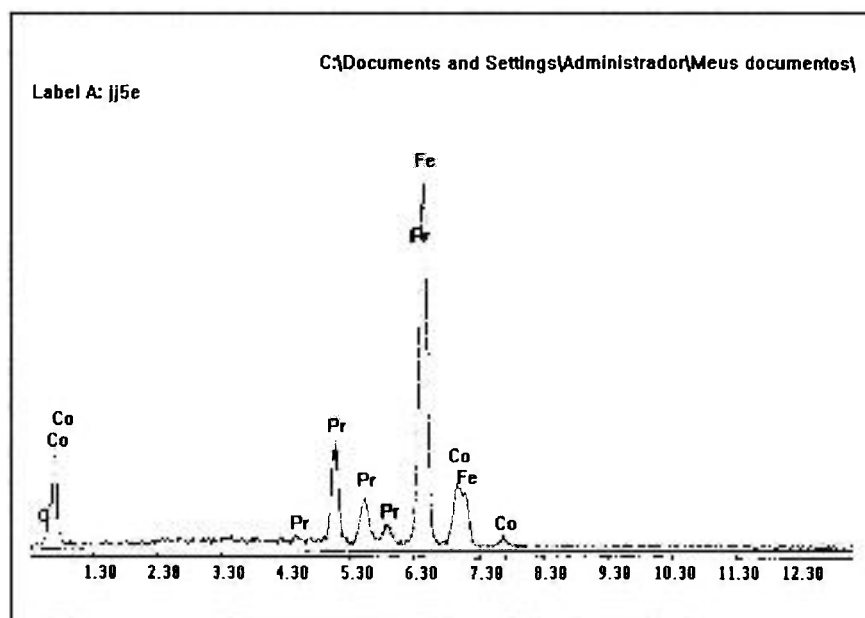


Figura 55: EDS efetuado na liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ sem tratamento térmico.

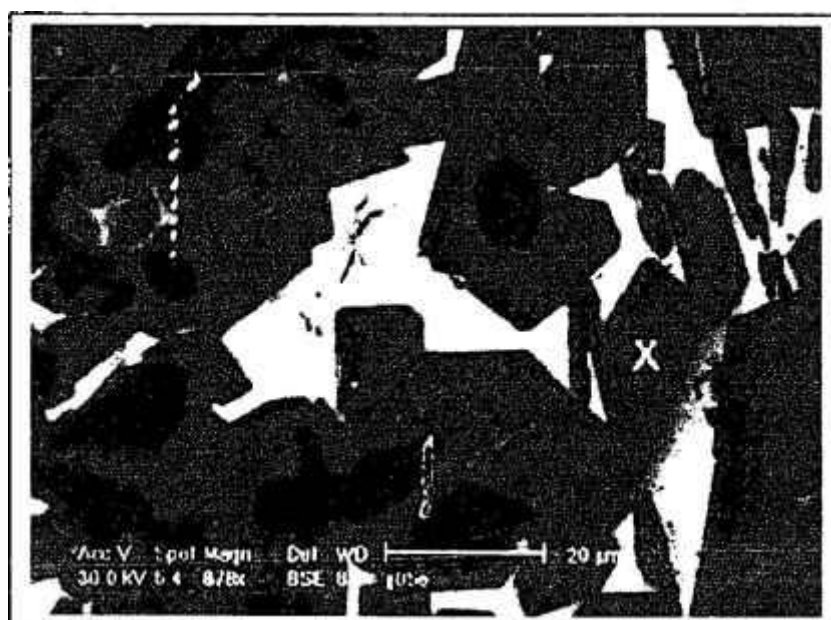


Figura 56: Região da amostra onde foi realizado a análise por energia dispersiva. Elétrons retroespalhados elétrons retroespalhados, ataque de nital 1%.

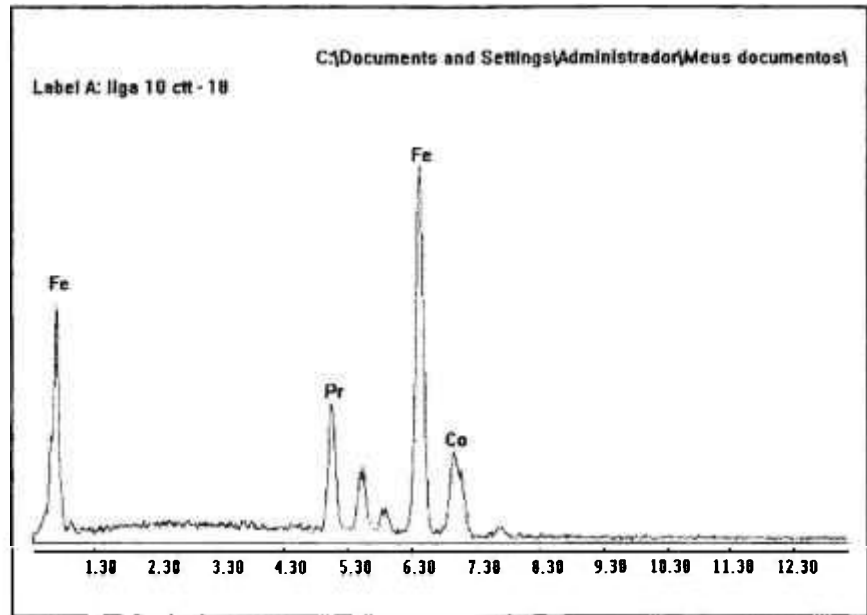


Figura 57: EDS efetuado na liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ com tratamento térmico, elétrons retroespalhados, ataque de nital 1%.

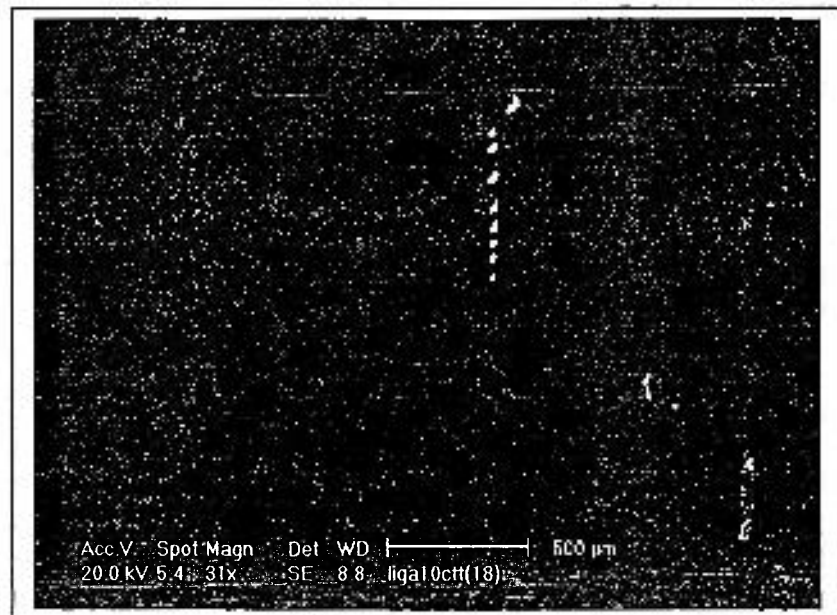


Figura 58: Região da amostra onde foi realizado a análise por energia dispersiva. Elétrons retroespalhados elétrons retroespalhados, ataque de nital 1%.

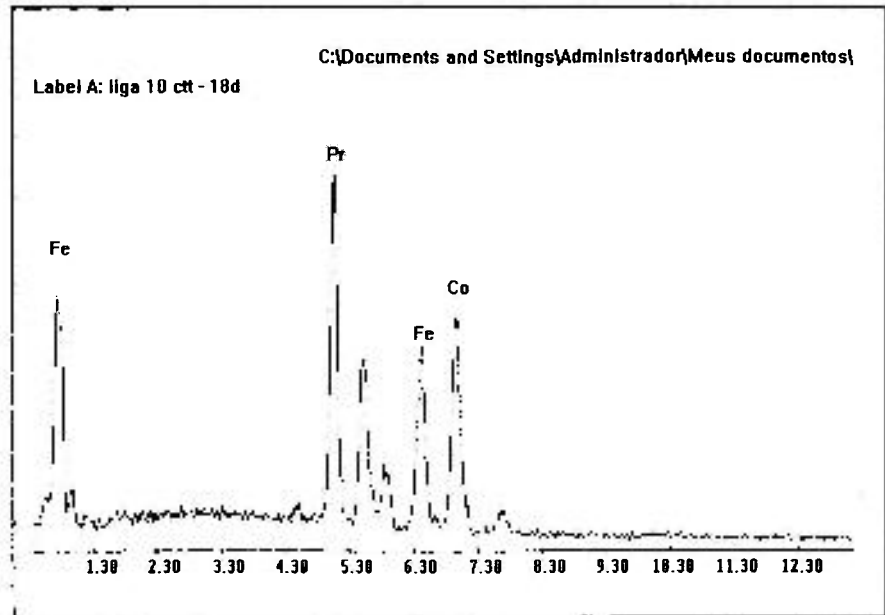


Figura 59: EDS efetuado na liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ com tratamento térmico, elétrons retroespalhados, ataque de nital 1%.



Figura 60: Região da amostra onde foi realizado a análise por energia dispersiva. Elétrons retroespalhados elétrons retroespalhados, ataque de nital 1%.

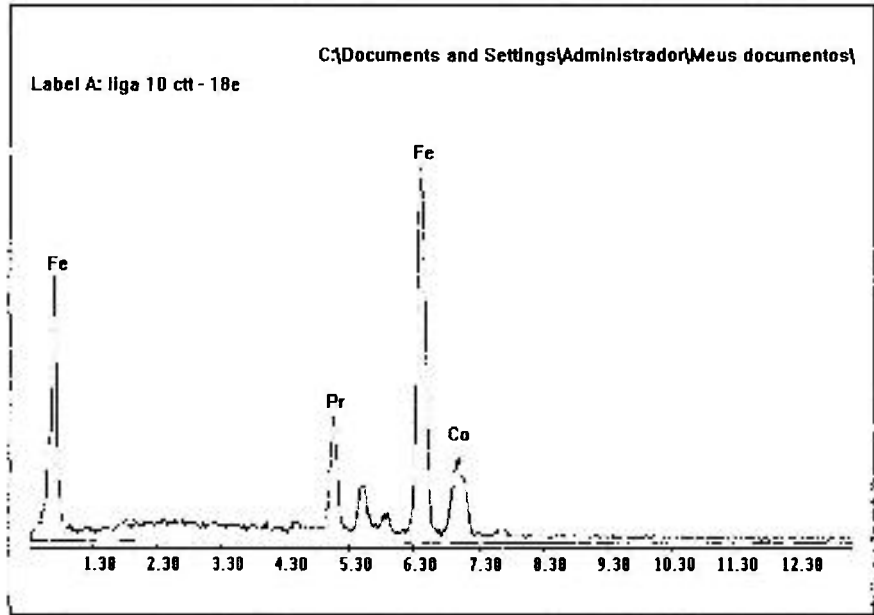


Figura 61: EDS efetuado na liga $Pr_{14}Fe_{63,9}Co_{16}B_6Nb_{0,1}$ com tratamento térmico.

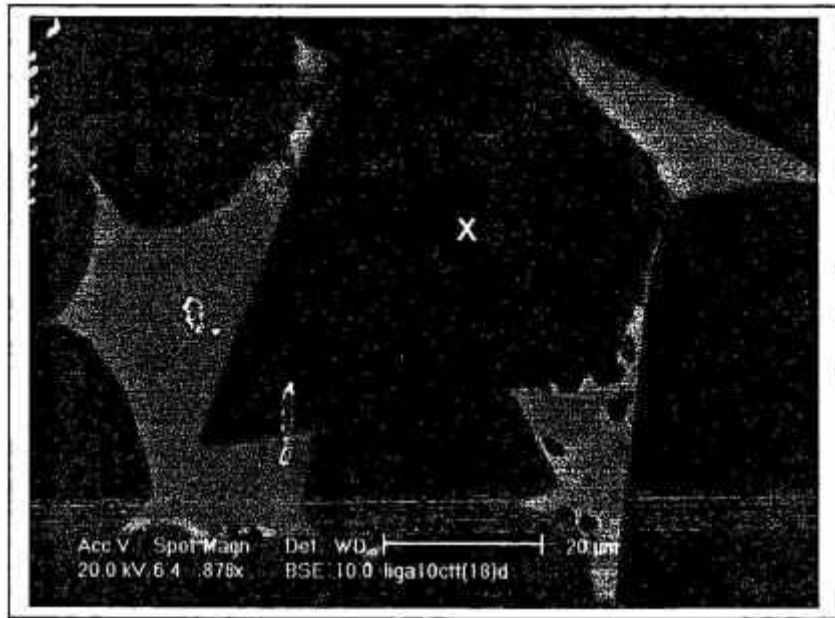


Figura 62: Região da amostra onde foi realizado a análise por energia dispersiva. Elétrons retroespalhados elétrons retroespalhados, ataque de nital 1%.

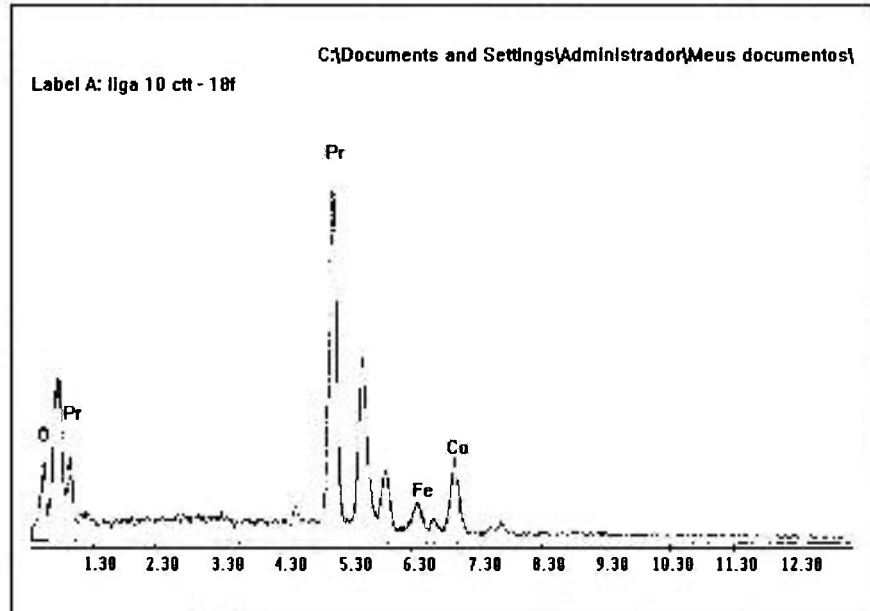


Figura 63: EDS efetuado na liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ com tratamento térmico, elétrons retroespalhados, ataque de nital 1%.



Figura 64: Região da amostra onde foi realizado a análise por energia dispersiva. Elétrons retroespalhados elétrons retroespalhados, ataque de nital 1%.

A Influência do Hidrogênio

Distribuição do diâmetro médio de partículas

Uma amostra do pó seco foi retirada para a determinação da distribuição do diâmetro médio de partículas pelo método CILAS. O pó seco apresentou distribuição de tamanho médio de partícula da ordem de 7,34 μm , figura 65.

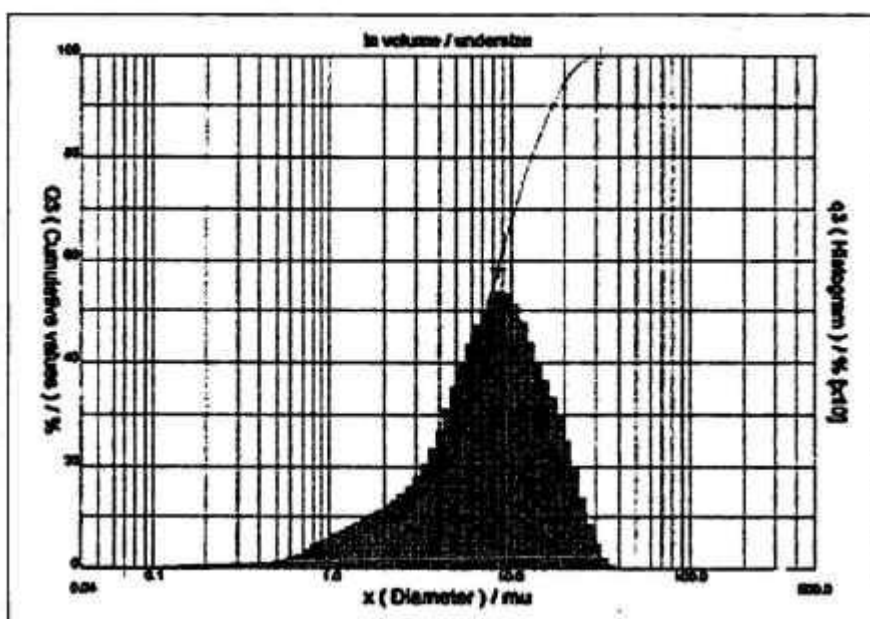


Figura 65. Distribuição do tamanho de partículas após 20 horas de moagem em moinho de bolas.

A análise por energia dispersiva da amostra do pó revelou a presença de oxigênio, devido à oxidação da amostra, figura 66. A oxidação das partículas parece estar muito mais associada à exposição das mesmas ao ar durante a manipulação do pó seco, do que a oxidação durante o processo de moagem devido a prováveis falhas no processamento, tais como falhas na selagem do moinho. A análise por energia dispersiva detectou também a presença de carbono. A presença de carbono pode ser justificada pela contaminação do pó durante o processo de moagem devido ao atrito das esferas de aço, endurecidas

com carbeto de tungstênio ou a possíveis reações entre alguns componentes da liga e o ciclohexano utilizado como meio de moagem. Efetuando-se os cálculos, conforme descrito no anexo I, para descontar a influência do filme de óxidos superficiais na determinação do tamanho médio da partícula chega-se um tamanho médio de partícula de 6,84 μm , tabela 17. Esse tamanho médio de partículas é muito maior que o recomendado na literatura (2-3 μm) de forma a se combinar os efeitos de escalada e nucleação das paredes de domínios nos ímãs sinterizados para melhorar a coercividade.

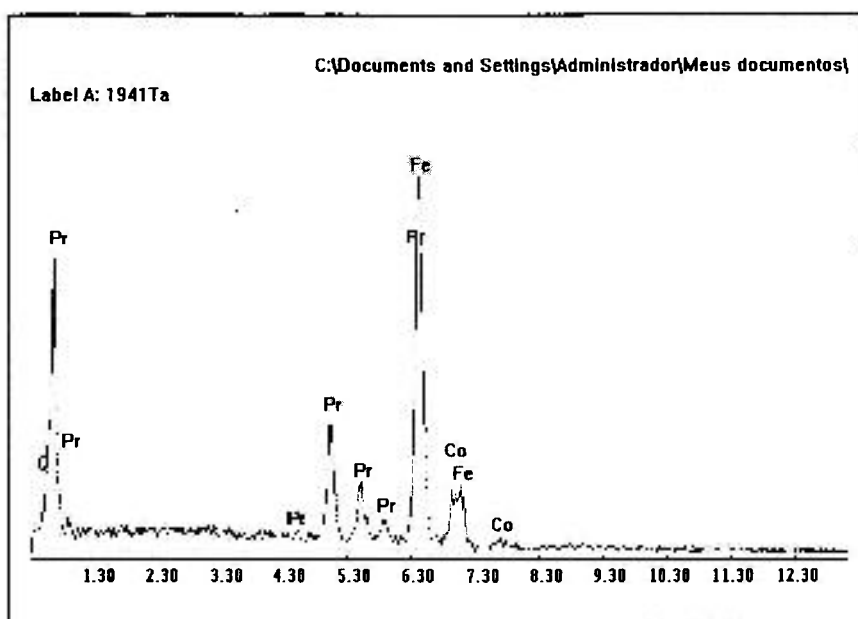


Figura 66: EDS efetuado no pó após 20 horas de moagem em moinho de bolas.

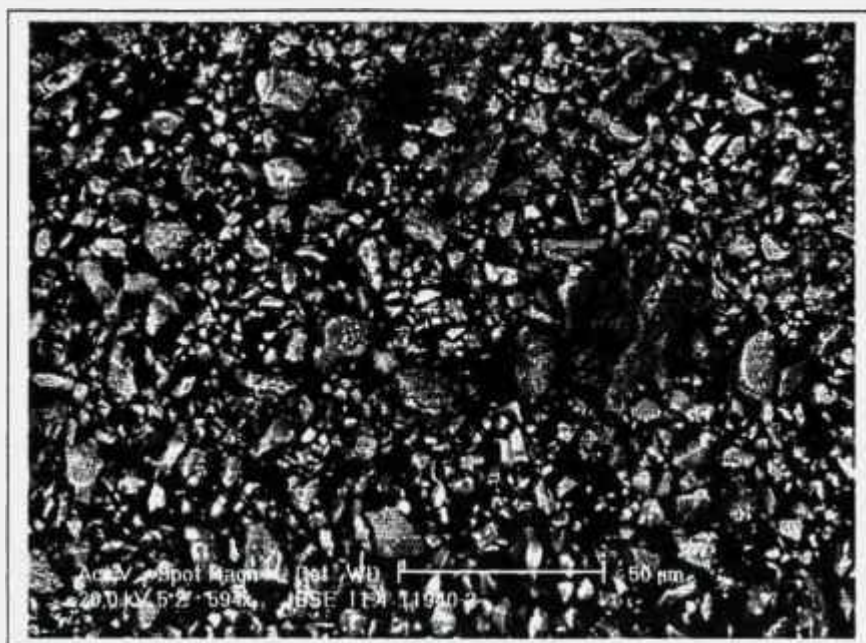


Figura 67: Região da amostra onde foi realizada a análise química por dispersão de energia. Elétrons retroespalhados.

Tabela 17: Tamanho médio de partícula obtido através do ensaio CILAS (Erro $\pm 2\%$).

Tamanho médio de partícula com o pó oxidado (μm)	Teor de oxigênio determinado por EDS (w%)	Espessura do filme de óxidos (μm)	Tamanho médio de partícula após cálculo (μm)
7,34	18,07	0,25	6,84

A partir do diâmetro médio das partículas e da densidade, que para essa liga foi igual a $7,40 \text{ g/cm}^3$, tabela 16, pode-se calcular a área superficial do pó utilizando-se a formula:

$$\text{ESD} = 6 / S_p$$

onde:

ESD = diâmetro esférico equivalente em μm

S = área específica em m^2/g e,

ρ = densidade do material em g/cm^3 .

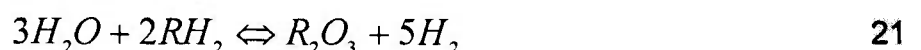
Através desse procedimento chega-se a um pó com uma área superficial de $11,85 \text{ m}^2/\text{g}$ que é suficientemente ativo para se obter corpos sinterizados com baixa porosidade e densidade teórica a verde elevada ⁽¹⁶⁸⁾.

O uso do hidrogênio na produção de ímãs permanentes a base de terras raras afeta a anisotropia magneto cristalina da fase magneticamente dura. Os corpos verdes obtidos pelo processo HD exibem reduzida coercividade quando comparados com corpos verdes obtidos pelo processo convencional.

A estabilidade que esses pós apresentam quando expostos ao ar é dependente da proporção da fase rica em terras raras contida nos contornos de grão da liga ⁽¹⁶⁹⁾. Os pós hidretados são extremamente instáveis quando expostos ao ar devido à rápida hidratação da fase RH_3 a R(OH)_3 , segundo as reações abaixo.



Apesar dos efeitos deletérios produzidos pelo hidrogênio na coercividade e na resistência a corrosão dos ímãs obtidos pelo processo HD, a fase hidratada R(OH)_3 se decompõe entre $200\text{-}300^\circ \text{C}$ formando H_2O e R_2O_3 . Essa água, formada pela decomposição da fase R(OH)_3 , reage com a fase RH_2 para formar hidrogênio e R_2O_3 , segundo as reações abaixo ⁽¹⁷⁰⁾.



Os óxidos, de modo geral impedirem a formação de fase líquida durante o processo de sinterização, nas ligas de terras raras dopadas com oxigênio, os grãos apresentam-se mais refinados que nas ligas de terras raras não dopadas com oxigênio ⁽¹⁷¹⁾ e as fases intergranulares apresentam-se confinadas em junções triplas de grãos. Os contornos de grãos apresentaram uma superfície lisa sem defeitos aparentes melhorando a coercividade desses ímãs. A dopagem dessas ligas com oxigênio também reduziu a quantidade de fase de Laves nos contornos de grãos, contribuindo com um incremento na coercividade das ligas que receberam adições de cobalto ⁽¹⁷²⁾.

Estudos efetuados em ligas de PrFeB, utilizando espectrometria Mössbauer concluíram que a remoção controlada do hidrogênio introduzido durante o processo HD restaura a perda de coercividade dos ímãs produzidos por esse processo ⁽¹⁷³⁾.

A microscopia eletrônica de varredura, figura 45 mostra um ímã sem contornos de grãos definidos, devido ao fenômeno de sinterização incipiente, e com ausência de fase rica em terras raras envolvendo os grãos.

O fenômeno de sinterização incipiente é decorrente do alto ângulo diedral, característico dessas ligas, que impede o completo molhamento dos grãos pela fase líquida, na temperatura utilizada para sinterização.

Temperaturas mais elevadas podem favorecer a evaporação do praseodímio, durante a sinterização em alto vácuo (10^{-5} mbar), que funde a temperaturas entre 676° e 953° C, tabela 18, não melhorando o molhamento e o isolamento dos grãos. A elevação da temperatura de sinterização pode provocar alterações na forma e na composição das fases do ímã sinterizado.

Tabela 18: Temperatura de fusão de alguns componentes da liga

Metal / Fase	Ponto de fusão (°C)
Boro (puro)	2076
Ferro (puro)	1538
Pr ₂ Fe ₁₄ B	1145
Pr rico (fase rica)	676
Praseodímio (puro)	935

A análise do tamanho de partícula, a análise química por dispersão de energia, a área superficial específica e a espessura da camada de óxidos hidratada mostram que o teor de hidrogênio, introduzido durante o processo de decrepitação (HD), não teve influência no fenômeno de sinterização incipiente.

Objetivando solucionar a questão de perda de propriedades magnéticas, optou-se por adicionar um aditivo de sinterização isento de ferro livre, formador de fase líquida a temperaturas mais baixas que a temperatura de sinterização utilizada. Na ausência de Pr puro optou-se por adicionar às ligas utilizadas nesse estudo uma liga contendo 20,5 at. % de Pr ($\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{bal}\text{B}_5\text{Cu}_2$). Para se chegar ao percentual em massa do aditivo de sinterização para promover a formação de fase líquida necessária para restaurar as propriedades magnéticas dos ímãs sinterizados foram efetuadas adições de 5 em 5 % em massa do aditivo de sinterização até se restaurar as propriedades magnéticas dos ímãs sinterizados. Após os testes verificou-se que seria necessário adicionar 16% em massa do aditivo de sinterização para produzir a quantidade necessária de fase líquida para se obter um produto sinterizado com as propriedades magnéticas esperadas para esse tipo de material. Dessa forma, a composição do ímã sinterizado é mais rica em praseodímio (~ 15 % at.) e contém pequena quantidade de cobre (~ 0,3 % at.).

O aditivo de sinterização foi misturado às ligas, tratadas termicamente, sem nenhum tratamento térmico. A mistura foi então decrepitada pela ação do hidrogênio, moída e sinterizada.

A Influência do Cobalto

A tabela 19 apresenta as propriedades magnéticas e o comportamento quanto a resistência à corrosão, determinado pelo método ASTM B-117, dos ímãs da série cobalto obtidos a partir da mistura de ligas.

Tabela 19. Propriedades magnéticas dos ímãs da série cobalto (erro: $\pm 2\%$) após a adição do aditivo de sinterização.

Liga	B_r (mT)	iH_c (kA/m)	bH_c (kA/m)	$(BH)_{m\acute{a}x}$ (kJ/m ³)	FQ (razão)	Aumento de massa (g/cm ²)
$Pr_{16}Fe_{78}B_8$	1140	1289	867	249	0,87	0,69
$Pr_{14}Fe_{80}B_6$	1230	1050	851	286	0,78	0,17
$Pr_{14}Fe_{79,9}B_6Nb_{0,1}$	1170	1249	836	255	0,68	0,21
$Pr_{14}Fe_{71,9}Co_4B_6Nb_{0,1}$	1240	1393	955	286	0,68	0,17
$Pr_{14}Fe_{75,9}Co_8B_6Nb_{0,1}$	1160	1114	851	259	0,81	0,10
$Pr_{14}Fe_{69,9}Co_{10}B_6Nb_{0,1}$	1200	1170	915	277	0,90	0,15
$Pr_{14}Fe_{67,9}Co_{12}B_6Nb_{0,1}$	1190	971	928	263	0,87	0,08
$Pr_{14}Fe_{63,9}Co_{16}B_6Nb_{0,1}$	1250	637	549	276	0,75	0,05

As figuras 68 a 71 mostram o comportamento das diversas propriedades em função do teor de cobalto na liga.

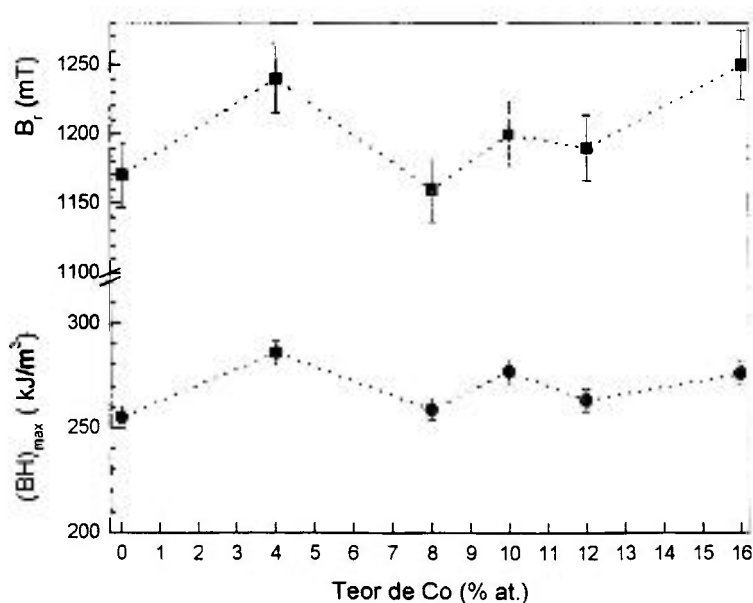


Figura 68: Remanência e máximo produto de energia em função do teor de cobalto

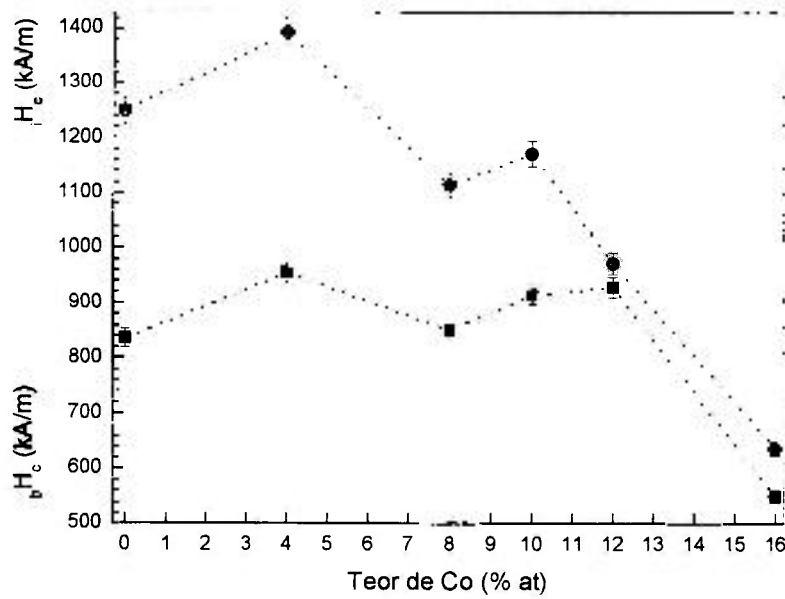


Figura 69: Coercividade e indutividade intrínseca em função do teor de cobalto.

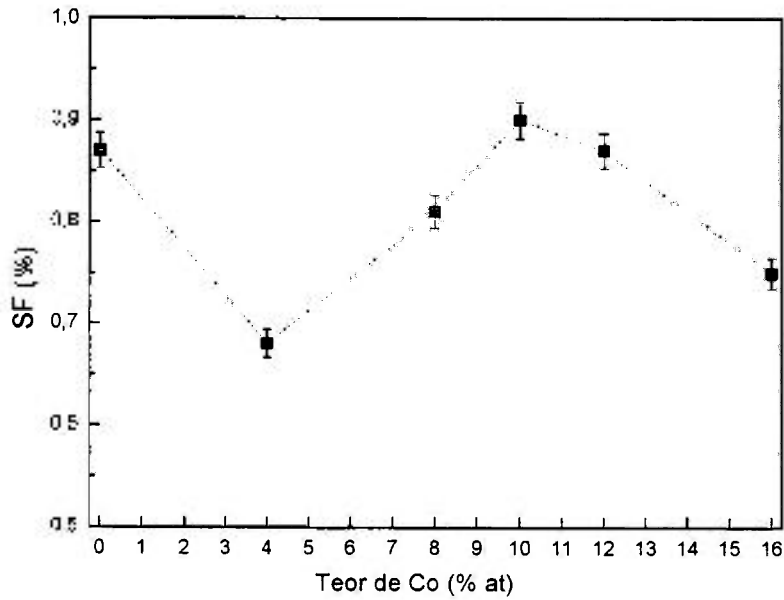


Figura 70: Fator de quadratura em função do teor de cobalto.

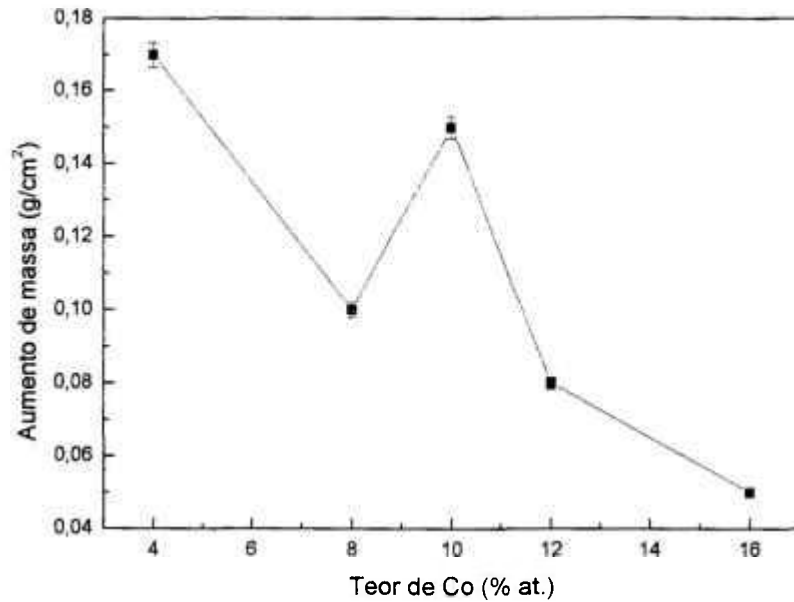


Figura 71: Aumento de massa em função do teor de cobalto.

A figura 72 mostra as curvas de desmagnetização no segundo quadrante da liga utilizada como padrão e das ligas de utilizadas como referência. A curva de desmagnetização, no segundo quadrante, da liga contendo 4 at. % de cobalto apresenta um cotovelo ("kink") no seu comportamento, como pode ser observado na figura 73. Esse cotovelo desaparece com o aumento do teor de cobalto até um determinado limite e segundo a literatura está relacionada com a formação de precipitados finos de $\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ e $\text{Pr}(\text{FeCo})_2$ no contorno de grão^(174, 175, 176 e 177).

A tabela 20 mostra a composição química, determinada por EDS, das fases observadas na série cobalto.

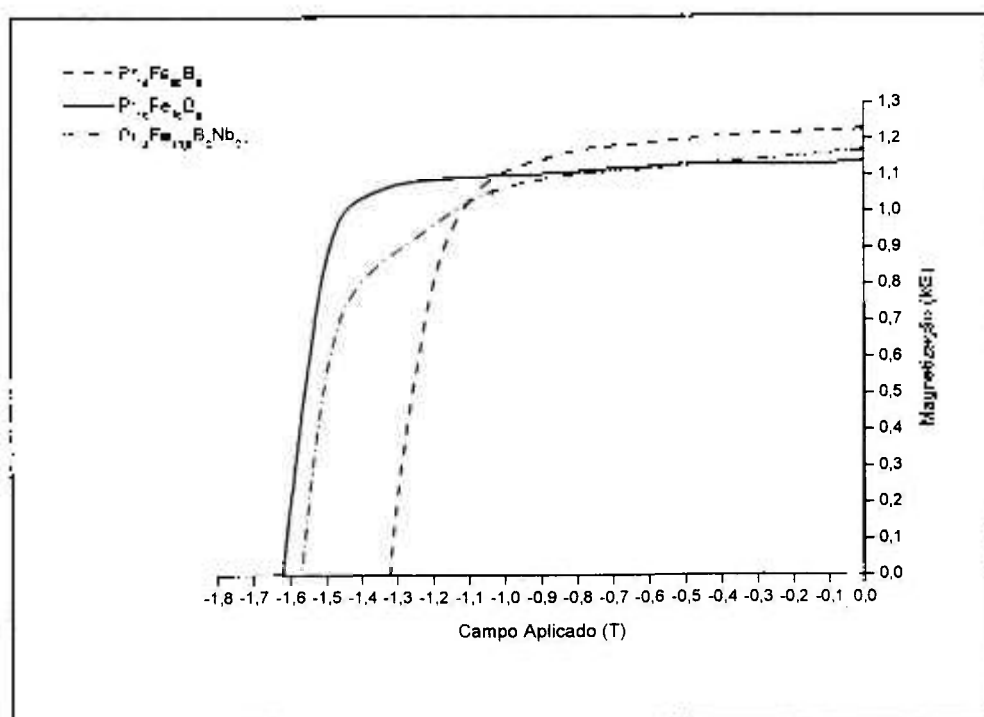


Figura 72: Curva de desmagnetização das ligas utilizadas como referencia.

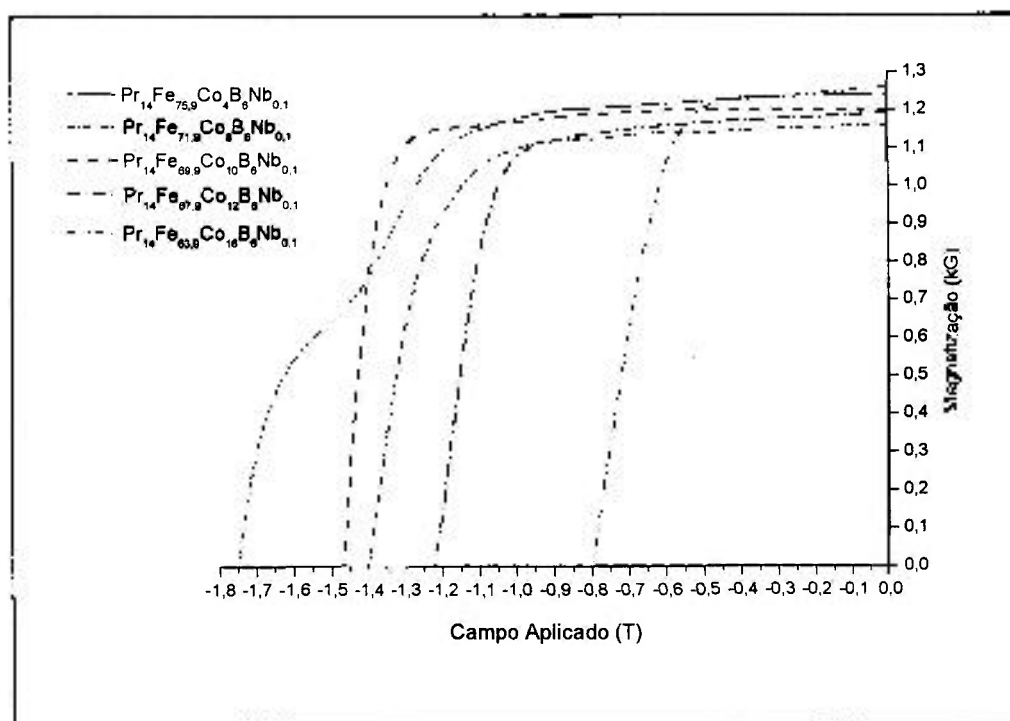


Figura 73: Curva de desmagnetização das ligas da série cobalto.

Tabela 20. Composição química das fases observadas nos ímãs sinterizados da série cobalto determinada por EDS (media de três medições. Erro de $\pm 5\%$. Boro não pode ser determinado por EDS).

Liga	Fase	Pr (at%)	Fe (at%)	Co (at%)
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B} (\phi)$	13,4	72,0	14,6
	Pr-rico (n)	85,3	14,7	-
	$\text{Pr}(\text{FeCo})$	57,0	37,0	6,0
	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B} (\phi)$	13,5	76,6	9,9
	Pr-rico (n)	87,8	12,2	-
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	$\text{Pr}_3(\text{FeCo}) (\text{W})$	74,8	21,4	3,8
	$\text{Pr}(\text{FeCo})$	59,4	35,4	5,2
	$\text{Pr}_{1+\alpha}(\text{FeCo})_4\text{B}_4(\eta)$	27,2	60,3	12,5
	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B} (\phi)$	14,2	76,4	9,4
	Pr-rico (n)	85,3	14,7	-
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{Co}_{10}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	$\text{Pr}_3(\text{FeCo}) (\text{W})$	81,8	15,5	2,7
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2 (\text{G})$	66,3	12,0	21,7
	$\text{Pr}(\text{FeCo})$	51,8	42,3	5,9
	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B} (\phi)$	14,4	77,9	7,7
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{Co}_8\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	Pr-rico (n)	82,8	15,0	2,2
	$\text{Pr}(\text{FeCo})$	52,8	33,2	14,0
	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B} (\phi)$	13,5	82,6	3,9
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	Pr-rico (n)	84,1	15,9	-
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo}) (\text{W})$	69,9	28,9	1,2
	$\text{Pr}(\text{FeCo})$	55,1	43,0	1,9
	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B} (\phi)$	13,8	86,2	-
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	Pr-rico (n)	81,6	18,4	-
	PrFe	50,3	49,7	-
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B} (\phi)$	13,6	86,4	-
	Pr_3Fe	69,2	30,8	-
	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B} (\phi)$	13,6	86,4	-
$\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$	Pr_3Fe	75,2	24,8	-
	$\text{Pr}_{1+\beta}\text{Fe}_4\text{B}_4(\eta)$	21,4	78,6	-

As figuras 74 a 89 mostram a microestrutura das fases observadas e os resultados da análise química realizada por EDS nos ímãs obtidos com a adição do aditivo de sinterização.

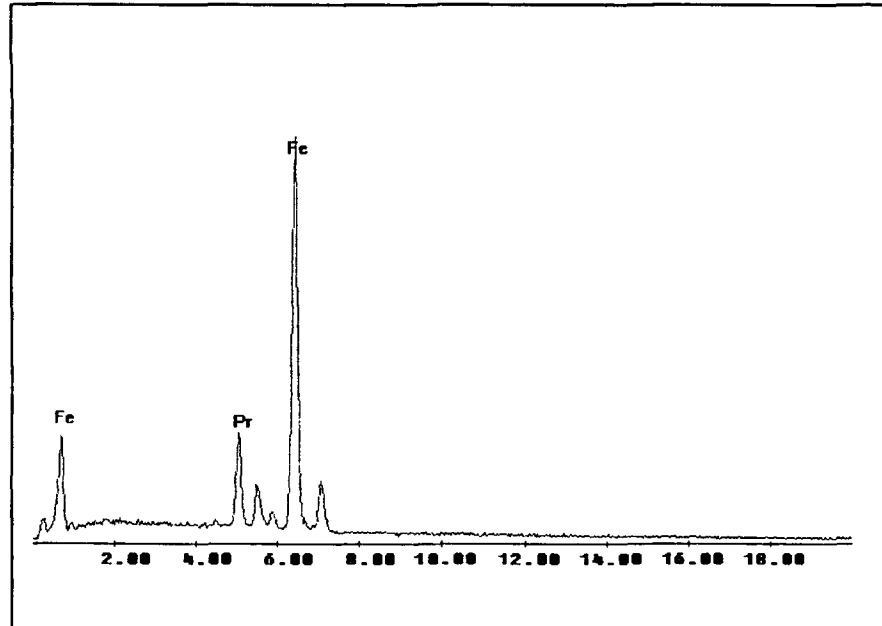


Figura 74: EDS efetuado no ímã preparado a partir da liga $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ com tratamento térmico, com adição de aditivo de sinterização, sinterizado a 1030°C .

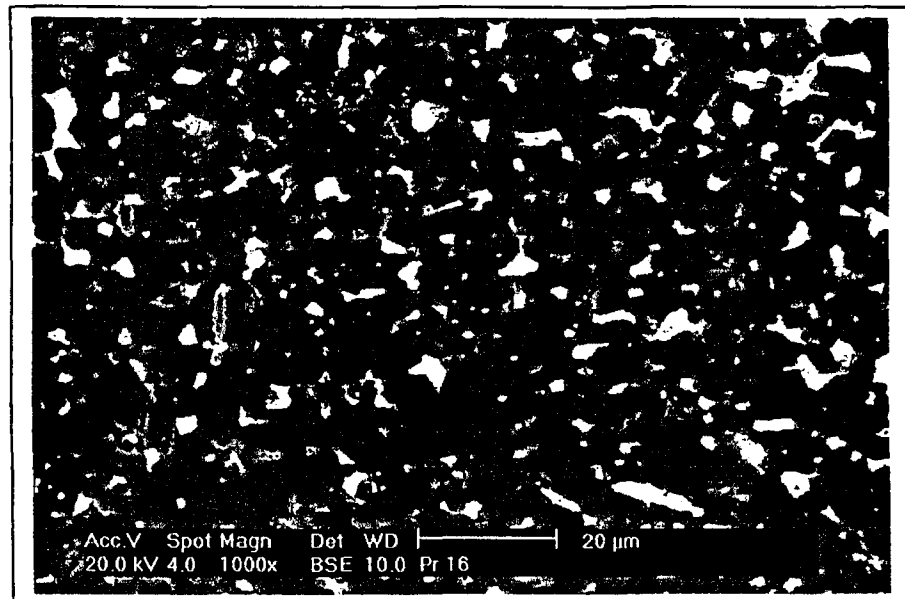


Figura 75: Região onde foi realizada a análise por energia dispersa, elétrons retroespalhados, ataque de nital 1%.

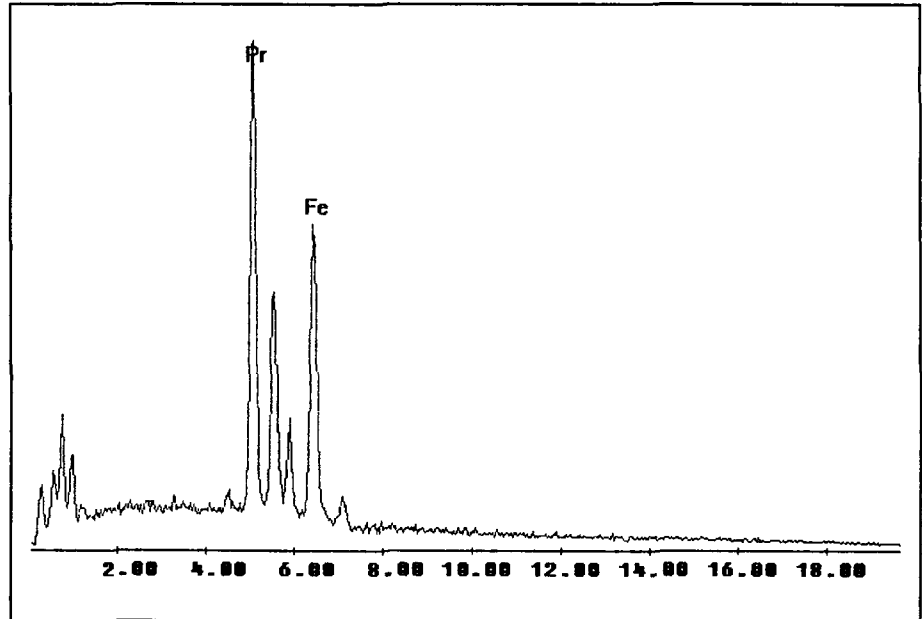


Figura 76: EDS efetuado no ímã preparado a partir da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ com tratamento térmico, com aditivo de sinterização, sinterizado a 1030°C .

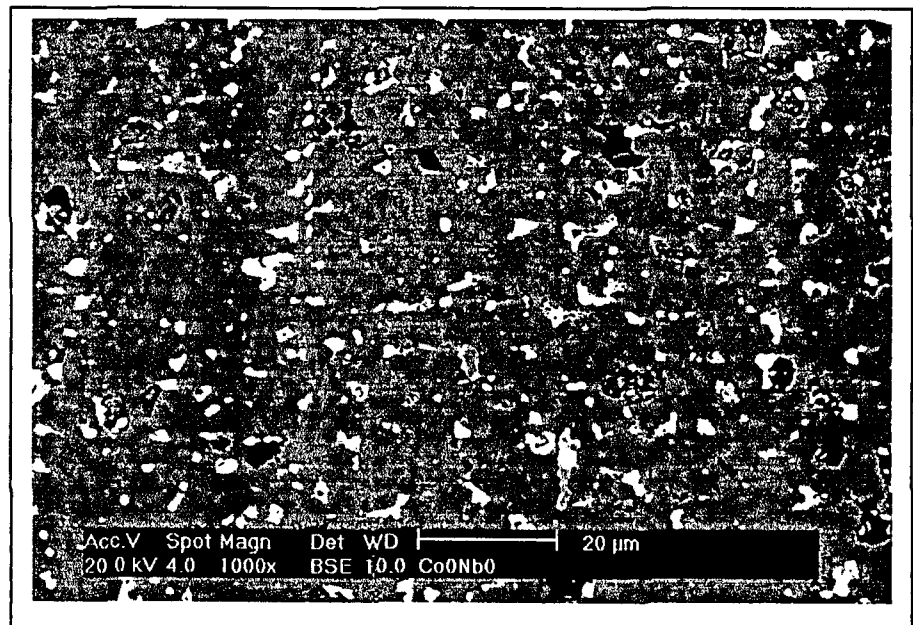


Figura 77: Região onde foi realizada a análise por energia dispersa, elétrons retroespalhados, ataque de nital 1%.

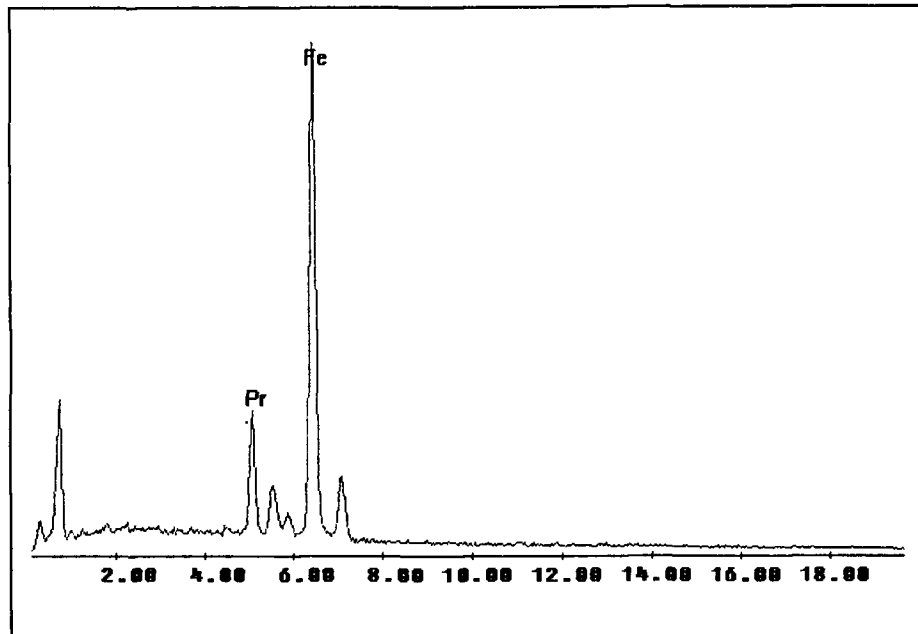


Figura 78: EDS efetuado no ímã preparado a partir da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ com tratamento térmico, com aditivo de sinterização, sinterizado a 1030°C .

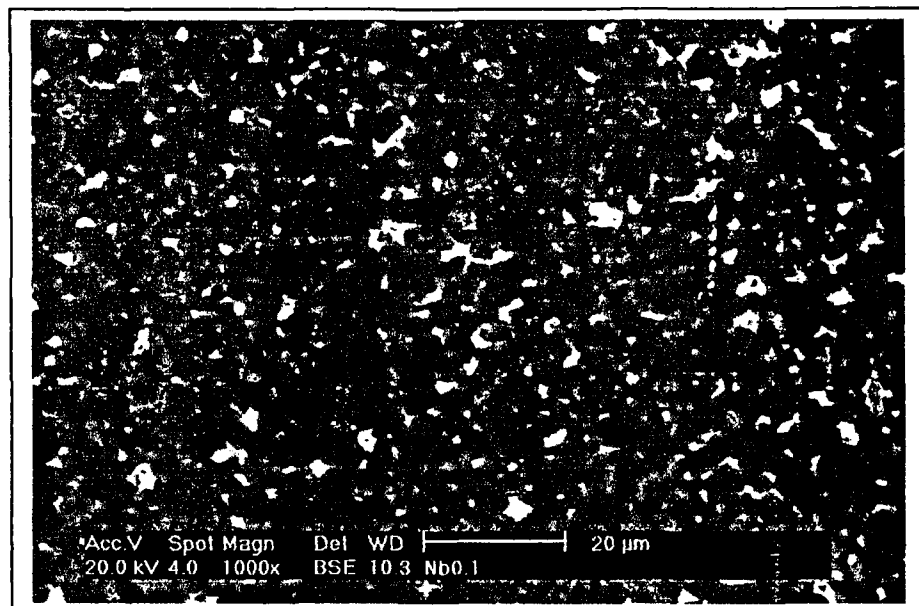


Figura 79: Região onde foi realizada a análise por energia dispersa, elétrons retroespalhados, ataque de nital 1%.

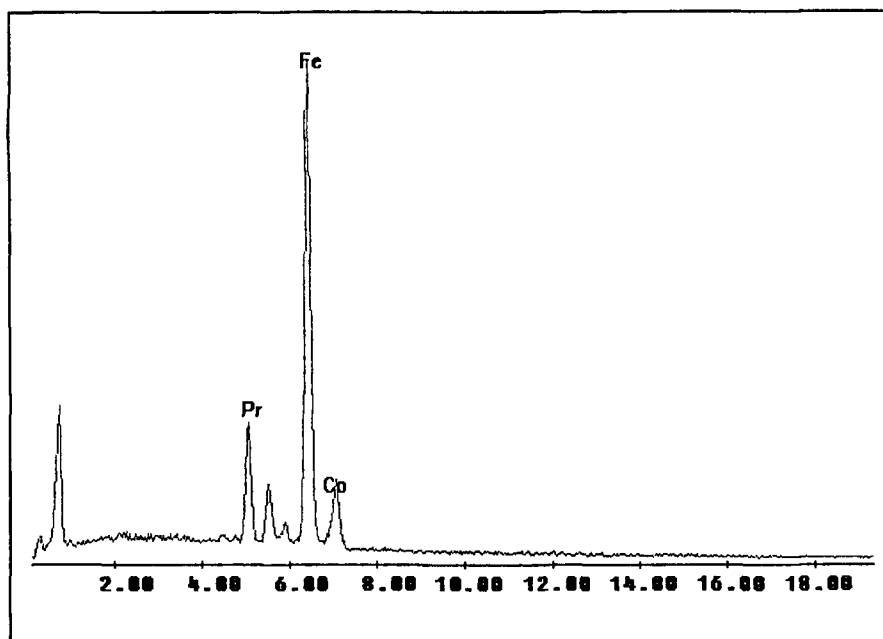


Figura 80: EDS efetuado no ímã preparado a partir da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ com tratamento térmico, com aditivo de sinterização, sinterizado a 1030°C

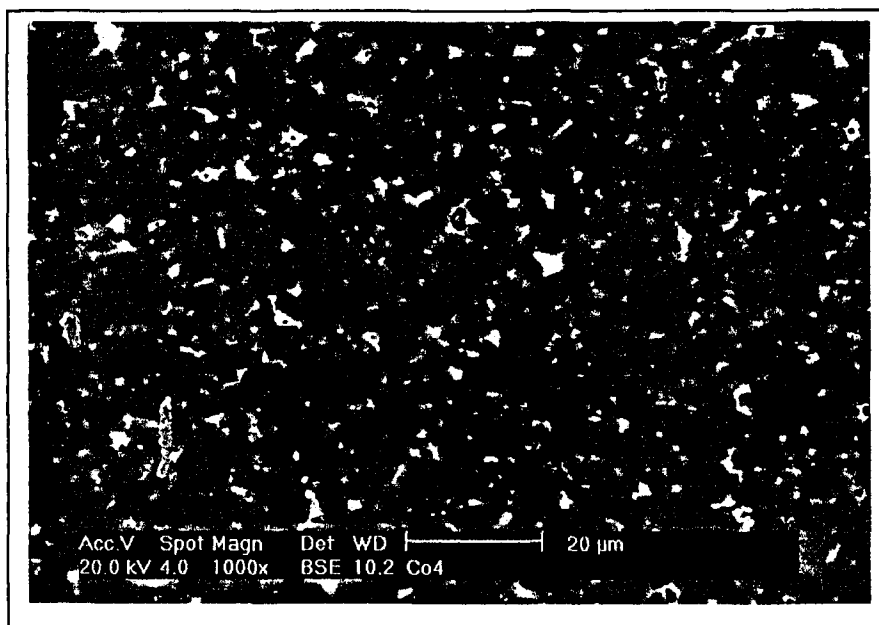


Figura 81: Região onde foi realizada a análise por energia dispersa, elétrons retroespalhados, ataque de nital 1%.

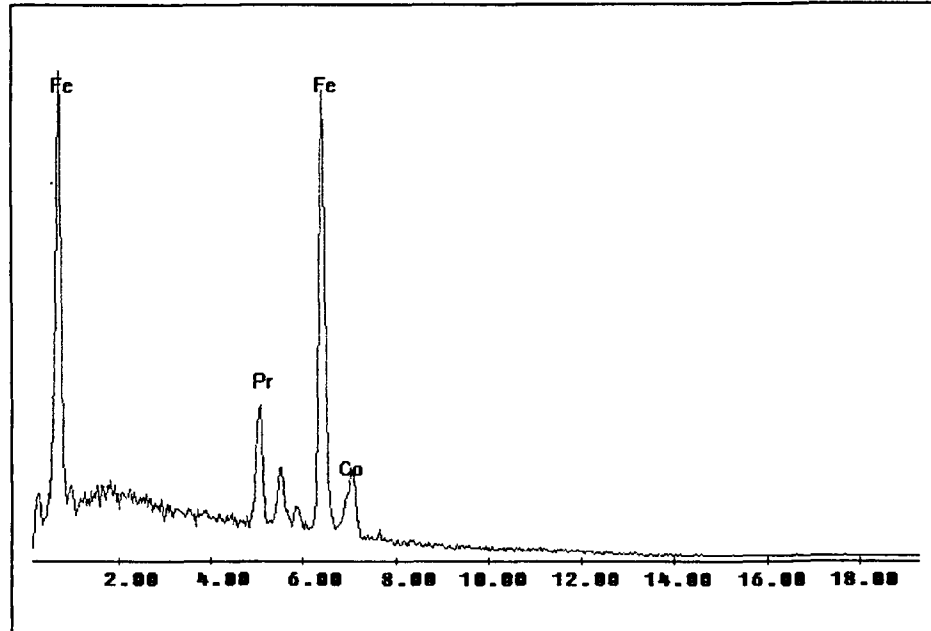


Figura 82: EDS efetuado no ímã preparado a partir da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,90}\text{Co}_8\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}$ com tratamento térmico, com aditivo de sinterização, sinterizado a 1030°C .

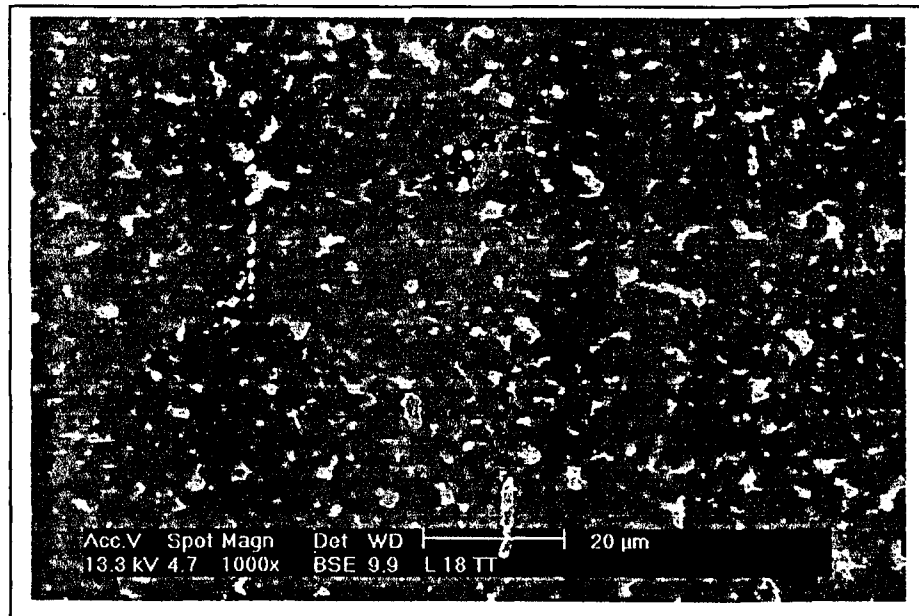


Figura 83: Região onde foi realizada a análise por energia dispersa, elétrons retroespalhados, ataque de nital 1%.

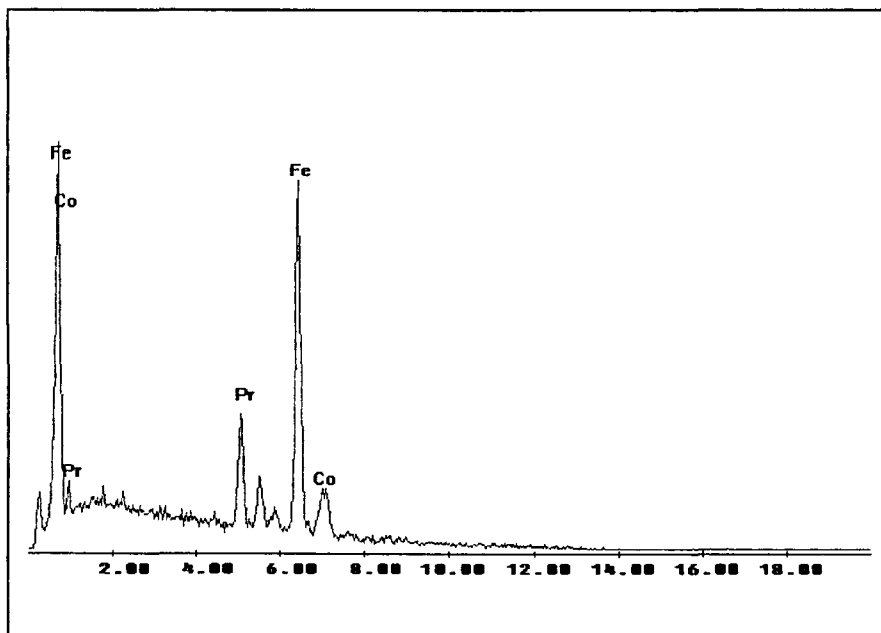


Figura 84: EDS efetuado no ímã preparado a partir da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{Co}_{10}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ com tratamento térmico, com aditivo de sinterização, sinterizado a 1030°C .

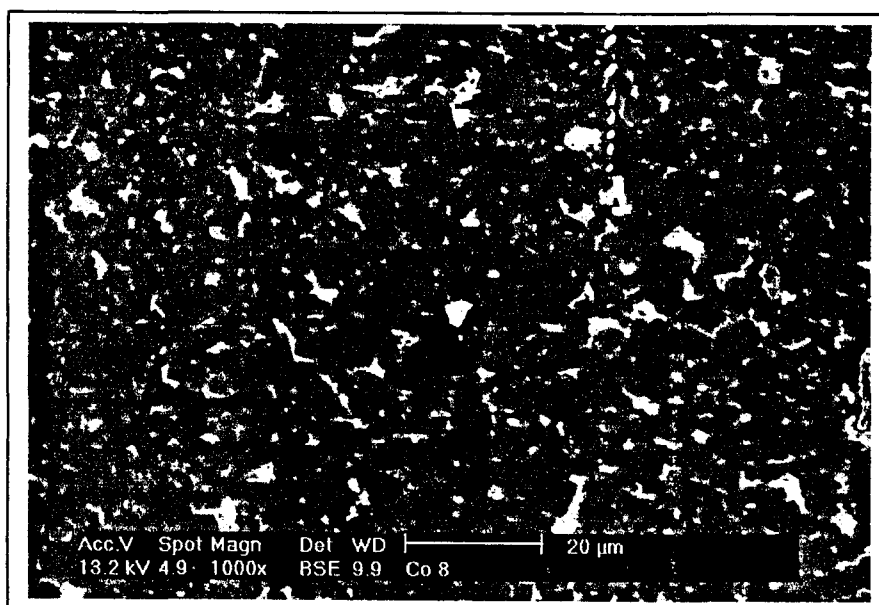


Figura 85: Região onde foi realizada a análise por energia dispersa, elétrons retroespalhados, ataque de nital 1%.

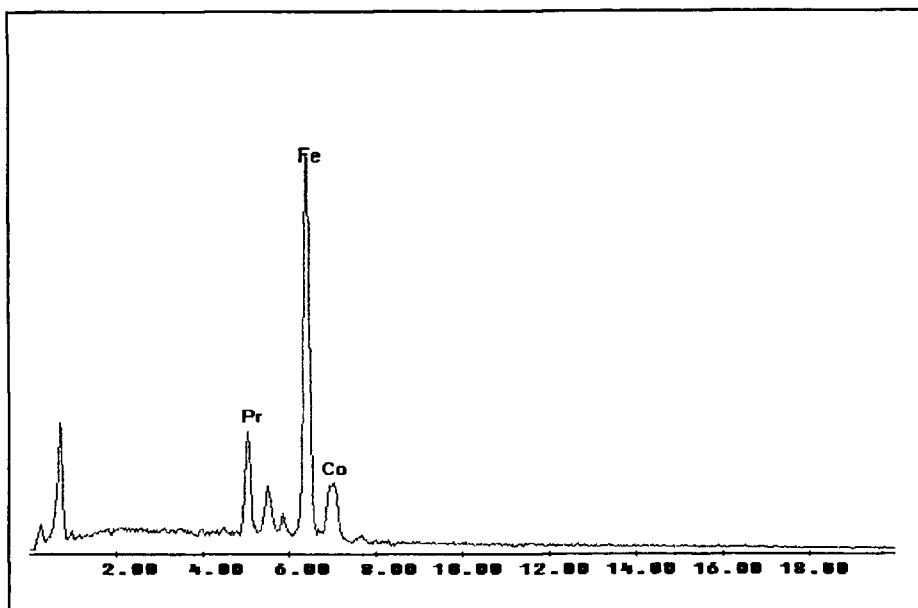


Figura 86: EDS efetuado no ímã preparado a partir da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ com tratamento térmico, com aditivo de sinterização, sinterizado a 1030°C .

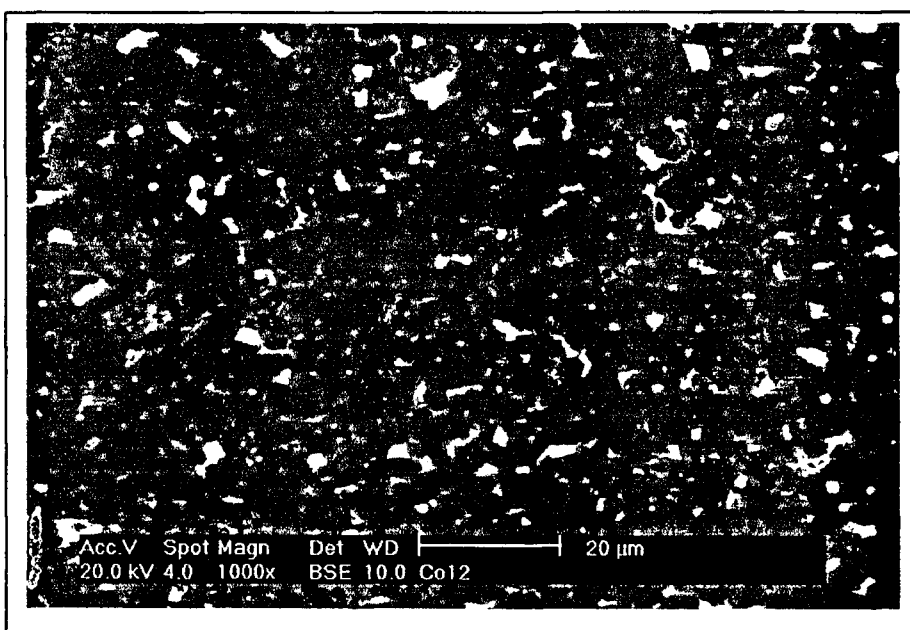


Figura 87: Região onde foi realizada a análise por energia dispersa, elétrons retroespalhados, ataque de nital 1%.

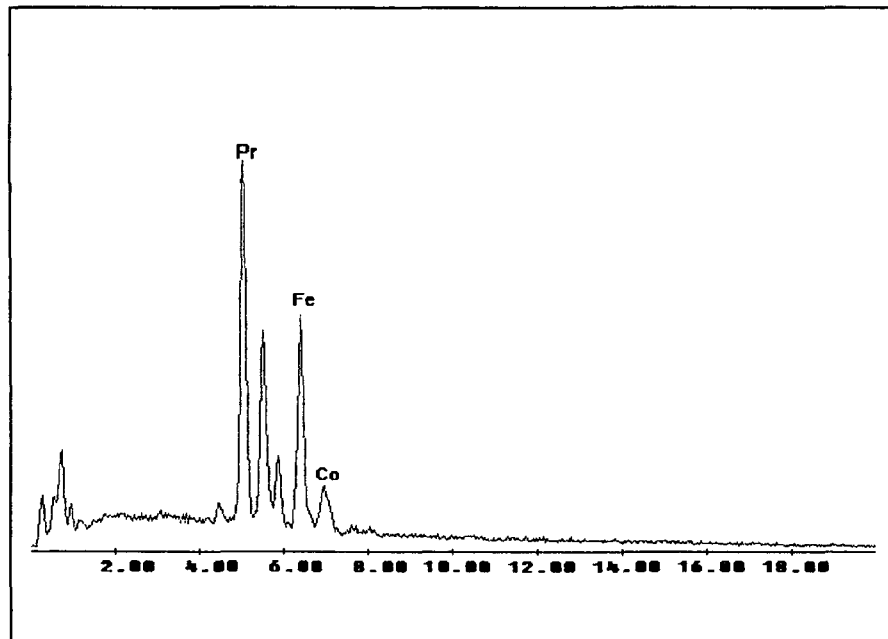


Figura 88: EDS efetuado no ímã preparado a partir da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,90}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ com tratamento térmico, sinterizado a 1030°C ., elétrons retroespalhados, com ataque.

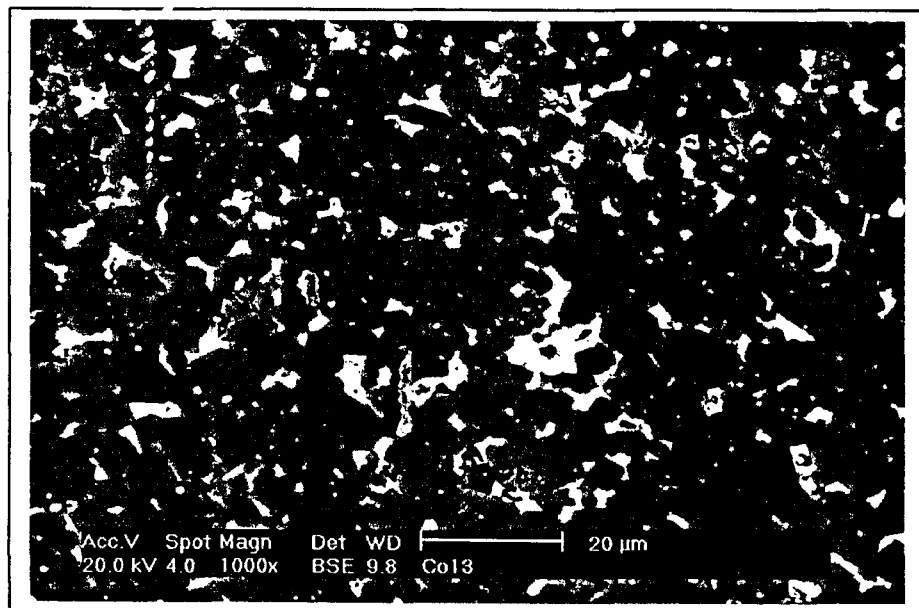


Figura 89: Região onde foi realizada a análise por energia dispersa, elétrons retroespalhados, ataque de nital 1%.

A adição de 16 % em peso de uma liga contendo alto teor de Pr, $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{72,5}\text{B}_5\text{Cu}_2$, aumenta o teor de praseodímio na liga. Todos os ímãs preparados com esse aditivo de sinterização apresentaram boas propriedades magnéticas. As melhores propriedades magnéticas foram observadas para a liga contendo 4 at. % de Co, porém à custa de um baixo fator de quadratura.

A liga contendo 10 at. % de Co apresentou propriedades magnéticas ligeiramente inferiores às apresentadas pela liga contendo 4 at. % de Co, porém, foi a que apresentou o melhor fator de quadratura, a maior densidade do corpo sinterizado, tabela 19, e a menor taxa de corrosão.

A liga contendo 4 at. % de Co e 0.1 at. de Nb apresentou pronunciado cotovelo ("kink"). Esse fato está relacionado à formação de precipitados finos de Pr_3FeCo e $\text{Pr}(\text{FeCo})_2$, nos contornos de grãos da fase rica em Pr. Com o aumento do teor de Co nas ligas o cotovelo ("kink") desaparece e ocorre uma redução na coercividade. Importante ressaltar que, o aumento do teor de cobalto em determinadas aplicações pode ser interessante por aumentar a temperatura de Curie, em aproximadamente 11°C por at. % de cobalto adicionado, apesar da perda em coercividade.

O desaparecimento do cotovelo ("kink") nas curvas de desmagnetização no segundo quadrante pode ser atribuído à dissolução das fases Pr_3FeCo e $\text{Pr}(\text{FeCo})_2$ na fase matriz com conseqüente formação de outras fases.

A Influência do boro

A tabela 21 apresenta os resultados das propriedades magnéticas e do comportamento quanto à resistência à corrosão dos ímãs da série boro, obtidos a partir da mistura de ligas.

Tabela 21. Propriedades magnéticas dos ímãs da série boro (erro: $\pm 2\%$) após a adição do aditivo de sinterização.

Liga	B_r (mT)	iH_c (kA/m)	bH_c (kA/m)	$(BH)_{m\acute{a}x}$ (kJ/m ³)	FQ (Razão)	Aumento de massa (g/cm ²)
$Pr_{14}Fe_{79,9}B_6Nb_{0,1}$	1170	1249	836	255	0,68	0,21
$Pr_{14}Fe_{65,9}Co_{16}B_4Nb_{0,1}$	1000	676	501	105	0,24	0,07
$Pr_{14}Fe_{64,9}Co_{16}B_5Nb_{0,1}$	1200	684	589	249	0,70	0,09
$Pr_{14}Fe_{63,9}Co_{16}B_6Nb_{0,1}$	1250	637	549	276	0,75	0,05
$Pr_{14}Fe_{62,9}Co_{16}B_7Nb_{0,1}$	1240	700	637	257	0,73	0,10
$Pr_{14}Fe_{61,9}Co_{16}B_8Nb_{0,1}$	1090	987	700	210	0,61	0,11

As figuras 90 a 93, mostram o comportamento das diversas propriedades em função do teor de boro na liga.

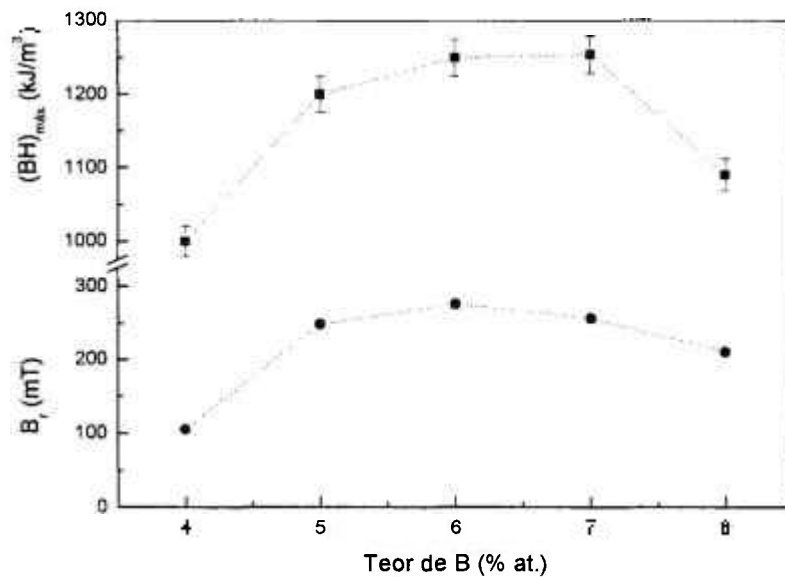


Figura 90: Remanência e máximo produto de energia em função do teor de boro.

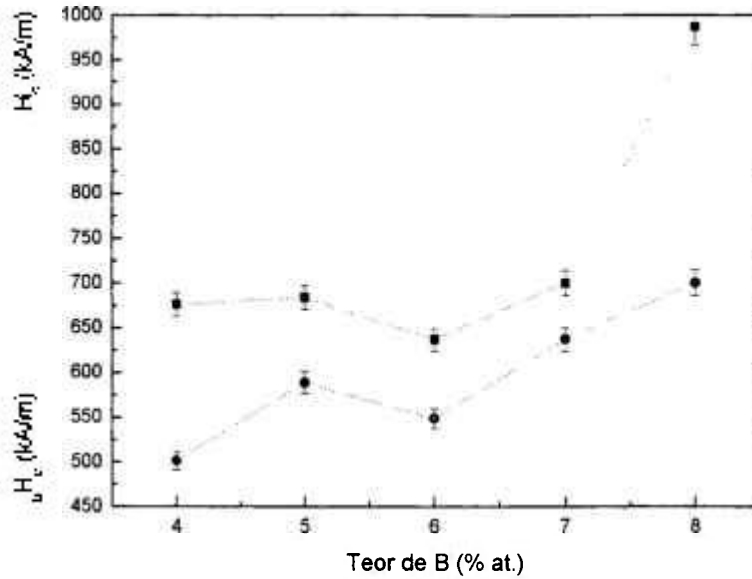


Figura 91: Coercividade e indutividade intrínseca em função do teor de boro.

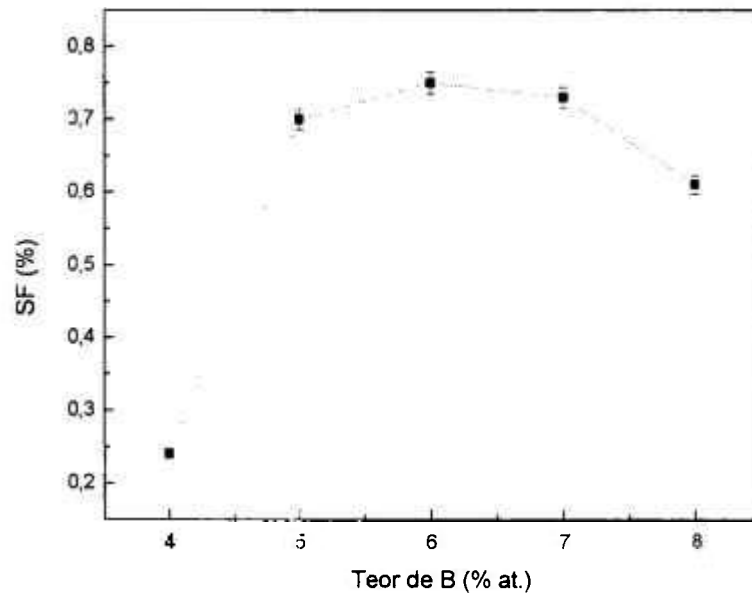


Figura 92: Fator de quadratura em função do teor de boro.

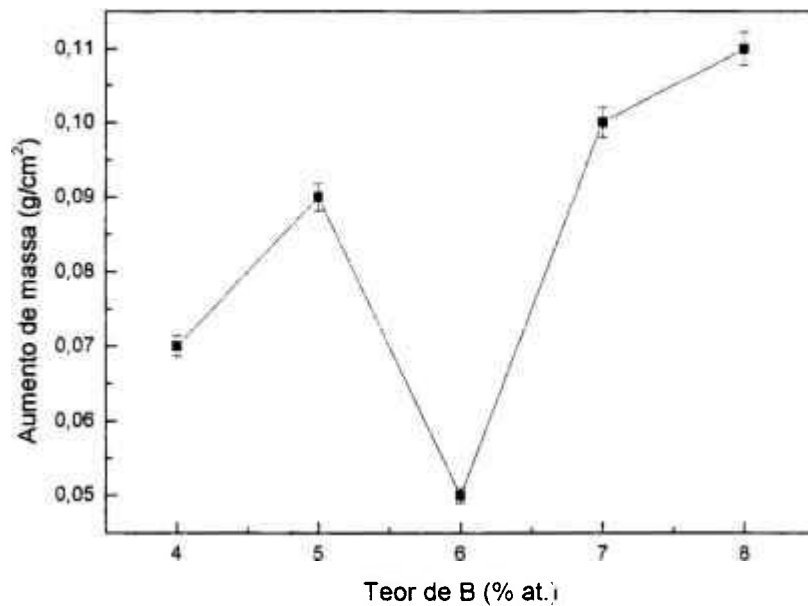


Figura 93: Aumento de massa em função do teor de boro.

As figuras 94 e 95 mostram a microestrutura das fases observadas por microscopia eletrônica de varredura nas ligas da série boro, sinterizadas com aditivo de sinterização.

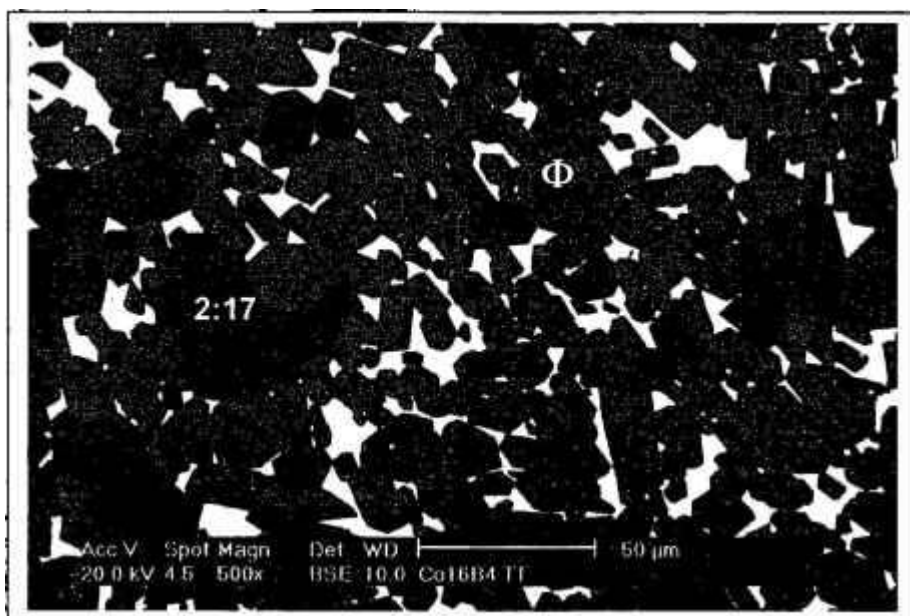


Figura 94: Microscopia eletrônica de varredura do ímã obtido a partir da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_4\text{Nb}_{0,1}$, após tratamento térmico, sinterizado a 1.030°C ., com aditivo de sinterização. Elétrons retroespalhados, ataque de nital 1 %, 500X.

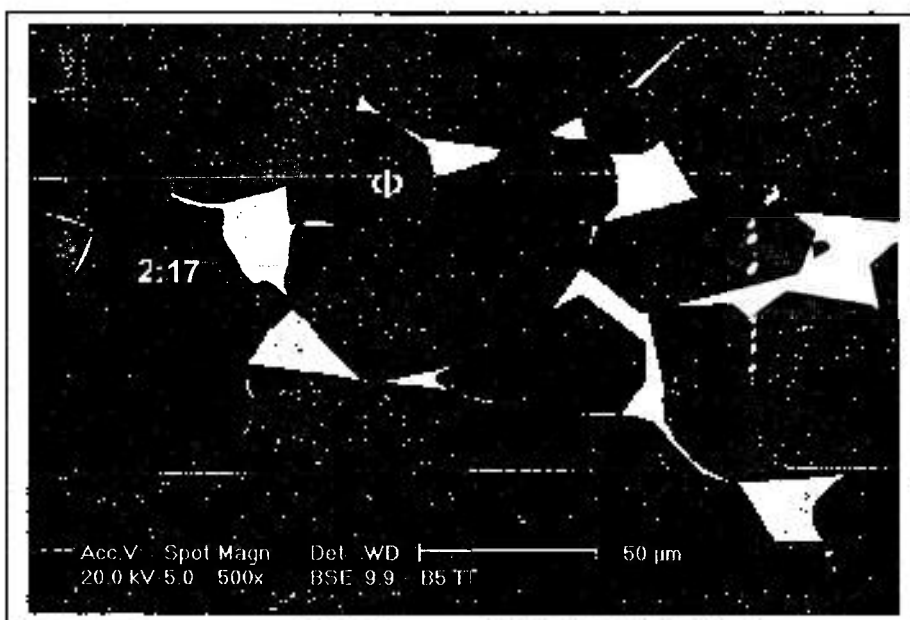


Figura 95: Microscopia eletrônica de varredura do ímã obtido a partir da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64,9}\text{Co}_{16}\text{B}_5\text{Nb}_{0,1}$, após tratamento térmico, sinterizado a 1.030°C ., com aditivo de sinterização. Elétrons retroespalhados, ataque de nital 1 %, 500X.

A análise das propriedades magnéticas das ligas da série boro mostra que, de modo geral ocorre um aumento das propriedades magnéticas com aumento do

teor de boro até o limite de 7 at. % de boro. As micrografias mostram a presença da fase magneticamente macia, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$. Essa fase é deletéria as propriedades magnéticas. Essa fase desaparece com o aumento do teor de boro nas ligas. As micrografias mostraram também que o aumento do teor de boro provoca um aumento no tamanho de grão da fase magneticamente dura, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. O aumento do tamanho de grão da fase magneticamente dura também contribui para a redução das propriedades magnéticas. O surgimento da fase η , $\text{Pr}_{1+x}(\text{FeCo})_4\text{B}_4$, nas ligas com teor de cobalto igual a 16 at. % e boro igual a 8 at. %, reduz a remanência e aumenta a coercividade pelo isolamento dos grãos.

A Influência do nióbio

A tabela 22 apresenta as propriedades magnéticas e o comportamento quanto à resistência à corrosão, dos ímãs da série nióbio, obtidos a partir da mistura de ligas.

Tabela 22. Propriedades magnéticas dos ímãs da série boro (erro: $\pm 2\%$) após a adição do aditivo de sinterização.

Liga	B_r (mT)	iH_c (kA/m)	bH_c (kA/m)	$(BH)_{m\acute{a}x}$ (kJ/m ³)	FQ (razão)	Aumento de massa (g/cm ²)
$\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$	1140	1289	867	249	0,87	0,69
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$	1230	1050	851	286	0,78	0,17
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6$	1220	708	660	272	0,89	0,13
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,10}$	1250	637	549	276	0,75	0,05
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,85}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,15}$	1320	700	652	315	0,90	0,10
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,50}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,50}$	1340	430	430	146	0,67	0,10

As figuras 96 a 99, mostram o comportamento das propriedades magnéticas das ligas da série nióbio sinterizadas com aditivo de sinterização em função do teor de nióbio na liga.

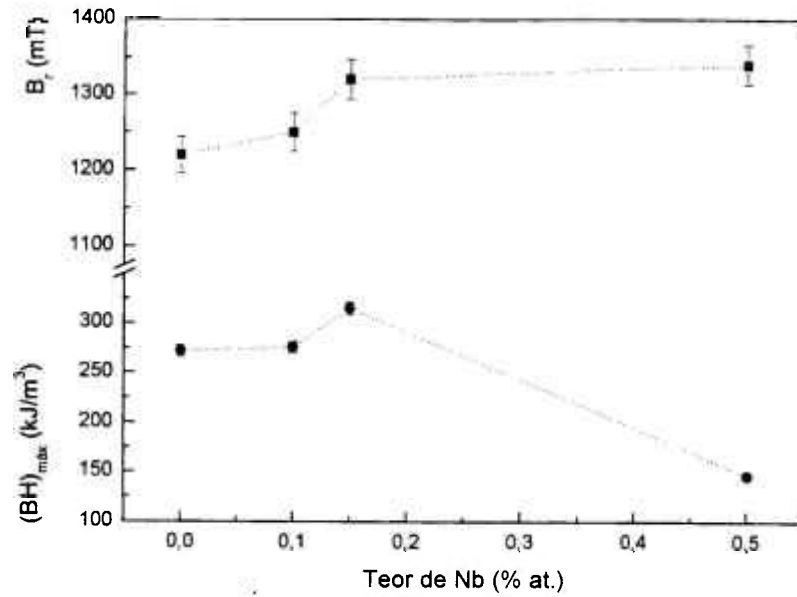


Figura 96: Remanência e máximo produto de energia em função do teor de nióbio.

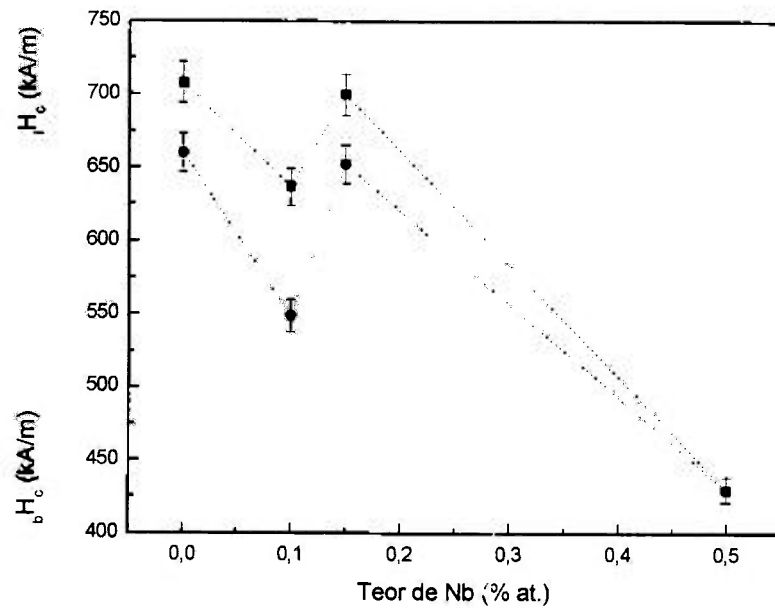


Figura 97: Coercividade e indutividade intrínseca em função do teor de nióbio.

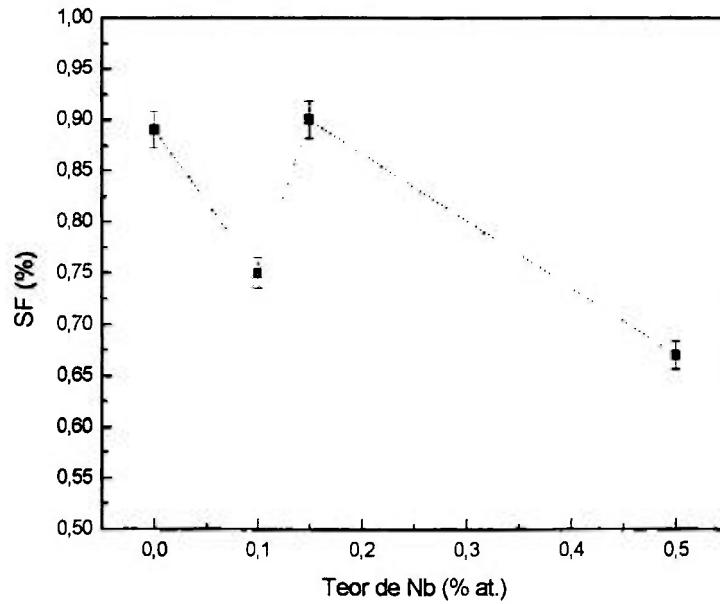


Figura 98: Fator de quadratura em função do teor de nióbio.

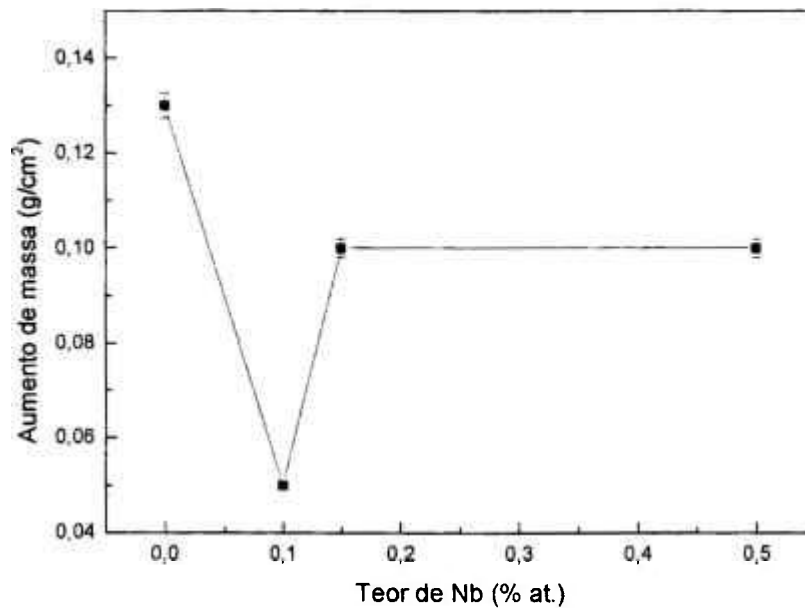


Figura 99: Aumento de massa em função do teor de nióbio.

As figuras 100 e 101 mostram a microestrutura das fases observadas por microscopia eletrônica de varredura nas ligas da série nióbio.

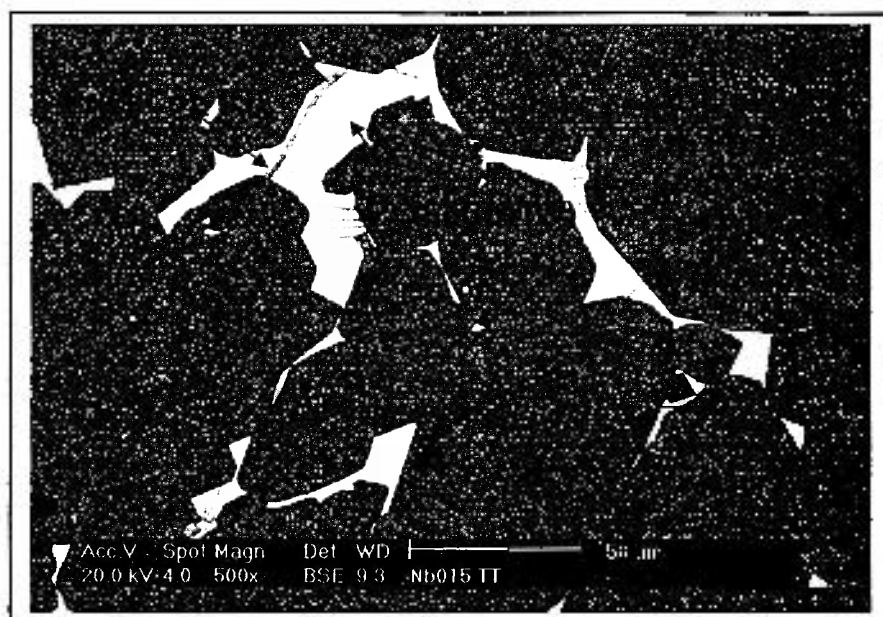


Figura 100: Microscopia eletrônica de varredura do ímã obtido a partir da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,85}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,15}$, após tratamento térmico, sinterizada a 1.030°C , com aditivo de sinterização. Elétrons retroespalhados, ataque de nital 1 %, 500X.

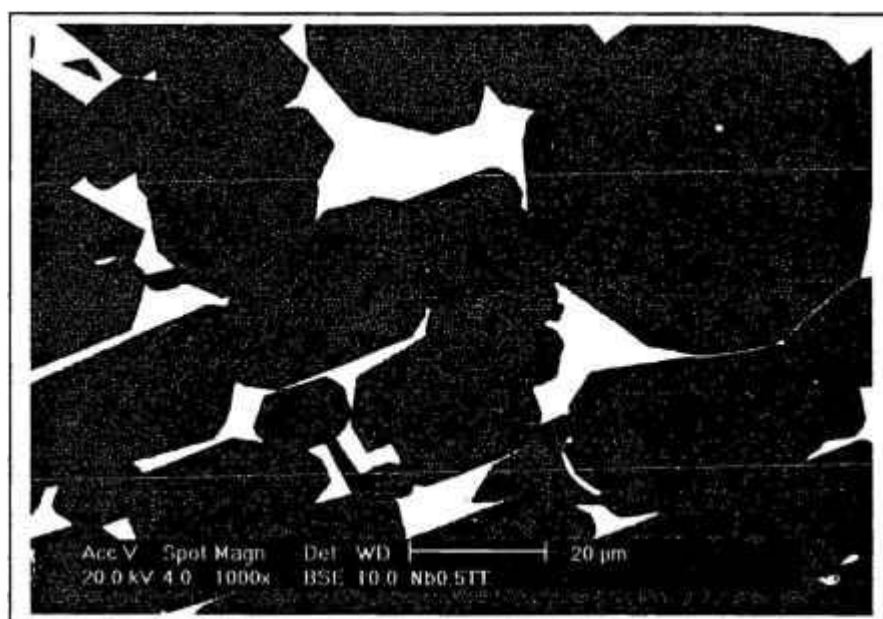


Figura 101: Microscopia eletrônica de varredura do ímã obtido a partir da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,50}$, após tratamento térmico, sinterizado a 1.030°C , com aditivo de sinterização. Elétron retroespalhados, ataque de nital 1 %, 500X.

A análise dos resultados de propriedades magnéticas mostra que ocorre

um aumento da remanência com o aumento do teor de nióbio em detrimento da coercividade, quando comparamos as propriedades magnéticas dessas ligas com as propriedades magnéticas das ligas utilizadas como referência. Porém, quando comparadas entre si, verificamos que ocorre um aumento das propriedades magnéticas com o aumento do teor de nióbio até 0,15 at. %. A partir desse teor de nióbio ocorre uma redução das propriedades, apesar da aparente estabilidade da remanência. Esse fato deve-se a presença das fases $\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ e $\text{Pr}(\text{FeCo})_2$. A resistência à corrosão das ligas da série nióbio mostrou-se ser a maior de todas as séries estudadas.

As micrografias por microscopia eletrônica de varredura mostraram a presença de fase de Laves (G), $\text{Pr}(\text{FeCo})_2$, figura 100, e da fase W, $\text{Pr}_3(\text{FeCo})$, figura 101, nas ligas com teores de nióbio até 0,15 at. % que reduzem as propriedades magnéticas. Para teores de nióbio acima de 0,15 at. % observa-se que as fases de Laves (G), $\text{Pr}(\text{FeCo})_2$ e a fase W, $\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ desaparecem e surge nos contornos de grãos a fase magneticamente macia, PrFeCoNb é deletéria as propriedades magnéticas.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos indicam que:

- 1 – O tratamento térmico efetuado foi eficiente para remover a fase Fe- α , como confirmam os resultados do espectro de difração de raios X efetuados nas ligas antes e após o tratamento térmico proposto.
- 2 – Os espectros de difração de raios X após sinterização mostram que o tempo e a temperatura de sinterização influenciam a microestrutura fazendo com que a fase Fe- α , ressurgisse interferindo nas propriedades magnéticas das ligas sinterizadas por rotas de pós micrométricos e submicrométricos.
- 3 – As micrografias dos ímãs sinterizados após tratamento térmico sem adição de aditivos de sinterização apresentaram sinterização incipiente e devido a esse fenômeno não apresentaram propriedades magnéticas.
- 4 – A adição de 16 % em peso de uma liga contendo 20,5 at. % de Pr, às ligas após tratamento térmico, atuou como elemento de formação de fase líquida a temperatura mais baixa que a temperatura de sinterização, aumentando o molhamento dos grãos da fase Φ . Essa fase líquida, formada a temperaturas mais baixas que a temperatura de sinterização, envolve os grãos da fase ϕ restaurando as propriedades magnéticas dos ímãs obtidos¹⁷⁸.
- 5 – A adição de cobalto melhora as propriedades de resistência à corrosão das ligas. O aumento da resistência à corrosão é diretamente proporcional ao aumento do teor de cobalto na liga.
- 6 – A adição de nióbio aumenta a coercividade intrínseca em detrimento do fator

de quadratura e da remanência.

7- A adição de cobalto induz o aparecimento de cotovelos ("kink") nas curvas de desmagnetização no segundo quadrante, devido à formação de precipitados finos de Pr_3FeCo e $\text{Pr}(\text{FeCo})_2$, nos contornos de grãos da fase rica em Pr, que tende a desaparecer a partir de um determinado teor de cobalto, com redução da coercividade.

8 – O aumento do teor de cobalto e nióbio favorece o desenvolvimento da fase de Laves deletérias às propriedades magnéticas.

9 – O tamanho de partícula obtido contribui para a redução da coercividade.

10 – As fases magneticamente macias ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ e $\text{Pr}_{1+x}(\text{FeCo})_4\text{B}_4$), presentes nas ligas com teores de boro até 5 at. % e acima de 7 at. % favorecem a redução da resistência à corrosão das ligas com adição de boro.

11 – Dentre as séries estudadas a liga que apresentou as melhores propriedades magnéticas foi a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,10}$.

12 – As ligas da série nióbio foram as que apresentaram as maiores taxas de corrosão, apesar da adição de nióbio, que por ser um elemento refratário deveria melhorar as propriedades de resistência a corrosão.

13 – Observou-se uma estreita correlação entre o aumento da coercividade intrínseca e a redução das propriedades de resistência à corrosão em todas as ligas das séries estudadas. Este fato parece estar relacionado a aumento na concentração de defeitos microestruturais no contorno de grão da fase rica em praseodímio (n) que envolve os grãos da fase matriz (ϕ).

CAPÍTULO VI

RECOMENDAÇÕES

Com base nos resultados obtidos e na pesquisa bibliográfica realizada recomendamos que para trabalhos futuros se investigue:

- 1 – A adição de elementos formadores de fase líquida a temperaturas inferiores à temperatura de sinterização nas ligas com teores de Pr abaixo da composição estequiométrica.
- 2 – A influência da temperatura e do tempo de sinterização na formação de fases deletérias das propriedades magnéticas em contornos de grãos.
- 3 – A sinterização de ligas contendo baixo teores de teores de terras via nanotecnologia.
- 4 – A influência da remoção dos elementos de baixo ponto de fusão durante o tratamento térmico e a sinterização, especialmente Pr.
- 5 – A Influência da atmosfera de sinterização nas propriedades magnéticas.
- 6 – A Influência do tamanho de partícula na coercividade.
- 7 – A influência da adição de nióbio a ligas de Pr-Fe-B contendo cobalto nas propriedades de resistência a corrosão.
- 8 – A relação entre o aumento da coercividade intrínscica e a redução das propriedades de resistência à corrosão através de microscopia eletrônica de transmissão e técnicas mais refinadas de avaliação das propriedades de resistência à corrosão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ SAGAWA et alli, *IEEE Trans. Mag.*, MAG-20, 1984, 1584
- ² MAGUINESS, et alli; *J. Magn. Magn. Mater.*, 2001, 237, 267-275.
- ³ FARIA, R. N e LIMA, L. F. C. P., *introdução ao Magnetismo*, Livraria da Física, Editor José Roberto Marinho, 2005.
- ⁴ STERNAT, K. J., *Proc. Of Rare Earth-Cobalt Permanent Magnets and their Applications*, 1976, 5.
- ⁵ SAGAWA, M. et alli, *J. Appl. Phys.*, 1984, 55, 2083.
- ⁶ CROAT, J. J. et alli, *J. Appl. Phys.*, 1984, 55, 2078.
- ⁷ IBIDEM 4.
- ⁸ NARASHIMHAN, K. S. V. L., *J. Appl. Phys.*, 1985, 57, 4081.
- ⁹ KANEKO, Y. and ISHIGAKI, N., *J. Mater. Eng. Perf.*, 1994, 3, 228.
- ¹⁰ MA, B., *Mater. Rs. Soc. Sym. Proc.*, 1987, 96, 43.
- ¹¹ IBIDEM 1.
- ¹² IBIDEM 1.
- ¹³ KIM, A., *J. Appl. Phys.*, 1988, 63, 3975.
- ¹⁴ TOKUNAGA, M. et alli, *IEEE Trans. Magn.*, 1987, 23, 2287.
- ¹⁵ SCHREY, P. and VELICESCU, M., *J. Magn. Magn. Mater.*, 1991, 101, 417.
- ¹⁶ HIROSAWA, S. et alli, *IEEE Magn. Magn. Mater.*, 1991, 101, 417.
- ¹⁷ SAGAWA, M. et alli, *IEEE Magn. Magn. Mater.*, 1992, 28, 2151.
- ¹⁸ KIM, A. and CAMP, F. E., *IEEE Trans. Magn.*, 1991, 70, 6348.

¹⁹ IBIDEM 1.

²⁰ MATSUURA, Y et alli, *Jap. J. Appl. Phys.*, 1985, 24[8], L635.

²¹ NARASHIMHAN, K. S. V. L., *J. Appl. Phys.*, 1985, 57, 4081.

²² HERBST, J. F. et alli, *Phys. Review B.*, 1984, 29[7], 4176.

²³ IBIDEM 21.

²⁴ IBIDEM 21.

²⁵ IBIDEM 21.

²⁶ JINGHUA, T., YIYING, H. e JINGKUI, L., *Scientia Sinica, Series A*, 1987, XXX (6), 607.

²⁷ CANNON, J. F. et alli, *Mater. Res. Bull.*, 1972, 7, 5.

²⁸ IBIDEM 26.

²⁹ CHANBAN, N. F. et alli, *Dopv. Akad. Nauk Ukr SSR Serv. A. Fiz-Mat. Tekh. Nauki*, 1979, 10, 873.

³⁰ IBIDEM 26.

³¹ HERGET, C. S. and DOMAZER, H. G., *Goldschmidt Informiert*, 1975, 4/75[35], 3.

³² DOMAZER, H. G. and STRNAT, K. J., *2nd Workshop on RE-Co Magnets and their Applications*, Dayton, Ohio, 1976, 348.

³³ LI, D. et alli, *5th Int. Workshop on RE-Co Magnets and their Applications*, Birmingham, UK, 1994, 623.

³⁴ HERGET, C. S., *8th Int. Workshop on RE Magnets and their Applications*, Dayton, Ohio, 1985, 407.

- ³⁵ ZHOU, S. Z et alli, 9th Int. Workshop on RE Magnets and their Applications, Baden Soden, 1987, 339.
- ³⁶ IBIDEM 1.
- ³⁷ OMEROD, J., *Nd-Fe Permanent Magnets-their present and future applications*, Ed. by I. V. Mitchel, CEC, Brussels, 1984, 69.
- ³⁸ IBIDEM 4.
- ³⁹ DAS, D. K., *IEEE Trans. Mag.*, MAG-5, 1969, 214.
- ⁴⁰ BENZ, M. G. and MARTIN, D. L., *Appl. Phys. Lett.*, 1970, 17, 176.
- ⁴¹ OMEROD, J., *Nd-Fe Permanent Magnets-their present and future applications*, Ed. by I. V. Mitchel, CEC, Brussels, 1984, 69.
- ⁴² OMEROD, J., *J. Less-Commom Met.*, 1985, 11, 49.
- ⁴³ IBIDEM 4.
- ⁴⁴ WARD, M. and TAYLOR, J. S., *CEAM Report, Elsevier Appl. Science*, 1989, 600.
- ⁴⁵ IBIDEM 4.
- ⁴⁶ OMEROD, J., *Nd-Fe Permanent Magnets-their present and future applications*, Ed. by I. V. Mitchel, CEC, Brussels, 1984, 69.
- ⁴⁷ BAILEY, T. and HARRIS, I. R., *J. Mat. Sci. Lett.*, 1985, 4, 151.
- ⁴⁸ IBIDEM 5.
- ⁴⁹ OKADA, M. et alli, *J. Appl. Phys.*, 1985, 57, 4156.
- ⁵⁰ TOKUNAGA, M. et alli, *IEEE Trans. Mag.*, MAG-21, 1985, 1964.
- ⁵¹ ZHOU, S. Z. et alli, *J. Mag. Mag. Mater.*, 1986, 54, 54.

- ⁵² HSU, S. E.; WANG, K. L. and SU, L. C., *IEEE Trans. Mag.*, MAG-23, 1987, 2515.
- ⁵³ MCGUINNESS, P. J. et alli, *IEEE Trans. Mag.*, MAG-25, 1989, 3773.
- ⁵⁴ WITHEY, P. A. et alli, *IEEE Trans. Mag.*, MAG-26, 1990, 2619.
- ⁵⁵ WITHEY, P. A. et alli, *J. Magn. Magn. Mater.*, 1989,[80], 67.
- ⁵⁶ OTSUKI, E; OTSUKA, T. and IMAI, T., *11th Int. Workshop on RE Magnets and their Applications*, Pittsburg, 1990, 328.
- ⁵⁷ AHMED, F. M.; EDGLEY, D. S. and HARIS, I. R., *13th Int. Workshop on Re Magnets and their Applications*, Birmingham, 1994, 463.
- ⁵⁸ HARRIS, I. R.; EVANS, J. and NYHOLM, P., *British Patent 1 554 384*, 1979.
- ⁵⁹ OESTERREICHER, K. AND OESTERREICHER, H., *Phys. Stat. Sol.*, 1984, 85a, K1.
- ⁶⁰ CADOGAN, J. M. AND COEY, J. M. D., *Appl. Phys. Lett.*, 1986, 48, [6], 442.
- ⁶¹ HERETIER, P. L. et alli, *C. R. A. Acad. Sci*, 1984, 299, [11], 849.
- ⁶² HARRIS, I. R.; Noble, C. and BAILEY, T., *J. Less-Common Metals*, 1987, 131, 409.
- ⁶³ WIESSINGER, G.; HILSCHER, G. and GROSSINGER, R., *J. Less-Common Metals*, 1987, 131, 409.
- ⁶⁴ SCHOLZ, U. D.; KRONERT, W. E. and NAGEL, H., *9th International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications*, 1987, 267.
- ⁶⁵ COEY, J. M. D.; CADIGAN, J. M. and RYAN, D. H., *Rep. proc. Workshop, Brussels, 1984*, Ed. I. V. Mitchell, *"Nd-Fe Permanent Magnets, Their Present and Future Applications"*, Elsevier, Amsterdam, 1986, 143.

- ⁶⁶ HARRIS, I. R. and McGUINNESS, P. J., 11th International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, Pittsburg, 1990, 29.
- ⁶⁷ HARRIS, I. R.; Noble, C. and BAILEY, T., J. *Less-Common Metals*, 1987, 131, 409.
- ⁶⁸ HARRIS, I. R. et alli, *Phys. Scripta.*, 1987, T19, 435.
- ⁶⁹ IBIDEM 66.
- ⁷⁰ IBIDEM 66
- ⁷¹ FIDLER, J., BERNARDI, J. and SCHREFL, T., 8th *Int. Symp. Magn. Anisotropy and Coercivity in RE-TM Alloys*, C. A. F. Manwaring, Ed. By D. G. R. Jones, A. J. Williams and I. R. Harris, Birmingham, 1994, 385.
- ⁷² STADELMAIER, H. H., *J. Mater. Eng.*, 1990, 12, 185.
- ⁷³ FIDLER, J., Proc. 7th *Int. Symp. Magn. Anisotropy and Coercivity in RE-TM Alloys*, Ed. By B. Street, The University of Western Australia, 1992, 11.
- ⁷⁴ KRONMÜLLER, H. and SCHRFL, T., *J. Magn. Magn. Mat.*, 1994, 129, 66.
- ⁷⁵ IBIDEM 72
- ⁷⁶ FIDLER, J.; GROISS, C. and TOKUNAGA, M., *IEEE Trans. Magn.*, 1990, 26, 1948.
- ⁷⁷ FIDLER, J. and KNOCH, K. G., *J. Magn. Mat.*, 1989, 80, 48.
- ⁷⁸ FIDLER, J. et alli, *J. Mater. Res.*, 1989, 4, 806.
- ⁷⁹ FIDLER, J., and BERNARDI, J., *J. Appl. Phys.*, 1981, 70, 6456.
- ⁸⁰ BERNARDI, J.; FIDLER, J. and FÖDERMAYER, F., *IEEE Trans. Magn.*, 1992, 28, 2127
- ⁸¹ RODEWALD, W. and FERNENGEL, W., *IEEE Trans Magn.*, 1988,24, 1638.

- ⁸² RODEWALD, W and WALL, B., *J. Magn. Mat.*, 1992, 80, 57.
- ⁸³ IBIDEM 71.
- ⁸⁴ KITANO, Y. et alli, *J. Alloys and Compounds*, 1993, 193, 245.
- ⁸⁵ IBIDEM 74.
- ⁸⁶ GERMAN, N., "*Liquid Phase Sintering*", Plenum Press, New York, 1985.
- ⁸⁷ DING, J.; McCORMICK, P.G. AND STRET, R., *J. Magn. Magn. Mat.*, 1993, 1.
- ⁸⁸ IBIDEM 86.
- ⁸⁹ HARRIS, I. R., 12th International Workshop on Rare Earth Magnets and their applications, 1992, 347.
- ⁹⁰ KNOCH, N. C. et alli, *IEEE Trans. Mag.*, MAG-25, 1989, 3426.
- ⁹¹ RAMESH, R. & THOMAS, G., *Acta Metall.*, 1988, 36, 3137.
- ⁹² HADJIPANAYIS, G. C.; TAO, Y. F. & Lawless, K. R., 8th *Int. Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications*, Dayton, Ohio, 1985, 657.
- ⁹³ DICKERSON, R. C.; Lawless, K. R. & HADJIPANAYIS, G. C., *Mater. Research Soc.*, 1988, 73, 263.
- ⁹⁴ IBIDEM 91.
- ⁹⁵ HADJIPANAYIS, G. C.; ALY, S. H. & CHENG, S. F., *Appl. Phys. Lett.*, 1987, A, 2048.
- ⁹⁶ FIDLER, J., *IEEE Trans. Mag.*, MAG-23, 1987, 2106.
- ⁹⁷ FIDLER, J. et alli, *J. Mater. Res.*, 1989, 4, 806.
- ⁹⁸ BEZINGE, A. et alli, *Sol. Stat. Comm.*, 1985, 55, 131.

- ⁹⁹ IBIDEM 77.
- ¹⁰⁰ STRNAT, K. J. et alli, *J. Appl. Phys.*, 1988,63, 3321.
- ¹⁰¹ HADJIPANAYIS, G. C., *ASM Materials Week*, Proc. On Soft and hard Magn. Mat. Orlando, Florida, 1986, A, 89.
- ¹⁰² HIRAGA, K. et alli, *Japan J. Appl. Phys.*, 1985, 24, L30.
- ¹⁰³ TOKUNAGA, M. et alli, *IEEE Trans. Mag.*, MAG-22, 1986, 904.
- ¹⁰⁴ RAMESH, R.; CHEN, J.K. & THOMAS, G., *Acta Metall.*, 1988, 61, 2389.
- ¹⁰⁵ HADJIPANAYIS, G. C. & KIM, A., *J. Appl. Phys.*, 1988, 63, 3310.
- ¹⁰⁶ LIVINGSTON, J. D., 8th Workshop on RE-Magnets and their Applications, Dayton, Ohio, 1985,423.
- ¹⁰⁷ CORER, W. D. & HAWTON, M. J., *Concerted european action on magnets*, I. V. Mitchel et alli, Elsevier, London, 1989, 424.
- ¹⁰⁸ SAGAWA, M. et alli, Proc. Of 4thInt. Symp. On the Coercivity and Anisotropy of RE-Transition Metal alloys. Dayton, Ohio, 1985, 587.
- ¹⁰⁹ KRONMULLER, H., *Science and Technology of Nanostructured Materials.*, Plenum Press, New York, 1990, 657.
- ¹¹⁰ LIVINGSTON, J. D., 8th Workshop on RE-Magnets and their Applications, Dayton, Ohio, 1985,423.
- ¹¹¹ HADJIPANAYIS, G. C., *Rare-Earth Iron Permanent Magnets*, Ed. By J. M. D. Coey, New York, 1996, 285.
- ¹¹² ONELLI, J. C. S., TSCHIPTSCHIN, A. P. & LANDGRAF, F. J. G.; 8TH International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in RE-TM Alloys, Birmighan, 1994, 261.
- ¹¹³ MATSUURA, Y et alli, *Appl. Phys. Lett.*, 1985, 55, 2083.

¹¹⁴ IBIDEM 112.

¹¹⁵ YAMAMOTO, H. et alli, *IEEE Trans. Magnetics*, 1987, 23(5), 2100.

¹¹⁶ HIROSAWA, S., TSUBOKAWA, Y. & SHIMIZU, R., *10TH Workshop on Rare Magnets and Their Applications*, 1989, 2, 465.

¹¹⁷ LANDGRAF, F. J. G. et alli, *J. Less Comm. Metals*, 1990, 163, 209.

¹¹⁸ IBIDEM 116.

¹¹⁹ IBIDEM 113.

¹²⁰ MIZOGUSHI, T. et alli, *IEEE Trans. Magnetics*, 1987, 23(5), 2281.

¹²¹ YANG, C., CHOI, D. & LEE, W., *6TH Int. Symposium on Mag. Anis. And Coerc. in RE-TM Alloys*, 1990, 1, 367.

¹²² IBIDEM 112.

¹²³ DHALIWAL, J., disponível em:

<http://www.gmw.ac.uk/~ugap110/research/laves.html>,

acessado em 26 de fev. 2002.

¹²⁴ IBIDEM 122.

¹²⁵ IBIDEM 122.

¹²⁶ ASM Committee on Milling, *Metals Hand Book*, ASM Handbook Committee, Ohio, 1984, 7, Powder Metallurgy.

¹²⁷ IBIDEM 126.

¹²⁸ IBIDEM 126.

¹²⁹ IBIDEM 126.

- ¹³⁰ IBIDEM 126.
- ¹³¹ HARRIS, C. C., *Trans. Soc. Mining Eng.*, 1967, 17.
- ¹³² THÜMMLER, F. & THOMMA, W., *Int. Metall. Rev.*, 1967, 1[6], 69.
- ¹³³ IBIDEM 131.
- ¹³⁴ IBIDEM 131.
- ¹³⁵ EXNER, H. E., *Rev. Powder Metall. Phys. Ceramics*, 1979[1-4], 1.
- ¹³⁶ GRESKOVICH, C. & ROSOLOWISKI, J. H., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1976, 59[7-8], 336.
- ¹³⁷ THÜMMLER, F. & THOMMA, W., *Int. Metall. Rev.*, 1967, 1[6], 69.
- ¹³⁸ IBIDEM 137.
- ¹³⁹ FISCHMEISTER, H & ZAHN, R., *Modern Developments in Powder Metallurgy*, New York, 1996, vol. II, 12.
- ¹⁴⁰ OXLEY, M. & CICERON, G., *Internat. Z. Powder Met.*, 1965, 1, 15.
- ¹⁴¹ MULLA, M. A, & KRSTIC, V. D., *Ceram. Bull.*, 1991, 70[3], 439.
- ¹⁴² NAESER, G. & SCHULZ, W., *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 1962, 39, 106.
- ¹⁴³ NAESER, G. & SCHULZ, W., *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 1962, 41, 280.
- ¹⁴⁴ FUHRMANN, N. et alii, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1958, 46, 114.
- ¹⁴⁵ KUCZYNSKY, G. C. et alii, *Plansee Proc.*, 1958, 1.
- ¹⁴⁶ EXNER, H. E., *Rev. Powder Metall. Phys. Ceramics*, 1974, 1[4], 1.
- ¹⁴⁷ KIM, K. T. & SONG, G., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, 75[11], 3157.
- ¹⁴⁸ HAUSNER, H. H., *Modern Developments in Powder Metallurgy*, New York,

1996, vol. I.

¹⁴⁹ SAMSONOV, G. V. & VERKHOGLYADOVA, T. S., *Soviet Powder Met.*, 1963, 2, 93.

¹⁵⁰ KINGERY, W. D. e FRANÇOIS, B., *Sintering of Cristaline Oxides*, Gordon Breach, New York, 1967, 471.

¹⁵¹ IBIDEM 149.

¹⁵² HAUSNER, H. H., *Modern Developments in Powder Metallurgy*, New York, 1996, vol. I.

¹⁵³ IBIDEM 152.

¹⁵⁴ BERNAL, J. D., *Proc. R. Soc.*, 1984, ser. A, 280, 229.

¹⁵⁵ FROST, H. J., *Acta Metall.*, 1962, 30[5], 889.

¹⁵⁶ GALVÃO, J. F., Efeito Tóxico do Cloreto de Praseodímio no Sistema Enzimático dos Microsomas Hepáticos de Ratos, 1983, Tese (Doutorado), Faculdade de Ciências Farmacêuticas, USP, São Paulo.

¹⁵⁷ Ministério do Trabalho, *Segurança e Medicina do Trabalho*, Ed. Atlas, São Paulo, 2003.

¹⁵⁸ FARIA, R. N.; ABELL, J. S. & HARRIS, I. R.; *J. Appl. Alloy. and Comp.*, 1992, 185, 81.

¹⁵⁹ HARRIS, I. R & McGUINNESS, P. J., 11^h Int. Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, Pittsburgh, 1990, 21

¹⁶⁰ Takiishi, H.; Lima, L. F. C. P. & Faria, R. N., a ser publicado.

¹⁶¹ FARIA, R. N., *J. Mag. Mag. Mat.*, in press, received in 2001.

¹⁶² ASTM B-117 – *Methods of salt-spray (Fog) testing*, March 29, 1973, Annual book of ASTM Standards, V. 03.02, p. 1-12.

- ¹⁶³ SCHNEIDER, G. et alli, Z. *METALLKD*, 1986, 755
- ¹⁶⁴ HALLEMAN, B.; WOLLANTS, P. & ROOS, J. R., *J. Phase Equilibria*, 1995, 16(2), 137.
- ¹⁶⁵ NEIVA, A. C.; TSCHIPTSCHIN, A. P. & MISSEL, F. P., *J. alloys Comp.*, 1995, 217, 273.
- ¹⁶⁶ AHMED, F. M.; EDGLEY, D. S. & HARRIS, I. R., *J. Alloys Comp.*, 1995, 224, 135.
- ¹⁶⁷ CLARK, J. C.; AHMED, F. M. & HARRIS, I. R., Proceedings of the 14th International Workshop on RE Magnets and their Applications, 1985, 93.
- ¹⁶⁸ RIGTRUP, K. M. & CUTLER, R. A., Silicon Carbide' 87, Library of Congress, Am. Ceram. Soc., Columbus, 1987, vol II, 17.
- ¹⁶⁹ VERDIER, M.; MORROS, J. & PERE, D.; *IEEE Transactions on Magnetics*, 1994, 30(2), 657.
- ¹⁷⁰ RUPP, B. et alli, *J. Mat. Sci.*, 1987, 23, 423.
- ¹⁷¹ KIM, A. S. & CAMP, F. E.; *J. Appl. Phys.*, 1996, 79(8), 5035.
- ¹⁷² CHOI, S. D.; LEE, W. Y. & YANG, C. J.; *J. Korean Inst. Met.*, 1990, 28, 531.
- ¹⁷³ WIESINGER, G.; HILSCHER, G. & GRÖSSINGER, R.; *J. Less-Common Metals*, 1987, 131, 409.
- ¹⁷⁴ R. S. MOTTRAM, A. J. WILLIAMS and I. R. HARRIS, *J. Magn. Magn. Mater.*, 21, 2000, 27.
- ¹⁷⁵ R. S. MOTTRAM, A. J. WILLIAMS and I. R. HARRIS, *J. Magn. Magn. Mater* 234, 2001, 80.
- ¹⁷⁶ IBIDEM 111.

¹⁷⁷ J. FIDLER, IEEE Trans. Mag. 21 (1985) 1955.

¹⁷⁸ KIANVASH A., MOTTRAM R.S., HARRIS I.R., *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 28, 206.

TRABALHOS PUBLICADOS

- The Effect of Particle Size Distribution on the Magnetic properties of Pr-Fe-B Sintered Magnets, publicado no Fourth International Latin-American Conference on Powder Technology, realizado entre 19 e 21 de novembro de 2003, São Paulo, Brasil.
- The Influence of Cobalt Content on the Magnetic Properties and Corrosion of PrFeCoCuNbB Sintered Magnets, publicado no The Eighteenth International Workshop on High-Performance Magnets and Their Applications, realizado realizado entre 29 de agosto e 2 de setembro de 2004, Annecy, França,
- The Effect of Aeration on The Corrosion Process of Magnetized Nd-Fe-B Magnets, publicado no The Eighteenth International Workshop on High-Performance Magnets and Their Applications, realizado entre 29 de agosto e 2 de setembro de 2004, Annecy, França, .
- A Tecnologia da Soldagem na Recuperação de Equipamentos Industriais, publicado na 8ª COTEQ – Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, realizada entre 7 e 10 de junho de 2005, Salvador, Bahia.
- The effect of Niobium and Boron Content on the Magnetic Properties and Corrosion of Pr-Fe-Co-B-Nb HD Magnets, a ser publicado.

ANEXOS

ANEXO I

Considerando o grão como uma esfera e aplicando-se a fórmula:

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3,$$

1

para o cálculo do volume de uma esfera, e a fórmula:

$$d = \frac{m}{v},$$

2

para o cálculo da massa da esfera.

Obtém-se a massa de um grão, considerando-se a espessura do filme de óxidos. Descontando-se da massa obtida o percentual de oxigênio determinado por análise por energia dispersiva obtém-se a massa de um grão isento de óxidos. Introduzindo-se esse valor na equação 1, obtém-se o volume do grão isento do filme de óxidos e retornando-se com esse valor na equação 2 obtém-se o raio do grão. Descontando-se o valor do raio do grão isento do filme de óxidos do raio do grão contendo o filme de óxidos, obtém-se a espessura do filme de óxidos sobre o grão.