



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

**ESTUDO DA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES DE LIGAS  
MAGNÉTICAS E ÍMÃS PERMANENTES DE TERRAS RARAS -  
METAIS DE TRANSIÇÃO - BORO PROCESSADOS COM  
HIDROGÊNIO**

**HIDETOSHI TAKIISHI**

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

Orientador:  
Dr. Rubens Nunes de Faria Jr.

**São Paulo  
2001**



Divisão de Ensino – Secretaria de Pós-Graduação

**COMUNICADO AIC-CPG-096/2001**

**Assunto: Tese de Doutorado**

A Comissão de Pós-Graduação comunica a realização da Tese de Doutorado:

**CANDIDATO**

**Hidetoshi Takiishi**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO**

**TNM**

Data da Defesa: 30/11/2001

Horário: 14:00 horas

Local: Auditório - "Prof. Dr. Alcidio Abrão"

**COMISSÃO JULGADORA**

Prof. Dr. Rubens Nunes de Faria Júnior

Prof. Dr. Hercilio Rodolfo Rechenberg

Prof. Dr. Augusto Camara Neiva

Prof. Dr. Paulo Antônio Pereira Wendhausen

Prof. Dr. Luiz Filipe Carvalho Pedroso de Lima

**PROCEDÊNCIA**

IPEN

IFUSP

IQUSP

UFSC

IPEN

**Título: "ESTUDO DA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES DE LIGAS MAGNÉTICAS E ÍRMÃS PERMANENTES DE TERRAS RARAS - METAIS DE TRANSIÇÃO – BORO PROCESSADOS COM HIDROGÊNIO"**

São Paulo, 19 de novembro de 2001.

**FERNANDO J. F. MOREIRA**

**Chefe**

**Divisão de Ensino**

**Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares**

Travessa R nº 400 - Cidade Universitária - CEP 05508-900

Caixa Postal 11049 - CEP 05422-970 - Pinheiros - São Paulo - SP - Brasil

Telefone: (011)3816-9087 - Fax: (011)3816-9148

## AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Rubens Nunes de Faria, pela orientação e amizade.

Ao Dr. Luis Filipe C. P. Lima pela colaboração durante a realização deste trabalho.

À Dra. Isolda Costa e Dra. Ângela R.M. Castro pela colaboração durante a realização deste trabalho.

Ao IPEN, pela oportunidade concedida.

À FAPESP pelo suporte financeiro.

Ao Gênova, Vanderlei e Luzinete pelo incentivo e colaboração.

Ao Edson, pela colaboração durante a primeira etapa deste trabalho.

Aos colegas do CCTM do IPEN, pela colaboração e companheirismo, durante a realização deste trabalho.

Ao Celso, Nildemar, Rene e Isaac, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Luís Gallego e Marilene, pela ajuda na determinação dos parâmetros de rede e análises de difração de raios X.

À Marlene e Beth, secretárias do CCTM, pela colaboração durante a realização deste trabalho.

Aos Laboratórios de fluorescência de raios X e absorção atômica, pelas análises realizadas.

Aos departamentos IEO, IEC, IP, ELETRÔNICA e CPG do IPEN, pelos serviços prestados.

A todos os colegas dos demais Centros do IPEN, que de alguma forma ajudaram na realização deste trabalho.

Aos bolsistas Irismã, Romilson e Cristiano, pelo auxílio na parte experimental.

À Izabel, pelo carinho, amizade, companheirismo e pela paciência durante esta árdua jornada.

À minha mãe Toshie e minha tia Sônia pelos incentivos e formação.

Ao meu pai Kazuo e minha irmã Matsue, in memoriam, pelos esforços dedicados na minha formação.

Aos meus irmãos, cunhados, cunhadas e sobrinhos, pelo apoio e incentivos recebidos.

ESTUDO DA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES DE LIGAS  
MAGNÉTICAS E ÍMÃS PERMANENTES DE TERRAS RARAS –  
METAIS DE TRANSIÇÃO – BORO PROCESSADOS COM HIDROGÊNIO

Hidetoshi Takiishi

**RESUMO**

Neste trabalho, foram produzidos ímãs permanentes sinterizados de (Nd,Dy)-Fe-B-Nb com boas propriedades magnéticas usando o processo de decrepitação por hidrogênio (HD). Foi realizado um estudo sobre a relação entre processamento, microestrutura e propriedades magnéticas. Foi investigado, também, o efeito do método de fabricação da liga nas propriedades magnéticas. As ligas estudadas foram obtidas na forma de lingote, preparadas por fusão seguida de resfriamento lento, que é o tradicional e, na forma lamelar, obtida por fusão seguida de resfriamento rápido. Ímãs HD sinterizados, obtidos a partir da liga comercial Neomax foram objetos do presente estudo, para verificar a influência do Dy e Nb nas propriedades magnéticas. O melhor resultado do produto de energia máximo  $(BH)_{\text{máx}}$ , obtido para as ligas na forma de lingote e lamelar, foi para o tempo de 24 horas de moagem, de  $285 \text{ kJ/m}^3$  (35,8 MGOe) e  $245 \text{ kJ/m}^3$  (30,8 MGOe), respectivamente, enquanto que, para a liga Neomax, foi de  $297 \text{ kJ/m}^3$  (37,3 MGOe) para 18 horas de moagem. A segunda parte deste trabalho consistiu no estudo da influência de parâmetros de processamento sobre as propriedades magnéticas dos ímãs permanentes de (Pr,Dy)-(Fe,Co)-B-Nb utilizando o processo de hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (HDDR). Ímãs preparados com pós HDDR obtidos com a liga, após tratamento térmico, exibiram boa remanência ( $B_r$ ) e alta coercividade intrínseca ( $iH_c$ ). As adições de Dy e Nb resultaram em um aumento no  $iH_c$  de  $613 \pm 10 \text{ kA/m}$  para  $1020 \pm 20 \text{ kA/m}$  (7,7 kOe para 12,8 kOe) em uma condição particular de processamento. Entretanto, a remanência ( $B_r$ ) diminuiu de  $920 \pm 20 \text{ mT}$  para  $690 \pm 10 \text{ mT}$  (9,2 kG para 6,9 kG). Para avaliar o efeito da variação da temperatura sobre o módulo de elasticidade (E), análises mecânico-dinâmicas (DMA) foram realizadas em ligas magnéticas de Nd-Fe-B. Os resultados mostraram que o módulo de elasticidade aumentou de 4 para 6% de forma irreversível quando as ligas foram aquecidas até  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  e resfriadas até à temperatura ambiente. Este efeito mostrou ser prejudicial à coercividade intrínseca nos ímãs permanentes sinterizados.

STUDY OF THE MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF  
MAGNETIC ALLOYS AND PERMANENT MAGNETS OF RARE EARTH  
– TRANSITION METAL – BORON PROCESSED WITH HYDROGEN

Hidetoshi Takiishi

**ABSTRACT**

In this work high coercivity magnets with composition Nd-Dy-Fe-B-Nb have been produced using the hydrogen decrepitation (HD) process. A study on the relationship between processing, microstructure and magnetic properties has been carried out. The effect of the alloy structure (cast ingot or flakes) upon the final magnetic properties of these permanent magnets has been investigated. HD sintered magnets with Neomax composition have also been included in the present study to verify Dy and Nb influence on magnetic properties. The best energy products obtained were  $285 \text{ kJ/m}^3$  (35.8 MGOe) and  $245 \text{ kJ/m}^3$  (30.8 MGOe) for magnets prepared from the cast ingot and flakes (milling time of the 24 hours), respectively, and  $297 \text{ kJ/m}^3$  (37.3 MGOe) for the Neomax alloy (with milling time of the 18 hours). The second part of this work has been to study the effects of processing parameters on the magnetic properties of (Pr,Dy)-(Fe,Co)-B-Nb type permanent magnets prepared from as-cast and annealed alloys using the hydrogenation, disproportionation, desorption and recombination process (HDDR). Magnets prepared from HDDR powders obtained from the annealed alloys exhibited higher remanence ( $B_r$ ) and intrinsic coercivity ( $iH_c$ ). The addition of dysprosium to Nb-containing magnets resulted in increase in  $iH_c$  from  $613 \pm 10 \text{ kA/m}$  to around  $1020 \pm 20 \text{ kA/m}$  (7.7 kOe to 12.8 kOe) for particular processing conditions. Conversely,  $B_r$  decreased from  $920 \pm 20 \text{ mT}$  to about  $690 \pm 10 \text{ mT}$  (9.2 kG to 6.9 kG). To evaluate the effect of temperature variations on the elastic modulus (Young's modulus E) dynamic mechanical analysis of magnetic Nd-Fe-B alloys was carried out. It has been shown that the elastic modulus increased slightly (4-6%) and irreversibly, when the alloys were heated to  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  and cooled to room temperature. This effect has been found to be detrimental to the intrinsic coercivity of a sintered permanent magnet.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
<b>1 – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 – REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>4</b>
2.1 – ÍMÃS SINTERIZADOS DE TERRAS RARAS-FERRO-BORO.....	4
2.1.1 – PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO-DECREPITAÇÃO (HD).....	15
2.1.2 - MICROESTRUTURA DOS ÍMÃS Nd-Fe-B.....	21
2.1.3 - CONTROLE DO PROCESSAMENTO E MICROESTRUTURA DOS ÍMÃS DE Nd-Fe-B.....	26
2.2 – ÍMÃS HDDR.....	28
2.2.1 – ÍMÃS HDDR DE Nd-Fe-B.....	28
2.2.2 – ÍMÃS HDDR DE Pr-Fe-B.....	37
2.2.3 – ORIGEM DA ANISOTROPIA DOS PÓS OBTIDOS PELO PROCESSO HDDR NAS LIGAS À BASE DE (TR) <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B.....	40
2.3 – PROPRIEDADES QUE AFETAM O COMPORTAMENTO MAGNÉTICO	44
<b>3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>45</b>
3.1 – CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS MAGNÉTICAS.....	45
3.2 – OBTENÇÃO DE ÍMÃS SINTERIZADOS DE TR-Fe-B.....	46
3.3 – ÍMÃS HDDR DE TERRAS RARAS-Fe-Co-B.....	49
3.4 – CARACTERIZAÇÃO DOS ÍMÃS TR-Fe-B.....	51
3.4.1 – ÍMÃS HD SINTERIZADOS.....	51
3.4.2 – ÍMÃS HDDR.....	52
<b>4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>53</b>
4.1 – OBTENÇÃO DE ÍMÃS SINTERIZADOS DE (Nd,Dy)-Fe-B-Nb.....	53
4.1.1 – LIGAS MAGNÉTICAS.....	53
4.1.2 – OBTENÇÃO DE PÓS PELO PROCESSO HD.....	59

4.1.3 - SINTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS APÓS PRENSAGEM ISOTÁTICA.....	63
4.1.4 - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS ÍMÃS SINTERIZADOS HD.....	63
4.1.5 - EFEITO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS.....	74
4.1.6 - CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS ÍMÃS SINTERIZADOS.....	74
4.1.7 - EFEITO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO NA MICROESTRUTURA.....	80
4.1.8 - VARIAÇÃO DO TAMANHO DE GRÃO.....	81
4.2 - OBTENÇÃO DE ÍMÃS HDDR.....	84
4.2.1 - LIGAS MAGNÉTICAS.....	84
4.2.2 - PREPARAÇÃO DE PÓS PELO PROCESSO HDDR.....	92
4.2.3 - ÍMÃS HDDR.....	95
4.2.4 - CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE PÓS HDDR.....	104
4.3 - DETERMINAÇÃO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE DAS LIGAS MAGNÉTICAS.....	115
<b>5 - CONCLUSÕES.....</b>	<b>119</b>
<b>6 - PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>122</b>
<b>7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>123</b>
<b>8 - TRABALHOS PUBLICADOS.....</b>	<b>139</b>

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

**Autarquia associada à Universidade de São Paulo**

**ESTUDO DA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES DE LIGAS  
MAGNÉTICAS E ÍMÃS PERMANENTES DE TERRAS RARAS –  
METAIS DE TRANSIÇÃO – BORO PROCESSADOS COM  
HIDROGÊNIO**

**HIDETOSHI TAKIISHI**



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

**Orientador:  
Dr. RUBENS NUNES DE FARIA Jr.**

**SÃO PAULO  
2001**

## 1 - INTRODUÇÃO

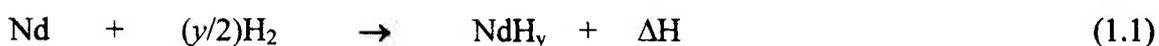
Materiais magnéticos incluem uma grande variedade de compostos cerâmicos e intermetálicos como: as ferrites (cerâmicas), ligas de terras raras (TR), Alnico (Fe-Al-Ni-Co), Cunife (Cu-Ni-Fe), ligas Fe-Co com vanádio ou molibdênio e platina-cobalto. As cerâmicas são as mais usadas comercialmente como ímãs permanentes devido ao baixo custo. Entretanto, ímãs de terras raras, principalmente à base de neodímio, elemento com maior disponibilidade e mais barato entre as terras raras, têm substituído os ímãs convencionais em várias aplicações por apresentarem melhores propriedades, tanto nos ímãs sinterizados como nos ímãs consolidados com resina.

Os processos mais utilizados na produção de ímãs permanentes, atualmente, são: metalurgia do pó tradicional, seguida de sinterização, e solidificação rápida. Novas técnicas têm sido desenvolvidas sempre com a finalidade de melhorar suas propriedades finais e diminuir custos de produção.

A importância da engenharia e ciência dos materiais está no desenvolvimento de novas tecnologias para produção de novos produtos com melhores propriedades e, também, diminuir custos de produção. Portanto, o desenvolvimento de novos processos e materiais é essencial na fabricação de novos produtos que possibilitem sua exploração comercial com a finalidade de aumentar a performance, necessária nas indústrias de alta tecnologia. Também, o controle do processamento e microestrutura é considerado importante nestes novos materiais.

Uma das grandes contribuições para o desenvolvimento de materiais magnéticos está sendo a aplicação de hidrogênio no processo de obtenção de ímãs permanentes de terras raras. Atualmente, o processo de decrepitação por hidrogênio (HD) é utilizado na produção de ímãs permanentes de terras raras sinterizados com a finalidade de melhorar suas propriedades magnéticas e, também, diminuir custos de fabricação.

YAN et al. (1999) reportaram que, ligas à base de Nd-Fe-B, reagem rapidamente com hidrogênio (processo HD) sendo, inicialmente, pela fase rica em neodímio e, depois, pela fase  $\phi$  (matriz), (reações exotérmicas) representadas pelas equações 1.1 e 1.2:



onde  $y$  depende da temperatura e pressão:  $y \sim 2,7$  para pressão de 1 bar à temperatura ambiente,



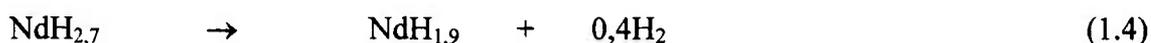
onde  $x$  depende da temperatura e pressão:  $x \sim 2,9$  para pressão de 1 bar à temperatura ambiente.

Nesta etapa de hidrogenação o material gerado pela absorção intersticial do hidrogênio sofre uma expansão da rede cristalina gerando tensões que levam à decrepitação da liga. Após esta etapa o material HD é moído, alinhado sob campo magnético e sinterizado. Durante o aquecimento ocorre a dessorção do hidrogênio, em três etapas (equações 1.3 a 1.5):

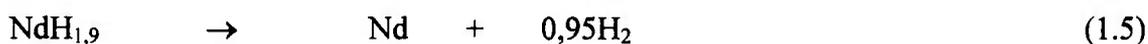
i) dessorção total da fase  $\phi$ , da temperatura ambiente até aproximadamente 300 °C:



ii) conversão do trihidreto de Nd ( $\text{NdH}_{-2,7}$ ) para dihidreto de Nd ( $\text{NdH}_{-1,9}$ ) (250 a 400 °C):

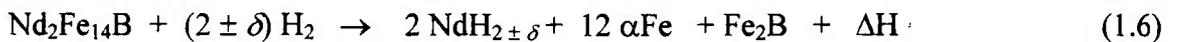


iii) dessorção total do dihidreto de Nd (550 a 650 °C):



Outra maneira de produzir ímãs permanentes são os consolidados com resina, que vem sendo utilizada com a finalidade de diminuir custos na produção sem diminuir sua performance, uma vez que não há necessidade da etapa de sinterização. O desenvolvimento do processo de hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (HDDR) na fabricação de ímãs permanentes de terras raras, consolidados com resina, tem como finalidade aumentar ainda mais seu consumo, visto que, com a aplicação deste processo na fabricação de ímãs é possível obter produtos finais com melhores propriedades magnéticas e com melhor relação de custo e benefício.

GUTFLEISCH et al. (1995) e BOLLERO et al. (2000) reportaram que, neste processo HDDR, a primeira etapa, que é a hidrogenação do material, ocorre conforme o processo HD dos ímãs sinterizados, variando o teor de hidrogênio absorvido, que por sua vez, depende da pressão e temperatura. Após esta etapa ocorre a desproporção da fase matriz, à temperatura de  $\sim 800$  °C, conforme a equação 1.6:



onde  $\delta$  depende da pressão e temperatura. Na etapa seguinte, de dessorção do hidrogênio, os constituintes da reação se recombinaem sob vácuo para formar a fase termodinamicamente estável,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (tamanho de grão  $< 0,3$   $\mu\text{m}$ ), como mostrado na equação 1.7 (AHMED et al. 1996):



Neste trabalho, ímãs sinterizados de (Nd,Dy)-Fe-B-Nb foram produzidos utilizando-se o processo HD com o objetivo de estudar a influência da microestrutura inicial das ligas magnéticas obtidas em duas formas, lingote e lamelar, e também, verificar o comportamento dos ímãs, variando-se as condições de processamento, em relação às suas propriedades magnéticas. O efeito do disprósio e nióbio nas propriedades magnéticas e microestrutura nos ímãs Nd-Fe-B também foi avaliado. A título de comparação, foram produzidos ímãs permanentes com a liga comercial  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  (Neomax).

A segunda etapa deste trabalho teve como objetivos: i) desenvolver o sistema de processamento de ímãs pelo processo de hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (HDDR), ii) determinar as propriedades magnéticas dos pós obtidos pelo processo HDDR, preparados com a liga (Pr,Dy)-(Fe,Co)-B-Nb, sem e após tratamento térmico, iii) estudar a influência de parâmetros de processamento na obtenção de pós HDDR e na sua microestrutura e, iv) produzir ímãs HDDR com a liga Pr-Fe-B-Co-Zr a título de comparação, em relação às propriedades magnéticas.

Outro objetivo deste trabalho foi avaliar a variação do módulo de elasticidade (E), módulo de Young, com a variação da temperatura em ligas à base de Nd-Fe-B e sua influência nas propriedades magnéticas finais nos ímãs HD sinterizados.

## 2 – REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 - ÍMÃS SINTERIZADOS DE TERRAS RARAS-FERRO-BORO

Ímãs permanentes à base de terras raras (TR) têm sido amplamente estudados nas últimas décadas. Estes ímãs apresentam propriedades magnéticas superiores às dos ímãs de Alnico e Ferrites e os primeiros a serem pesquisados foram os de Samário-Cobalto (Sm-Co), na década de 60, que apresentavam produto de energia ((BH)máx) de 160 kJ/m<sup>3</sup> (20 MGOe) e temperatura de Curie (T<sub>C</sub>) superior a 600 °C. Estes ímãs tinham como desvantagem, o alto custo devido às matérias primas e, este fato, levou ao desenvolvimento de novos materiais, principalmente da família TR-Fe.

SAGAWA et al. (1984-A) foram uns dos pioneiros no desenvolvimento de um novo composto ternário à base de neodímio (Nd), ferro (Fe) e boro (B), com estrutura tetragonal, que apresentou propriedades magnéticas extraordinárias, por ex., (BH)máx. de 290 kJ/m<sup>3</sup> (36,5 MGOe). Além de apresentar propriedades magnéticas superiores às dos ímãs de Sm-Co, este novo material apresentou menor custo de produção e fontes de matéria prima abundantes. Outra característica importante desta fase tetragonal é a anisotropia uniaxial paralela ao eixo *c*, que não é apresentado pelos compostos binários TR-Fe. Como desvantagem, estes materiais apresentaram coeficientes de temperatura de remanência (B<sub>r</sub>) e coercividade (iH<sub>c</sub>) elevados e também, baixa temperatura de Curie.

No mesmo período, CROAT et al. (1984) desenvolveram ligas isotrópicas de Nd-Fe-B e Pr-Fe-B, preparadas por solidificação rápida. Estes materiais apresentaram boas propriedades magnéticas com (BH)máx de 110 kJ/m<sup>3</sup> e a curva de magnetização em função da temperatura revelou uma T<sub>C</sub> de 312 °C (585 K). Também, HADJIPANAYIS et al. (1984) prepararam ligas TR-Fe-M onde M= boro (B), silício (Si), alumínio (Al), gálio (Ga) ou germânio (Ge), por resfriamento rápido, obtendo ligas isotrópicas e coercividade em torno de 1030 kA/m.

A estrutura cristalina do composto ternário apresentado como  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , cuja célula unitária está apresentada na Figura 2.1, foi determinada por HERBST et al. (1984, 1985) e GIVORD et al. (1984) por difração de nêutrons. SAGAWA et al. (1984-B) também determinaram a estrutura cristalina deste composto mas, por difração de raios X. A simetria da rede apresentada por este composto é tetragonal (grupo espacial  $P4_2/mnm$ ) e cada célula unitária contém quatro fórmulas unitárias por molécula ou 68 átomos. Nesta rede o ferro se apresenta em seis posições cristalográficas distintas, a terra rara em duas posições diferentes e o boro em apenas uma posição. Cada célula unitária da estrutura  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (mostrada na Figura 2.1) está relacionada como do tipo  $\text{CaCu}_5$ . Na Tabela 2.1 estão mostrados os parâmetros de rede e um resumo das características magnéticas de alguns compostos  $(\text{TR})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

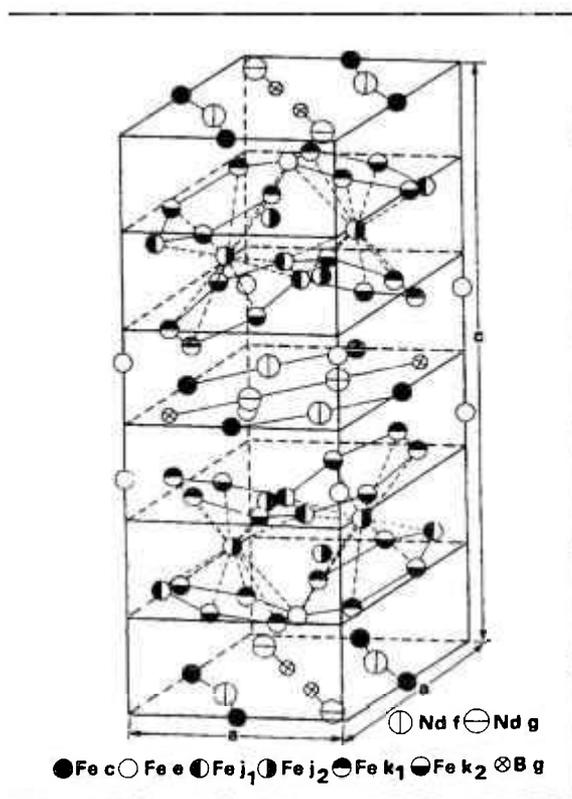


Figura 2.1 - Célula unitária da estrutura tetragonal  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (HERBST et al. 1984).

Estudos experimentais da projeção do “liquidus” no diagrama de fases do sistema ternário Nd-Fe-B foram realizados por MATSUURA et al. (1985), STADELMAIER (1984), SCHNEIDER (1986), HENIG (1987), BUSCHOW (1986), SAGAWA (1987) e LEMARCHAND (1990), que contribuíram para o desenvolvimento deste diagrama de fases, apresentado na Figura 2.2.

Tabela 2.1 – Parâmetros de rede, propriedades magnéticas e temperatura de Curie ( $T_C$ ) de alguns compostos  $(\text{TR})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (HERBST e CROAT (1991) e HIROSAWA et al. (1986)).

Composto	$a(\text{nm})$ $c(\text{nm})$		$a(\text{nm})$ $c(\text{nm})$		300 K (HIROSAWA)		$T_C$ (K)
	(HERBST)		(HIROSAWA)		I (T)	$H_A$ (kOe)	
$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0,880	1,223	0,881	1,227	1,56	87	565
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0,880	1,220	0,881	1,221	1,60	67	585
$\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0,876	1,201	0,876	1,199	0,712	167	598

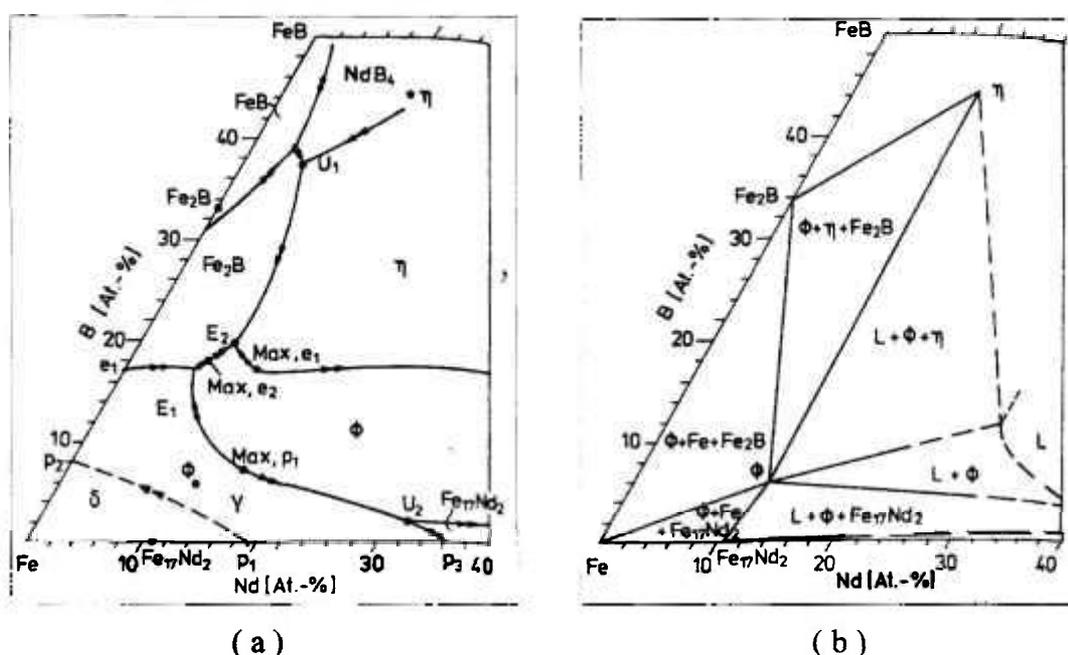


Figura 2.2 – (a) Projecção do “liquidus” do sistema Nd-Fe-B e (b) secção isotérmica a 1000 °C do sistema Nd-Fe-B (SCHNEIDER et al.1986).

A Figura 2.2 (a) mostra que a vizinhança da fase  $\phi$  ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ), é caracterizada pelas curvas de saturação dupla do líquido com Fe e  $\phi$ , com  $\phi$  e  $\eta$  ( $\text{Nd}_{1+x}\text{Fe}_4\text{B}_4$ ) e com  $\phi$  e  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Estas curvas apresentam temperaturas máximas e respectivas reações invariantes a 1180 °C,  $L + \text{Fe} \rightarrow \phi$ , 1115 °C,  $L \rightarrow \phi + \eta$ , e 1110 °C,  $L \rightarrow \phi + \text{Fe}_2\text{B}$  e terminam nas reações invariantes a 1130 °C,  $L + \text{Fe} \rightarrow \phi + \text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ ; 1105 °C,  $L \rightarrow \phi + \text{Fe}_2\text{B} + \text{Fe}$ ; e 1095 °C,  $L \rightarrow \phi + \text{Fe}_2\text{B} + \eta$ . Na Figura 2.2 (b), que é uma secção isotérmica a 1000 °C mostra que o campo entre as duas fases,  $\phi$  e o líquido rico em Nd, existe entre a temperatura máxima de formação da fase  $\phi$  (1180 °C) e a temperatura do eutético ternário em que o último líquido se solidifica (655 °C) (SCHNEIDER et al. 1986).

Para solucionar os problemas apresentados por estes materiais (como a baixa temperatura de Curie e o elevado coeficiente de temperatura do  $B_r$  e  $iH_c$ ), foram realizados estudos com a finalidade de melhorar estas propriedades pela adição de novos elementos químicos e a substituição de um ou mais elementos da liga TR-Fe-B pelo Co, Al, Ni, Nb, Zr, Dy, etc.

O efeito da substituição do ferro (Fe) pelo cobalto (Co) foi, inicialmente, apresentado por SAGAWA et al. (1984-B). Eles verificaram que a  $T_C$  do composto  $Nd_2Fe_{14}B$  aumenta com o teor de Co, assim como, uma elevação do coeficiente de temperatura da remanência do ímã ( $\alpha B_r$ ) mas, com diminuição da coercividade intrínseca. Na Tabela 2.2 estão mostrados os valores da temperatura de Curie ( $T_C$ ) e do  $\alpha B_r$ , que evidenciam a influência da substituição do ferro pelo cobalto nos ímãs sinterizados.

Os coeficientes de temperatura da remanência e da coercividade são determinados pelas equações 2.1 e 2.2:

$$(\alpha B_r) = \{(B_{T_2} - B_{T_1}) / [B_{T_1} \times (T_2 - T_1)]\} \times 100\% \quad (2.1)$$

(STRNAT 1981, NARASIMHAN 1981 e GAUDER et al. 1988)

$$(\alpha_i H_c) = \{(H_{T_2} - H_{T_1}) / [H_{T_1} \times (T_2 - T_1)]\} \times 100\% \quad (2.2)$$

(LEGRAND et al. 1998 e GAUDER et al. 1988)

onde:  $T_1$ , é a temperatura ambiente;  $T_2$ , temperatura de teste;  $B_{T_2}$ ,  $B_{T_1}$ ,  $H_{T_2}$  e  $H_{T_1}$  a remanências e coercividades nas temperaturas  $T_2$  e  $T_1$ , respectivamente.

Tabela 2.2 - Efeito da substituição do ferro pelo cobalto na temperatura de Curie ( $T_C$ ) e no coeficiente de temperatura da remanência ( $\alpha B_r$ ) nos ímãs NdFeB sinterizados.

COMPOSIÇÃO	$T_C$ [°C]	$\alpha B_r$ (%/°C)	Referência
$Nd_{15,0}Fe_{77,0}B_{8,0}$	312	-0,142	SAGAWA(1984-B), MIZOGUCHI(1986)
$Nd_{15,0}Fe_{69,3}Co_{7,7}B_{8,0}$	398	-	SAGAWA(1984-B)
$Nd_{17,0}Fe_{67,5}Co_{8,0}B_{7,5}$	388	-	RONGHUA e QUAN(1987)
$Nd_{15,0}Fe_{61,6}Co_{15,4}B_{8,0}$	467	-	SAGAWA(1984-B)
$Nd_{15,0}Fe_{63,5}Co_{16,0}B_{5,5}$	505	-0,071	MIZOGUCHI(1986)
$Nd_{15,0}Fe_{59,0}Co_{20,0}B_{6,0}$	529	-	MA e NARASIMHAN(1986)

MIZOGUCHI et al.(1986), WEI et al.(1987), RONGHUA e QUAN (1987) mostraram também, que, substituições do ferro por cobalto e alumínio, melhoram os valores de  $\alpha_B$ , e aumentam a  $T_C$  destes ímãs. MA e NARASIMHAN (1986) estudaram, além do Co e Al, a influência do Ni nas propriedades magnéticas e verificaram que, a adição deste elemento, aumenta a  $T_C$  e  $M_s$ , mas diminui a coercividade intrínseca dos ímãs sinterizados. Na Tabela 2.3 está mostrada a variação da  $T_C$  e do coeficiente da temperatura da remanência com a substituição e adição de elementos químicos à liga Nd-Fe-B.

Outras formas encontradas para melhorar a performance dos ímãs Nd-Fe-B foram: i) aumentar a coercividade intrínseca à temperatura ambiente, que possibilita sua utilização a temperaturas elevadas e, ii) aumentar sua resistência à corrosão, que possibilita sua utilização em ambientes corrosivos apresentando também maior vida útil. A seguir, estão apresentados vários trabalhos realizados com a adição ou substituição química na liga Nd-Fe-B com a finalidade de melhorar estas propriedades.

Tabela 2.3 - Efeito da substituição e adição de elementos químicos na  $T_C$  e no coeficiente de temperatura da remanência ( $\alpha_B$ ) nos ímãs NdFeB sinterizados.

COMPOSIÇÃO	$T_C$ [°C]	$\alpha_B$ [%/°C]	Referência
<b>Nd<sub>16,0</sub>Fe<sub>78,0</sub>B<sub>6,0</sub></b>	307	-0,129	WEI(1987)
<b>Nd<sub>17,0</sub>Fe<sub>75,0</sub>Ti<sub>1,0</sub>B<sub>7,0</sub></b>	304	-	RONGHUA E QUAN(1987)
<b>Nd<sub>17,0</sub>Fe<sub>75,5</sub>Al<sub>0,5</sub>B<sub>7,0</sub></b>	308	-	RONGHUA e QUAN(1987)
<b>Nd<sub>12,8</sub>Dy<sub>3,2</sub>Fe<sub>78,0</sub>B<sub>6,0</sub></b>	315	-0,100	WEI(1987)
<b>Nd<sub>16,0</sub>Fe<sub>59,0</sub>Co<sub>20,0</sub>Al<sub>6,0</sub></b>	415	-	MA e NARASIMHAN(1986)
<b>Nd<sub>16,0</sub>Fe<sub>59,0</sub>Co<sub>20,0</sub>Al<sub>4,0</sub>B<sub>2,0</sub></b>	444	-	MA e NARASIMHAN(1986)
<b>Nd<sub>15,0</sub>Fe<sub>59,0</sub>Co<sub>20,0</sub>Al<sub>2,0</sub>B<sub>4,0</sub></b>	478	-	MA e NARASIMHAN(1986)
<b>Nd<sub>15,0</sub>Fe<sub>62,5</sub>Co<sub>16,0</sub>Al<sub>1,0</sub>B<sub>5,5</sub></b>	500	-0,071	MIZOGUCHI(1986)
<b>Nd<sub>15,0</sub>Fe<sub>50,0</sub>Co<sub>20,0</sub>Ni<sub>6,0</sub>B<sub>9,0</sub></b>	507	-	MA e NARASIMHAN(1986)
<b>Nd<sub>16,0</sub>Fe<sub>53,04</sub>Co<sub>23,4</sub>Al<sub>1,56</sub>B<sub>6,0</sub></b>	520	-0,075	WEI(1987)
<b>Nd<sub>11,2</sub>Dy<sub>4,8</sub>Fe<sub>54,6</sub>Co<sub>23,4</sub>B<sub>6,0</sub></b>	535	-0,032	WEI(1987)

SAGAWA et al. (1984-B) verificaram que pequenas substituições do neodímio, por elementos de terras raras pesadas como Dy e Tb, aumentam bastante a coercividade intrínseca destes ímãs e WEI et al. (1987) mostraram, também, que, substituições do Nd pelo Dy e, do ferro pelo cobalto e alumínio, alteram também esta propriedade. Neste caso, o aumento da coercividade do ímã, permitiu sua aplicação a temperaturas mais elevadas.

YAMAMOTO et al. (1987) estudaram a influência da substituição do Fe pelo Co nos ímãs Nd-Fe-B na tentativa de esclarecer a ocorrência da mudança na coercividade dos ímãs sinterizados. A diminuição na coercividade foi atribuída à formação de fases magneticamente moles como  $\text{Nd(Fe,Co)}_2$  e  $\text{Nd(Fe,Co)}_3$ . Na Tabela 2.4 estão mostradas as propriedades magnéticas de ímãs Nd-Fe-B com adições de Co, e na Tabela 2.5, com substituições por terras raras pesadas.

Tabela 2.4 - Efeito da substituição do ferro pelo cobalto nas propriedades magnéticas dos ímãs de Nd-Fe-B sinterizados.

<b>Composição</b>	<b><math>B_r</math></b> [mT]	<b><math>iH_c</math></b> [kA/m]	<b>(BH)max</b> [kJ/m <sup>3</sup> ]	<b>Referência</b>
<b>Nd<sub>14,0</sub>Fe<sub>78,0</sub>B<sub>8,0</sub></b>	1370	724	352	KIM(1988)
<b>Nd<sub>15,0</sub>Fe<sub>77,0</sub>B<sub>8,0</sub></b>	1230	955	290	SAGAWA(1984-A)
<b>Nd<sub>16,0</sub>Fe<sub>78,0</sub>B<sub>6,0</sub></b>	1240	700	280	WEI(1987)
<b>Nd<sub>15</sub>Fe<sub>69,3</sub>Co<sub>7,7</sub>B<sub>8</sub></b>	1230	800	290	SAGAWA(1984-B)
<b>Nd<sub>15</sub>Fe<sub>61,6</sub>Co<sub>15,4</sub>B<sub>8</sub></b>	1210	820	290	SAGAWA(1984-B)
<b>Nd<sub>15</sub>Fe<sub>63,5</sub>Co<sub>16,0</sub>B<sub>5,5</sub></b>	1360	493	329	MIZOGUCHI(1986)

As revisões feitas por SEEGER et al. (1994) e KIM e CAMP (1997) mostraram que adições de elementos químicos que substituem os elementos da fase magnética dura, como o cobalto e as terras raras pesadas, tais como disprósio (Dy), térbio (Tb) e praseodímio (Pr), alteram, por exemplo, os parâmetros intrínsecos do material e a  $T_C$ , aumentam a anisotropia e, portanto, aumentam a coercividade. Entretanto, diminuem a magnetização de saturação e, desta forma, reduzem a remanência e produto de energia.

Tabela 2.5 - Propriedades magnéticas de vários ímãs de Nd-Fe-B sinterizados com substituição do neodímio pelo Dy e Tb (terras raras pesadas) e do ferro pelo cobalto.

Composição	$B_r$ [mT]	$iH_c$ [kA/m]	(BH)max [kJ/m <sup>3</sup> ]	Referência
$Nd_{15,0}Fe_{77,0}B_{8,0}$	1230	955	290	SAGAWA(1984-A)
$Nd_{12,8}Dy_{1,0}Fe_{78,6}B_{7,6}$	1300	780	320	SU(1987)
$Nd_{12,6}Dy_{1,4}Fe_{78,0}B_{8,0}$	1280	1297	310	KIM(1988)
$Nd_{16,0}Dy_{1,1}Fe_{75,1}B_{7,8}$	1050	1018	157	PARKER(1987)
$Nd_{12,7}Dy_{2,3}Fe_{77,0}B_{8,0}$	1120	1663	245	SU(1987)
$(Nd_{0,88}Dy_{0,12})(Fe_{0,92}B_{0,08})_{5,8}$	1170	1670	263	TOKUNAGA(1985)
$(Nd_{0,88}Dy_{0,12})(Fe_{0,92}B_{0,08})_{5,6}$	1110	1313	231	TOKUNAGA(1987-B)
$Nd_{14,4}Dy_{1,6}Fe_{77,0}B_{7,0}$	1170	955	-	JINFANG(1992)
$Nd_{14,0}Dy_{2,0}Fe_{77,0}B_{7,0}$	1120	1719	239	GONG(1991)
$(Nd_{0,9}Tb_{0,1})(Fe_{0,92}B_{0,08})_{5,8}$	1275	1615	310	TOKUNAGA(1985)
$Nd_{12,8}Dy_{3,2}Fe_{78,0}B_6$	1070	1990	216	WEI(1987)
$(Nd_{0,8}Dy_{0,2})(Fe_{0,86}Co_{0,06}B_{0,08})_{5,5}$	1120	1791	239	TOKUNAGA(1987-A)
$Nd_{12,4}Dy_{3,6}Fe_{71,0}Co_{5,0}B_8$	1060	1536	223	SU(1987)
$Nd_{11,2}Dy_{4,8}Fe_{54,6}Co_{23,4}B_6$	1030	1018	191	WEI(1987)

Elementos metálicos refratários tais como nióbio (Nb), vanádio (V), tungstênio (W), cromo (Cr), zircônio (Zr), titânio (Ti), etc., também aumentaram a coercividade intrínseca destes ímãs. Estes aditivos evitam a formação do Fe- $\alpha$  inibindo o crescimento do grão durante a sinterização e podem formar boretos no contorno de grão ou dentro da fase principal  $Nd_2Fe_{14}B$ . Devido à formação de uma fase não magnética com estes elementos, se reduz bastante a remanência e o produto de energia. Na Tabela 2.6 estão mostradas as propriedades magnéticas de ímãs com adições destes elementos.

Tabela 2.6 - Efeitos da substituição do neodímio pelas terras raras pesadas, do ferro pelo cobalto e por elementos refratários nas propriedades magnéticas dos ímãs de Nd-Fe-B sinterizados.

Composição	$B_r$ [mT]	$H_c$ [kA/m]	(BH)max [kJ/m <sup>3</sup> ]	Referência
$Nd_{15,0}Fe_{75,0}Ti_{2,0}B_{8,0}$	1200	668	-	HONGZU(1987)
$Nd_{16}Fe_{72,0}V_{4,0}B_8$	1150	1380	249	SAGAWA(1990)
$Nd_{15,0}Fe_{68,0}Co_{5,0}V_{4,0}B_{8,0}$	1160	1350	248	SAGAWA(1990)
$Nd_{14,4}Dy_{1,6}Fe_{72,0}V_{4,0}B_8$	1070	2080	218	SAGAWA(1990)
$Nd_{14,5}Dy_{1,5}Fe_{76,0}Nb_{1,0}B_{7,0}$	1050	1273	197	PARKER(1987)
$Nd_{12,5}Dy_{2,2}Fe_{76,1}Nb_{1,2}B_8$	1110	1647	238	SU(1987)
$Nd_{14,4}Dy_{1,6}Fe_{75,0}Nb_{2,0}B_{7,0}$	1140	1178	-	JINFANG(1992)
$(Nd_{0,8}Dy_{0,2})(Fe_{0,845}Co_{0,06}Nb_{0,015}B_{0,08})_{5,5}$	1085	1981	227	TOKUNAGA(1987-A)
$(Nd_{0,8}Dy_{0,2})(Fe_{0,835}Co_{0,06}Nb_{0,015}Ga_{0,01}B_{0,08})_{5,5}$	1045	2156	208	TOKUNAGA(1987-A)

Adições de elementos metálicos com baixo ponto de fusão, tais como, alumínio (Al), gálio (Ga), cobre (Cu), estanho (Sn) ou zinco (Zn), que formam fases intergranulares que modificam o contorno de grão, aumentam efetivamente a coercividade ( $H_c$ ). A função destes aditivos na fase intergranular é formar compostos não magnéticos, que podem isolar magneticamente o grão da fase principal durante a sinterização. Entretanto, a maior parte destes aditivos atua desfavoravelmente, diminuindo a magnetização de saturação da fase principal e, desta forma, reduzindo a remanência e produto de energia. Na Tabela 2.7 estão mostradas as propriedades magnéticas de ímãs Nd-Fe-B com estes elementos.

KIM e CAMP (1997) reportaram que ímãs à base de Nd-Fe-B com grande aumento no produto de energia estão sendo desenvolvidos, ampliando desta forma suas aplicações industriais. Ímãs com valores de (BH)máx. de 430 kJ/m<sup>3</sup> (54 MGOe) foram obtidos em laboratório e, industrialmente, com valores em torno de 360 kJ/m<sup>3</sup> (45 MGOe). Entretanto, algumas propriedades como, baixa estabilidade térmica (baixa  $T_c$  e coeficiente de temperatura elevado do  $B_r$  e  $H_c$ ) e baixa resistência à corrosão, têm limitado suas aplicações.

Tabela 2.7 - Efeito da substituição do neodímio pelas terras raras pesadas e do ferro pelo cobalto e, também, adições de modificadores do contorno de grão e elementos refratários nas propriedades magnéticas dos ímãs de Nd-Fe-B sinterizados.

Composição	$B_r$ [mT]	$iH_c$ [kA/m]	(BH) <sub>max</sub> [kJ/m <sup>3</sup> ]	Referência
$Nd_{15}Fe_{76,5}Al_{0,5}B_8$	1190	867	258	TENAUD(1990)
$Nd_{13,0}Dy_{1,0}Fe_{77,0}Al_{1,0}B_{8,0}$	1310	1305	331	KIM(1988)
$Nd_{15}Fe_{62,5}Co_{16,0}Al_{1,0}B_{5,5}$	1320	875	326	MIZOGUCHI(1986)
$Nd_{16,0}Fe_{53,04}Co_{23,4}Al_{1,56}B_{6,0}$	1250	867	279	WEI(1987)
$Nd_{15,0}Fe_{48,0}Co_{20,0}Ni_{4,0}B_{13,0}$	1010	828	191	MA(1986)
$Nd_{12,0}Dy_{3,0}Fe_{75,0}Al_{1,5}Nb_{1,0}B_{7,5}$	1120	2228	247	FUKUNO(1990)
$Nd_{13}Dy_{0,3}Co_{5,5}Fe_{79,97}B_{6,1}Nb_{0,3}Ga_{0,08}Al_{0,2}Cu_{0,05}$	1444	1042	406	ENDO(1994)

A substituição do Nd pelas terras raras pesadas Dy e Tb nas ligas Nd-FeB foi estudada por TOKUNAGA et al. (1985), também com a finalidade de aumentar a coercividade intrínseca à temperatura ambiente nos ímãs sinterizados. Eles realizaram vários tratamentos térmicos nos ímãs após sinterização, variando a taxa de resfriamento. Os resultados mostraram que, com tratamento térmico adequado, foi possível aumentar o  $iH_c$  para valores de 1590 kA/m.

A influência da adição do elemento refratário vanádio (V) à liga (Nd,Dy)-Fe-Co-B foi estudada por TENAUD et al. (1990) e SAGAWA et al. (1990), que verificaram que ímãs produzidos com esta liga apresentaram aumento na coercividade e também na resistência à corrosão. Já, HONGZU et al. (1987) estudaram a influência do Ti na liga Nd-Fe-B e verificaram que, os ímãs produzidos, apresentaram coeficiente de temperatura elevado em relação ao ímã sem Ti. SU et al. (1987) estudaram a influência da adição de nióbio (Nb) à liga (Nd,Dy)-Fe-Co-B, obtendo ímãs com alta coercividade e com grande redução na perda irreversível magnética.

A influência da adição combinada de elementos de alto e baixo ponto de fusão, foi estudada por TOKUNAGA et al. (1987-A), que prepararam ímãs de Nd-Dy-Fe-Co-B com adições de Al, Nb e Ga e verificaram um aumento na estabilidade térmica. Os

resultados mostraram que a substituição do Nd pelo Dy aumentou  $iH_c$  pelo aumento do  $H_A$  da matriz  $(Nd,Dy)_2Fe_{14}B$ . A substituição do Fe pelo Co aumentou a  $T_C$  sem variar o  $iH_c$ . Uma pequena adição de Ga aumentou bastante o  $iH_c$  destes ímãs e, adições combinadas de Nb e Ga, aumentaram o  $iH_c$  sem mudar a  $T_C$  da fase matriz. Os ímãs com Nb e Ga que apresentaram melhor estabilidade térmica foram os de composição com menores teores de Ga (composição mostrada na tabela 2.7).

KIM (1988) estudou a influência da adição do Dy e Al à liga Nd-Fe-B, e verificou que, adições na mesma proporção destes elementos, forneceram propriedades magnéticas superiores, quando comparadas com ímãs sem estes elementos.

TOKUNAGA et al. (1987-B) estudaram o efeito da adição de Nb na perda magnética irreversível em função da temperatura dos ímãs Nd-Fe-B. Mostraram que adições de Nb aumentaram o fator de quadratura (FQ), diminuíram levemente o  $B_r$ , reduziram a perda magnética irreversível e aumentaram o  $iH_c$ , melhorando desta forma, a estabilidade destes ímãs a temperaturas elevadas. O aumento do  $iH_c$  indica que o nióbio pode ser encontrado no contorno de grão e a pequena diminuição do  $B_r$ , que também pode ser encontrado na matriz.

A influência do Dy nos ímãs Nd-Fe-B também foi estudada por GONG et al. (1991), que observaram um aumento da coercividade intrínseca e diminuição da remanência com o teor de Dy. Com adição de 2% at. de Dy obtiveram boas propriedades magnéticas e coercividade intrínseca de 1670 kA/m. Verificaram que, após análise da liga com adição de Dy por difração de raios X, não houve alteração da estrutura cristalina da fase principal  $Nd_2Fe_{14}B$ . Este ímã apresentou coeficiente de temperatura da coercividade ( $\alpha_iH_c$ ) menor do que o obtido com a liga sem Dy.

YANG et al. (1993) também estudaram a influência da substituição do Nd pelo Dy nas propriedades magnéticas e nas fases presentes nos ímãs. Eles mostraram que há uma substituição preferencial (maior) do Dy na fase matriz  $(Nd,Dy)_2Fe_{14}B$  do que nas outras fases (ricas em Nd e B) e que, o aumento da coercividade obtido no ímã, está relacionado com esta substituição ( $H_A$  da fase  $(Nd,Dy)_2Fe_{14}B$  é maior que da fase  $Nd_2Fe_{14}B$ ).

FUKUNO et al. (1990) estudaram o efeito da adição combinada dos elementos Al, Ga, Nb e W à liga (Nd,Dy)-Fe-B, nas propriedades magnéticas dos ímãs, com a finalidade de aumentar a coercividade e diminuir o coeficiente de temperatura da coercividade. Para ampliar a aplicabilidade comercial destes ímãs, especialmente a altas temperaturas, são essenciais alta coercividade e pequeno coeficiente de temperatura da coercividade. Como a coercividade dos ímãs sinterizados de Nd-Fe-B é controlada pelo campo de nucleação do domínio magnético reverso, próximo do contorno de grão, então o campo de desmagnetização pode ser expresso como mostrado na equação 2.3:

$$\mu_0 \cdot iH_c = c \cdot \mu_0 \cdot H_A - N \cdot I_S \quad (2.3)$$

onde  $H_A$  e  $I_S$  são o campo de anisotropia e polarização espontânea ( $I_S = \mu_0 \cdot M_S$ ) da fase matriz, respectivamente. Sendo,  $(\mu_0 \cdot H_A) = 6,7$  T e  $M_S = 32,5$   $\mu_B$ /f.u. (magneton de Bohr/fórmula unitária) a 300 K, para a fase  $Nd_2Fe_{14}B$ . Os parâmetros  $c$  e  $N$  são independentes da temperatura e,  $c$  varia com o tamanho e o grau de isolamento do grão e,  $N$ , com o acabamento superficial do contorno de grão após tratamento térmico (HIROSAWA 1989).

A substituição do Nd pelo Dy aumentou  $(\mu_0 \cdot iH_c)$  pelo aumento do  $(\mu_0 \cdot H_A)$  da fase matriz. Todos os elementos adicionados provocaram um aumento da coercividade intrínseca, sem alterar a  $T_C$  da matriz. Verificaram também, que os coeficientes  $c$  e  $N$  foram diferentes para as ligas estudadas, mas as propriedades magnéticas obtidas à temperatura ambiente foram muito similares. Este fato foi devido ao aumento de  $c$  e  $N$  para todos os ímãs. As adições de Nb e W (elementos com alto ponto de fusão) contribuíram ainda mais para o aumento destes coeficientes e a razão para os altos valores de  $c$  foi devido ao controle do crescimento de grão na etapa de sinterização. Os altos valores de  $N$  foram atribuídos à irregularidade dos grãos.

A substituição do Nd pelo Dy e a adição combinada de Nb, Ga, Al e Cu na liga Nd-Fe-B foi estudada por ENDOH e SHINDO (1994) com a finalidade de melhorar as propriedades magnéticas dos ímãs produzidos. Verificaram que, ao aumentar a fração volumétrica da fase  $\phi$  ( $Nd_2Fe_{14}B$ ), conseqüentemente, diminuíram as fases ricas em B e Nd. Além disso, controlando o teor de oxigênio e a porosidade do ímã produzido com a liga (Nd,Dy)-Fe-B-Nb-Ga-Al-Cu, obtiveram altas propriedades magnéticas. O ímã

apresentou (BH)máx superior a  $358 \text{ kJ/m}^3$  (45 MGOe) e  $iH_c$  superior a 1030 kA/m (13 kOe).

### 2.1.1 – PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO-DECREPITAÇÃO (HD)

Atualmente, o processo de metalurgia do pó, é o método mais utilizado na produção de ímãs de NdFeB. A importância da inclusão da etapa de decrepitação por hidrogênio (HD), na produção destes ímãs, é atribuída à facilidade de absorção de hidrogênio pela liga, transformando-a rapidamente em um material friável. Desta forma, a etapa de britagem do lingote, do processo de preparação dos ímãs, pode ser eliminada, além de se diminuir consideravelmente o tempo de moagem.

O início do estudo de decrepitação por hidrogênio da liga  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  foi realizado por HARRIS et al. (1985) no qual foi mostrado que, durante a exposição da liga ao hidrogênio, à temperatura ambiente, esta absorve hidrogênio formando um hidreto metálico com conseqüente aumento do seu volume e, desta forma, decrepitação da liga.

O tamanho, a distribuição e a natureza colunar do cristalito do material decrepitado são consistentes com a estrutura inicial. O material decrepitado mostrou ser constituído de cristalitos individuais, extremamente friáveis, podendo ser reduzidos facilmente para partículas muito finas.

A dessorção do hidrogênio, verificada durante o aquecimento do material decrepitado, ocorreu em dois estágios, sendo o primeiro da fase matriz  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (de 150 a 260 °C) e o segundo da fase rica em Nd no contorno de grão (de 350 a 650 °C).

HARRIS (1987) mostrou a possibilidade de se produzir ímãs após decrepitação por hidrogênio das ligas, com significativas vantagens em relação ao processo convencional de produção de ímãs Nd-Fe-B. Verificou que, a forma do pó decorrente da fratura no processo de decrepitação por hidrogênio, é dependente do estado inicial da liga e, determinou que pode ser de três tipos: i) de cristais equiaxiais, colunares ou variações destas formas, se a fratura for intergranular; ii) de pó com forma irregular e com aspecto acicular, se a fratura for transgranular (neste caso o material HD se forma ao acaso) e, iii) de forma lamelar com superfície irregular, se a falha for dúctil.

A produção de ímãs de Nd-Fe-B utilizando a rota de decrepitação por hidrogênio e moagem por atrito (“attritor milling”) foi realizada por McGUINNESS et al. (1986). O procedimento experimental adotado para produzir ímãs HD foi o seguinte: i) o lingote bruto de fusão foi quebrado até se obter pedaços de 1 a 2 cm<sup>3</sup>, colocados em seguida, em um vaso de aço inoxidável para hidrogenação; ii) o vaso foi então submetido a vácuo antes de adicionar o hidrogênio; iii) o hidrogênio foi introduzido no vaso até uma pressão de 40 bar à temperatura ambiente (estudos posteriores mostraram que pressão de 1 bar pode ser utilizada nesta etapa); iv) a absorção de H<sub>2</sub> pela liga foi acompanhada de aumento da temperatura (natureza exotérmica da absorção de hidrogênio); v) após a etapa de decrepitação por hidrogênio, o pó (tamanho de partícula menor que 1 mm) foi transferido para o moinho para sua moagem utilizando ciclohexano como meio de moagem; vi) após moagem, o pó foi seco para a obtenção dos ímãs. Os ímãs produzidos apresentaram boas propriedades magnéticas ( $B_r = 1175$  mT e  $H_c = 740$  kA/m).

A etapa de absorção de hidrogênio pela liga Nd-Fe-B foi estudada por OESTERREICHER e OESTERREICHER (1984) que constataram a formação do hidreto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>BH<sub>2,7</sub>. Este hidreto, que apresenta um campo de anisotropia de 1590 kA/m é oriundo da absorção de hidrogênio pela fase magnética Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, que tem campo de anisotropia axial de 6050 kA/m à temperatura ambiente. Na Tabela 2.8 está mostrado o teor de hidrogênio absorvido pela liga Nd-Fe-B.

Tabela 2.8 - Teor de hidrogênio absorvido pelas ligas Nd-Fe-B.

<b>Estequiometria do hidreto</b>	<b>Referência</b>
<b>Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub>H<sub>18</sub></b>	CADOGAN E COEY (1986)
<b>Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub>H<sub>29</sub></b>	WIESINGER (1987)
<b>Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub>H<sub>25</sub></b>	POLLARD (1986)
<b>Nd<sub>16</sub>Fe<sub>76</sub>B<sub>8</sub>H<sub>28</sub></b>	McGUINNESS(1986)
<b>Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>BH<sub>z</sub> (z<sub>máx</sub>=4,1)</b>	POLLARD (1986)
<b>Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>BH<sub>2,7</sub></b>	OESTERREICHER(1984)

CADOGAN e COEY (1986), WIESINGER ET AL. (1987) e POLLARD e OESTERREICHER (1986) também estudaram o efeito da absorção de hidrogênio pela liga Nd-Fe-B e obtiveram valores de hidrogênio diferenciados no hidreto (Tabela 2.8).

HARRIS et al. (1987) estudaram a absorção e a dessorção de hidrogênio pela liga Nd-Fe-B e seu efeito sobre a microestrutura. Observaram que, para a liga estequiométrica  $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$  ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ), foi necessário realizar tratamento térmico da liga para eliminar o Fe livre e, para que ocorresse a absorção de hidrogênio, foi necessário aquecer a liga até 160 °C. Já, para a liga  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  não foi necessário o aquecimento devido à presença da fase rica em Nd no contorno de grão.

Um estudo sobre a absorção e a dessorção de hidrogênio na liga Nd-Fe-B, variando-se o teor de Nd para verificar a influência da fase rica em Nd na reação, foi realizado por McGUINNESS et al. (1988). Eles supuseram que a fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  absorve 3,3 átomos de hidrogênio por fórmula unitária e que, cada átomo de Nd na fase rica em neodímio, está associado com 2,8 átomos de hidrogênio. Na Tabela 2.9 está mostrada a quantidade de hidrogênio absorvido pelas ligas Nd-Fe-B.

Tabela 2.9 - Valores do número total de átomos de H absorvidos pelas ligas Nd-Fe-B variando-se o teor de Nd e pelas fases  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e rica em Nd presentes na liga.

Estequiometria do hidreto Determinado experimentalmente	Valores calculados - Total no. Átomos de H	
	fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	fase rica em Nd
$\text{Nd}_{27}\text{Fe}_{67}\text{B}_6\text{H}_{64,7}$	15,6	48,7
$\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{73,75}\text{B}_{6,25}\text{H}_{42,4}$	16,4	27,8
$\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8\text{H}_{31,9}$	16,9	14,9
$\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{80,5}\text{B}_{6,5}\text{H}_{26,4}$	17,5	4,6
$\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}\text{H}_{21,6}$	17,8	0,6
$\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}\text{H}_{20}$ (homogeneizada)	20	0

Um esquema detalhado do posicionamento do hidrogênio foi realizado por ISNARD et al. (1995) utilizando a técnica de difração de nêutrons. Verificaram que o composto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  pode absorver até cinco átomos de H por fórmula unitária e 88 átomos por célula unitária. Na Figura 2.3 está mostrada a estrutura do cristal  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  com as posições intersticiais que podem ser ocupadas pelo hidrogênio e na Tabela 2.10 a porcentagem nas diferentes posições intersticiais ocupadas no composto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ , sendo  $x = 1$  a 4.

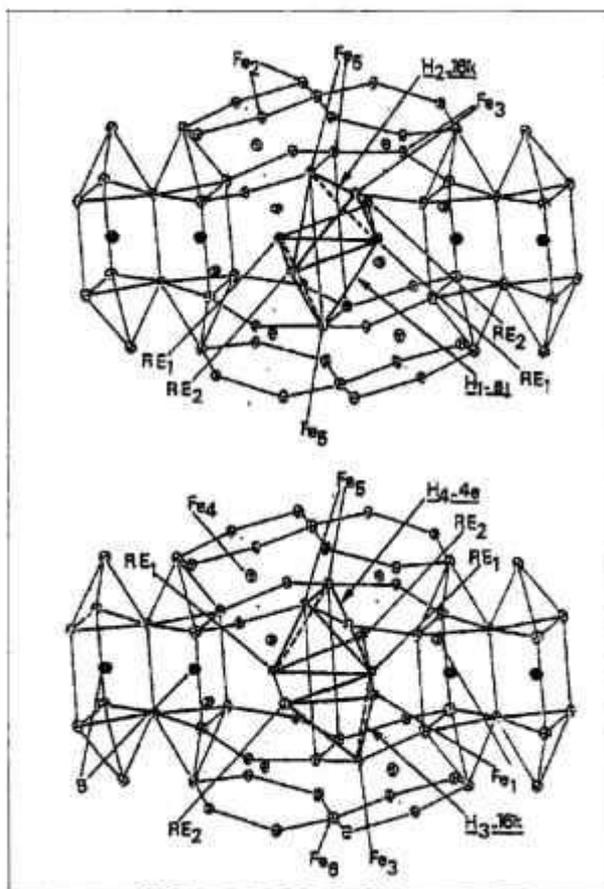


Figura 2.3 - Parte da estrutura cristalina do  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$  com as posições de ocupação do H no tetraedro (FRUCHART et al. 1997).

Tabela 2.10 - Local de ocupação em porcentagem, nas diferentes posições intersticiais, dos átomos de hidrogênio no hidreto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ , sendo  $x = 1$  a 4.

Local	Posição	x= 1	x= 2	x= 3	x= 4
H(1)	8 <i>j</i>	50	41	39	24
H(2)	16 <i>k</i> <sub>1</sub>	1	26	38	48
H(3)	16 <i>k</i> <sub>2</sub>	0	0	23	49
H(4)	4 <i>e</i>	0	0	9	37

McGUINNESS et al. (1989) e SCHOLZ et al. (1987) produziram ímãs de Nd-Fe-B utilizando o processo HD e moagem por jateamento de partículas (“jet milling”), variando a temperatura de sinterização. Os resultados da caracterização magnética dos ímãs, mostraram uma melhoria das propriedades magnéticas devido a este tipo de moagem em relação aos ímãs obtidos por moagem por atrito (attritor milling). Na Tabela 2.11 estão apresentadas as propriedades magnéticas de ímãs de Nd-Fe-B obtidas utilizando-se o processo HD.

Tabela 2.11 - Propriedades magnéticas dos ímãs de Nd-Fe-B obtidos com pós HD, utilizando-se vários tipos de moinho na etapa de preparação dos pós.

Composição	$B_r$ [mT]	$H_c$ [kA/m]	(BH)máx [kJ/m <sup>3</sup> ]	Referência
Nd <sub>15</sub> Fe <sub>77</sub> B <sub>8,0</sub> (bolas)	1230	955	290	SAGAWA(1984-A)
Nd <sub>15</sub> Fe <sub>77</sub> B <sub>8</sub> (atrito)	1175	740	250	MCGUINNESS(1986)
Nd <sub>15</sub> Fe <sub>77</sub> B <sub>8</sub> (jateamento)	1240	1010	305	MCGUINNESS(1989)
Nd <sub>14,5</sub> Dy <sub>1,5</sub> Fe <sub>76</sub> B <sub>8</sub> (jateamento)	1145	1570	260	MCGUINNESS(1989)
Nd <sub>16</sub> Fe <sub>76</sub> B <sub>8</sub> (jateamento)	1250	963	278	SCHOLZ (1987)
Nd <sub>16</sub> Fe <sub>76</sub> B <sub>8</sub> (jateamento)	1280	594	294	KIANVASH, HARRIS(1999)
Nd <sub>16</sub> Fe <sub>76</sub> B <sub>8</sub> (bolas)	1275	565	292	KIANVASH, HARRIS(1999)
Nd <sub>16</sub> Fe <sub>76</sub> B <sub>8</sub> (vibratória)	1370	654	331,5	KIANVASH, HARRIS(1999)
Nd <sub>14,5</sub> Dy <sub>1,5</sub> Fe <sub>76</sub> B <sub>8</sub> (jateamento)	1170	1695	262	SCHOLZ (1987)
Nd <sub>14,5</sub> Dy <sub>1</sub> Co <sub>5,5</sub> Fe <sub>72,0</sub> B <sub>7</sub>	1170	1160	-	KIM E CAMP(1997)
Nd <sub>14,5</sub> Dy <sub>1</sub> Co <sub>5,5</sub> Fe <sub>71</sub> Al <sub>1</sub> B <sub>7</sub>	1160	1352	-	KIM E CAMP(1997)
Nd <sub>14,5</sub> Dy <sub>1</sub> Co <sub>5,5</sub> Fe <sub>70</sub> Al <sub>1</sub> B <sub>7</sub> Zr <sub>1</sub> (sh)*	1140	1900	-	KIM E CAMP(1997)
Nd <sub>14,5</sub> Dy <sub>1</sub> Co <sub>5,5</sub> Fe <sub>70</sub> Al <sub>1</sub> B <sub>7</sub> Zr <sub>1</sub> (ch)**	1150	1153	-	KIM E CAMP(1997)

\*(sh) – sem homogeneização da liga (moagem – bolas) \*\* (ch) – com homogeneização.

LIU e KIM (1990) produziram ímãs de Nd-Fe-B por decrepitação por hidrogênio e compararam suas propriedades magnéticas e microestrutura com ímãs preparados sem a etapa de hidrogenação da liga. Verificaram que, para os ímãs produzidos por HD, ocorreu um crescimento anormal de grãos, reduzindo as propriedades magnéticas. O crescimento de grão ocorre normalmente devido ao baixo teor de oxigênio presente nos

ímãs HD e, este fato pode levar a uma diminuição na temperatura de sinterização dos ímãs de Nd-Fe-B. Todavia, verificaram que, para melhorar as propriedades magnéticas dos ímãs HD, foi necessário aumentar o teor de oxigênio presente na amostra. Na Tabela 2.12 estão mostradas as propriedades magnéticas dos ímãs obtidos sob diferentes condições de processamento.

Tabela 2.12 - Propriedades magnéticas de ímãs de Nd-Fe-B obtidas variando o teor de oxigênio e condições de processamento (LIU e KIM).

Condições do pó	$B_r$	$iH_c$	(BH)máx
Nd <sub>15</sub> Fe <sub>77</sub> B <sub>8</sub>	[mT]	[kA/m]	[kJ/m <sup>3</sup> ]
Sem HD	1260	676	297
HD	1230	135	73
HD + oxigênio	1230	700	282

KIANVASH e HARRIS (1999) verificaram que o controle do teor de oxigênio na etapa de moagem melhora as propriedades magnéticas dos ímãs. Eles realizaram estudos utilizando moinho vibratório (vibration milling) para moagem da liga Nd-Fe-B sob atmosfera de hidrogênio, combinado com o processo HD, com a finalidade de diminuir o teor de oxigênio nos ímãs. Os resultados mostraram que houve uma melhora nas propriedades magnéticas e na densidade dos ímãs, quando comparados com os obtidos por moagem por jateamento de partículas e moinho de bolas. Isto foi possível porque houve menor absorção de oxigênio pelo pó produzido sob atmosfera de hidrogênio, que pode ter resultado em um aumento da molhabilidade da fase líquida no contorno de grão, durante a etapa de sinterização.

KIM E CAMP (1997) estudaram a adição de Co, Al e Zr à liga de (Nd,Dy)-Fe-B com a finalidade de aumentar a coercividade e resistência à corrosão de ímãs preparados pelo processo HD. Verificaram que a microestrutura inicial da liga afeta as propriedades magnéticas finais e que, ímãs produzidos com a liga bruta de fusão (que apresentou as fases: Fe- $\alpha$  livre, rica em Nd, rica em Zr e Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B), mostraram maior coercividade que ímãs obtidos com a liga após homogeneização, sem alterar a remanência, que pode ser explicada pela mudança de fase no contorno de grão dos ímãs.

### 2.1.2 - MICROESTRUTURA DOS ÍMÃS Nd-Fe-B

A composição do ímã  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  foi determinada por SAGAWA et al. (1984-B) por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Eles verificaram a presença de três fases, sendo: a fase rica em Nd ( $\sim 95$  % at. Nd), encontrada ao longo do contorno de grão ou no ponto triplo, uma fase rica em B ( $Nd_2Fe_7B_6$ ) e a fase matriz  $Nd_2Fe_{14}B$ .

FIDLER (1985) analisou vários ímãs  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  comerciais e encontrou também as três fases, mas a fase rica em boro  $Nd_2Fe_7B_6$  apresentou diferentes parâmetros de rede quando comparados com os obtidos por SAGAWA et al. (1984-B). Na Tabela 2.13 está mostrada a composição determinada por microscopia eletrônica de transmissão e varredura, para as diferentes fases (concentração Fe/Nd).

Tabela 2.13 - Composição das diferentes fases de ímãs comerciais  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  determinadas por microscopia eletrônica de transmissão e varredura (STEM). Concentração Fe/Nd (% at.).

FASE	SUMITOMO	SHIN-ETSU	CISRI
$Nd_2Fe_{14}B$	7,00	6,58	6,67
$Nd_2Fe_7B_6$	3,83	3,68	3,94
Nd	0,15	0,17	0,18

TOKUNAGA et al. (1985) determinaram a composição das fases nos ímãs sinterizados obtidos com a liga  $Nd(Fe_{0,9}B_{0,1})_{5,5}$  por microscopia eletrônica e os resultados estão mostrados na Tabela 2.14.

Tabela 2.14 - Composição das fases da liga  $Nd(Fe_{0,9}B_{0,1})_{5,5}$  obtidas por microscopia eletrônica conforme TOKUNAGA et al. (1985) (% at.).

Fase	Nd	Fe	B
$Nd_2Fe_{14}B$	12	82	6
Rica em B	12	43	45
Rica em Nd	94	6	-

SCHREY (1986) estudou a microestrutura de ímãs sinterizados de Nd-Fe-B com adições de alumínio (Al). Ele mostrou que o Al substitui o Fe na fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e, para altas concentrações deste elemento (6 % at.) há formação de uma nova fase rica em Al, com a seguinte composição  $\text{Fe}_{64}\text{Nd}_{23}\text{Al}_{13}$  (%at.).

MIZOGUCHI et al. (1986) estudaram a microestrutura dos ímãs Nd-Fe-Co-B com adição de Al e observaram a presença de três fases,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , a fase rica em Nd e a fase Laves  $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Co})_2$ . Resultados de difração de raios-X mostraram que a adição do Al desloca as raia de difração da fase  $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Co})_2$  para o campo de baixo ângulo, indicando que, além da presença de átomos de Al na fase matriz, eles estão presentes na fase Laves.

As fases presentes nos ímãs sinterizados de  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{67}\text{Co}_{10}\text{B}_8$  foram identificadas por YAMAMOTO et al. (1987) por microscopia eletrônica de varredura (EDS). As fases encontradas foram: a matriz  $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$ , a rica em boro  $\text{Nd}_{1+\epsilon}(\text{Fe},\text{Co})_4\text{B}_4$  e a fase Laves  $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Co})_2$ . Nestes ímãs, a fase Laves, que é magneticamente mole, pode ser formada pela transformação peritética em torno do grão da matriz  $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$ , conectar-se magneticamente com outro grão da fase matriz e atuar como local de nucleação do domínio reverso, prejudicando desta forma, suas propriedades magnéticas.

SAGAWA et al. (1990) estudaram a microestrutura dos ímãs sinterizados de Nd-Fe-B com vanádio (V) e determinaram três fases,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , a fase rica em Nd e  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  substituindo o boreto  $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$  presente nos ímãs convencionais.

Um estudo microestrutural de ímãs sinterizados de  $\text{Nd}_{15-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  foi realizado por YANG et al. (1993) para verificar a substituição do Nd pelo Dy nas fases presentes nestes ímãs. As fases encontradas foram a fase matriz magnética dura  $(\text{Nd},\text{Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , a fase rica em Nd e a rica em boro. A razão Dy/Nd da fase  $(\text{Nd},\text{Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  foi duas vezes maior em relação à presente nas fases ricas em Nd e B, indicando que, há uma substituição preferencial do Nd pelo Dy na fase matriz. Na Tabela 2.15 está mostrada a composição das fases destes ímãs.

Tabela 2.15 – Composição (% at.) das fases presentes nos ímãs sinterizados de  $Nd_{15-x}Dy_xFe_{77}B_8$  determinada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), sem considerar o teor de boro.

FASES	x	Nd	Dy	Fe	Dy/Nd
(Nd,Dy) <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B		12,63	-	87,37	-
Rica em Nd	0	95,45	-	4,55	-
Boreto		21,77	-	78,23	-
(Nd,Dy) <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B		11,57	0,58	87,85	0,05
Rica em Nd	0,5	91,00	2,48	6,52	0,03
Boreto		21,00	0,48	78,52	0,02
(Nd,Dy) <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B		11,59	1,11	87,30	0,10
Rica em Nd	1,0	89,07	4,51	6,42	0,05
Boreto		20,68	0,91	78,41	0,04
(Nd,Dy) <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B		11,03	1,49	87,48	0,14
Rica em Nd	1,5	87,81	6,30	5,89	0,07
Boreto		20,59	1,11	78,30	0,05

A contribuição do Nb para o aumento da coercividade e do fator de quadratura dos ímãs à base de Nd-Fe-B sinterizados, foi abordada em muitos trabalhos de análise microestrutural a fim de entender este processo. PARKER et al. (1987), SCHREY (1988) e RODEWALD e WALL (1989), verificaram a presença de dois tipos de precipitados que se formam dentro da fase  $Nd_2Fe_{14}B$ : o  $NbFe_2$  (fase Laves) e um precipitado muito fino identificado como  $NbFeB$ . Aventou-se a hipótese de que o aumento da coercividade poderia ser devido à presença destes precipitados, pelo aprisionamento ("pinning") das paredes de domínio.

Entretanto, ALLIBERT (1989) e FREEMAN et al. (1991) concluíram que a teoria do aumento da coercividade pelo aprisionamento das paredes de domínio, mostrou não ter fundamento, uma vez que a curva de magnetização inicial realizada nos ímãs com Nb, apresentou um rápido aumento, indicando movimento livre das paredes dentro dos grãos da fase  $Nd_2Fe_{14}B$ .

Os estudos realizados por ISHIKAWA et al. (1989) utilizando microscopia de Lorentz sob a ação de um campo magnético, revelaram também, que as paredes de domínio passam através dos precipitados com Nb, dentro da fase matriz. Portanto, com estes resultados sugeriram que a melhoria das propriedades magnéticas nos ímãs Nd-Fe-B, com a adição de nióbio, tem origem microestrutural, uma vez que os precipitados ajudam a evitar a coalescência dos grãos de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , diminuindo o tamanho médio dos grãos em relação aos ímãs sem adição de Nb.

FREEMAN et al. (1991) estudaram os efeitos do tratamento térmico em ímãs de Nd-Fe-B com adição de Nb e verificaram que, a coercividade aumentou, somente após a precipitação da fase NbFeB. Com estes resultados eles supuseram que esta fase cause uma mudança nos componentes do contorno de grão, levando a um maior desacoplamento dos grãos e, neste caso, aumentando a coercividade final destes ímãs.

A microestrutura de ímãs (Nd,Dy)-(Fe-Co)-B com adições de Nb e Ga foi analisada por ZHOU et al. (1988). Eles verificaram a presença de 5 fases e, também, de precipitados finos ricos em Nb dentro da matriz (a composição destes precipitados finos não foi determinada). Na Tabela 2.16 estão mostradas as composições destas fases.

HU et al. (1988) observaram a microestrutura de ímãs Nd-Fe-B com adições de Nb por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e verificaram a presença de quatro fases, sendo: a fase matriz, as ricas em Nd e boro e uma nova fase, na forma de precipitados, dentro da fase matriz e no contorno de grão, que foi identificada como Nd:Fe:Nb na proporção 7:48:45.

JINFANG et al. (1992) estudaram a microestrutura de ímãs de (Nd,Dy)-Fe-B com adições de Nb e mostraram que, a concentração de Nb na matriz, é menor que 0,4 % at.. Encontraram também, precipitados finos com Nb (sua composição não foi possível analisar) e a fase Laves (neste caso, como  $\text{NbFe}_2$ ) na forma de barras e como placas ("plate-like"). Verificaram que o tamanho médio do grão da amostra com Nb foi menor que o do ímã sem Nb. Portanto, a adição de Nb levou a um refinamento do grão e o

contorno de grão pôde atuar como um meio efetivo de aprisionamento (“pinning”) das paredes de domínio, resultando em um aumento da coercividade.

Tabela 2.16 - Composições determinadas por microscopia eletrônica de varredura (EDX) das fases do ímã (Nd,Dy)-(Fe-Co)-(Nb,Ga)-B (ZHOU 1988).

FASE	Composição (%at.)						
	Nd	Dy	Fe	Co	B	Nb	Ga
Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	10,63	1,53	73,39	8,11	4,87	0,48	0,99
Nd <sub>1+ε</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	11,99	0,21	33,78	8,84	37,90	4,45	2,83
Rica Nd	57,32	0,63	3,21	20,69	2,72	1,34	14,09
NbFe <sub>2</sub>	2,69	0	57,86	7,42	0	31,76	0,27
Nb(Fe,Co)B	0,02	0	29,98	2,82	32,90	34,28	0

AHMED et al. (1994) estudaram o efeito da adição de nióbio à microestrutura e à composição das fases presentes nas ligas e ímãs de Nd-Fe-B e compararam-na com o obtido na literatura. Na liga bruta de fusão, determinaram a presença de quatro fases: a matriz Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, uma fase ternária Nb-Fe-B, a fase rica em Nd e ferro livre. Após homogeneização, realizada com tratamento térmico da liga, eliminou parte da fase rica em Nd e o Fe livre. No ímã sinterizado foram encontradas, além das fases Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B e Nb-Fe-B, o boreto Nd<sub>1+ε</sub>Fe<sub>4</sub>B<sub>4</sub> e a fase rica em Nd. Na Tabela 2.17 estão mostradas as análises da fase ternária Nb-Fe-B obtidas neste e noutros trabalhos.

Tabela 2.17 - Análise da fase ternária Nb-Fe-B encontrada na literatura.

Liga	Fase	Nb (%at.)	Fe (%at.)	B (%at.)	Nd (%at.)	Dy (%at.)	Referência
-	Nb <sub>50</sub> Fe <sub>33</sub> B <sub>15</sub>	50,0	33,0	15,1	1,8	0,1	ISHIKAWA(1989)
Nd <sub>14</sub> Fe <sub>78</sub> Nb <sub>1</sub> B <sub>7</sub>	NbFeB	32,3	33,0	34,0	0,6	-	SCHREY(1988)
Nd <sub>14</sub> Fe <sub>78</sub> Nb <sub>1</sub> B <sub>7</sub>	Nb <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	30,0	30,0	40,0	-	-	ALLIBERT(1989)
Nd <sub>16</sub> Fe <sub>74</sub> Nb <sub>3</sub> B <sub>7</sub>	Nb <sub>45</sub> Fe <sub>48</sub> Nd <sub>7</sub>	45,0	48,0	-	7,0	-	HU(1988)
Nd <sub>11,77</sub> Fe <sub>80,35</sub> B <sub>5,88</sub> Nb <sub>2</sub>	Nb-Fe-B*	22,8	35,0	41,8	0,4	-	AHMED(1994-B)
Nd <sub>11,77</sub> Fe <sub>80,35</sub> B <sub>5,88</sub> Nb <sub>2</sub>	Nb-Fe-B**	25,3	32,1	41,8	0,8	-	AHMED(1994-B)
Nd <sub>16</sub> Fe <sub>76,3</sub> Nb <sub>0,3</sub> B <sub>7,4</sub>	Nb-Fe-B***	29,5	32,4	36,9	1,2	-	AHMED(1994-B)

\*liga bruta de fusão; \*\*liga homogeneizada; \*\*\*ímã Nd-Fe-B

### 2.1.3 – CONTROLE DO PROCESSAMENTO E MICROESTRUTURA DOS ÍMÃS DE Nd-Fe-B

O efeito do tamanho e da distribuição do tamanho de grão sobre a coercividade intrínseca de ímãs Nd-Fe-B foi estudado por RAMESH et al (1988). Eles mostraram que a coercividade intrínseca varia com o tamanho de grão, e, que é inversamente proporcional ao quadrado do tamanho médio de grão do ímã e do número. O aumento da temperatura de sinterização provocou um aumento do tamanho médio de grão, diminuindo bastante a coercividade intrínseca do ímã. Verificaram também que, se a distribuição do tamanho de grão não for uniforme, aparecerão cotovelos (“kinks”) na curva de desmagnetização (curva de histerese) no segundo quadrante, destes ímãs.

NOTHNAGEL et al. (1991) estudaram a influência do tamanho de partícula, após vários tempos de moagem dos pós, sobre a coercividade dos ímãs sinterizados de Nd-Fe-B. Eles verificaram que a coercividade aumenta até um máximo, que está relacionado, com o diâmetro médio de grão (considerado como valor crítico do diâmetro médio neste máximo de coercividade) e com o teor de oxigênio presente, e então, diminui drasticamente. Observaram que a microestrutura sofreu uma mudança substancial devido ao rápido aumento do teor de oxigênio com o tempo de moagem, consumindo a fase rica em Nd. Como conseqüência da oxidação da fase rica em Nd, houve uma perda de eficiência na sinterização devido à pequena presença da fase líquida nesta etapa.

CHRISTODOULOU et al. (1987) também estudaram a influência do tamanho de partícula após moagem, nas propriedades magnéticas dos ímãs de Nd-Fe-B sinterizados. Verificaram que a remanência e a coercividade aumentam com o tempo de moagem até que, o tamanho de partícula, se torne inferior a um determinado valor, considerado crítico, quando, então, diminuem drasticamente.

ENDOH e SHINDO (1994) produziram ímãs de Nd-Fe-B com  $(BH)_{\text{máx}}$  superior a  $358 \text{ kJ/m}^3$  (45 MGOe) controlando a composição (com aumento em volume da fase matriz e pequena variação do tamanho de grão) e o teor de oxigênio. O bom fator de quadratura apresentado pelos ímãs com alto produto de energia foi associado à pequena variação do tamanho de grão.

SCOTT et al. (1996-A) estudaram o efeito do tamanho de grão sobre as propriedades magnéticas e resistência à corrosão dos ímãs sinterizados de  $\text{Nd}_{14,5}\text{Fe}_{79,5}\text{B}_6$ . Variaram o teor de oxigênio e o tamanho de partícula inicial na preparação dos ímãs sinterizados, para controlar o tamanho de grão final. Verificaram que a resistência à corrosão variou significativamente com o tamanho de partícula inicial, mantendo constante o teor de oxigênio na produção do ímã. Na preparação dos ímãs houve maior perda de peso, indicando menor resistência à corrosão, para aqueles cujo tamanho de partícula era maior. Eles verificaram também, que a resistência à corrosão aumentou com o aumento do teor de oxigênio, ao passo que a coercividade diminuiu drasticamente. Concluíram que, para otimizar a performance magnética destes ímãs, é necessário encontrar a melhor relação entre a resistência à corrosão e o  $i_{\text{Hc}}$ , obtidos pelo controle do tamanho de partícula inicial, do teor de oxigênio e o tamanho de grão no processo de fabricação do ímã.

Estes mesmos autores (1996-B) realizaram estudos sobre o controle combinado, da composição química e da microestrutura, da liga Nd-Fe-B. Verificaram que, maximizar a quantidade da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ou minimizar a quantidade da fase secundária, ou seja, reduzir o teor de Nd para próximo da composição estequiométrica, foi essencial para obter ímãs com alto valor de  $(\text{BH})_{\text{máx}}$ . Reduzindo o teor de Nd para 13 % at. na liga, realizando um controle do tamanho de partícula durante a moagem e, também, controlando o crescimento de grão durante a sinterização, obtiveram ímãs com  $B_r$  de 1450 mT e  $(\text{BH})_{\text{máx}}$  de  $398 \text{ kJ/m}^3$  (50 MGOe).

RODEWALD et al. (1997) estudaram a cinética de crescimento de grão nos ímãs Nd-Dy-Fe-Al-B variando o tempo de sinterização. O tamanho de grão foi determinado de acordo com a norma ASTM E 112. Verificaram que, com o aumento da quantidade da fase rica em Nd (aumento da fase líquida), há um aumento na densificação dos ímãs e que, com um posterior aumento no tempo de sinterização, há um crescimento anormal do grão. Então, a composição da liga e as condições de sinterização devem ser ajustadas, cuidadosamente, para evitar um crescimento anormal do grão, que aumentaria a probabilidade de nucleação de domínios reversos. Com a composição  $\text{Nd}_{12,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Fe}_{81}\text{Al}_{0,2}\text{B}_{5,8}$  e controlando as condições de processamento para obter uma microestrutura homogênea de grãos finos, estes autores, produziram ímãs com  $(\text{BH})_{\text{máx}}$  de  $422 \text{ kJ/m}^3$  (53 MGOe).

## 2.2 – ÍMÃS HDDR

### 2.2.1 – ÍMÃS HDDR DE Nd-Fe-B

O processo de hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (HDDR) consiste em aquecer, sob determinadas condições, a liga Neodímio-Ferro-Boro (Nd-Fe-B) na presença de gás hidrogênio ( $H_2$ ). Na primeira etapa conhecida como hidrogenação, a liga absorve hidrogênio (temperatura ambiente até  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ), formando o hidreto de neodímio no contorno de grão e um hidreto com a fase matriz  $Nd_2Fe_{14}BH_x$  ( $x$  varia de 0 a 5,5 por fórmula unitária conforme FRUCHART et al. 1997). Ao aquecer a liga até à temperatura desejada ( $700\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$ ), sob atmosfera de  $H_2$ , ocorre a reação de desproporção da liga em  $NdH_2$ ,  $Fe_2B$  e  $\alpha\text{-Fe}$ . Finalmente, ao submeter o sistema a vácuo há a dessorção do hidrogênio e recombinação da liga em grãos finos ( $\sim 0,3\text{ }\mu\text{m}$ ) da fase  $Nd_2Fe_{14}B$ .

Os pioneiros no desenvolvimento deste processo foram TAKESHITA e NAKAYAMA (1989) que produziram pós, obtidos por tratamento com hidrogênio a altas temperaturas, utilizando ligas à base de Nd-Fe-B. Observaram que, estes pós eram compostos de grãos submicrométricos, magneticamente isotrópicos, que apresentavam alta força coerciva, superior a  $796\text{ kA/m}$  ( $>10\text{ kOe}$ ), e produto de energia máximo de  $95\text{ kJ/m}^3$  ( $12\text{ MGOe}$ ). Ímãs moldados com polímeros, produzidos com estes pós, apresentaram coercividade ( $iH_c$ ) de  $796\text{ kA/m}$  ( $10\text{ kOe}$ ) e produto de energia máximo de  $63,7\text{ kJ/m}^3$  ( $8\text{ MGOe}$ ). Na Tabela 2.18 estão apresentadas as propriedades magnéticas de pós e ímãs isotrópicos e, na Tabela 2.19, de pós e ímãs anisotrópicos, obtidos pelo processo com tratamento com hidrogênio.

Posteriormente, McGUINNESS et al. (1990 A e B), entenderam o mecanismo do processo e denominaram este tratamento com hidrogênio a altas temperaturas de hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (HDDR). Eles produziram ímãs isotrópicos moldados com polímeros utilizando as ligas  $Nd_{16}Fe_{76}B_8$  e  $Nd_{12,3}Fe_{81,9}B_{5,8}$  com  $iH_c$  de  $979$  e  $668\text{ kA/m}$  e densidade de  $4,2$  e  $4,7\text{ g/cm}^3$ , respectivamente.

Tabela 2.18 - Propriedades de pós e ímãs de Nd-Fe-B isotrópicos, obtidos pelo processo HDDR.

Composição da liga	$B_r$ [mT]	$H_c$ [kA/m]	(BH)máx [kJ/m <sup>3</sup> ]	Dens. (g/cm <sup>3</sup> )	Referência
$Nd_{16}Fe_{76}B_8$	-	796	64	-	TAKESHITA(1989)
$Nd_{16}Fe_{76}B_8$	298	979	-	4,2	MCGUINESS(1990-B)
$Nd_{12,3}Fe_{81,9}B_{5,8}$	401	668	-	4,7	MCGUINESS(1990-B)
$Nd_{16}Fe_{76}B_8$	558	852	56	6,0	RAGG(1996)
$Nd_{14}Fe_{79}B_7$	700	820	-	6,0	RAGG(1996)
$Nd_{13}Fe_{80,5}B_{6,5}$	680	650	-	6,0	RAGG(1996)
$Nd_{12,5}Fe_{76,1}Co_{5,5}B_{5,9}$	780	812	94	pó	NAKAYAMA(1991)
$Nd_{12,5}Fe_{76,1}Co_{5,5}B_{5,9}$	620	915	65	6,2	NAKAYAMA(1991)
$Nd_{12,8}Fe_{73,2}Co_8B_6$	650	1026	72	6,1	PAN(1994)
$Nd_{13}Fe_{78}Nb_1Co_1B_7$	667	1018	-	pó	CLARKE(1996)
$Nd_{12,8}Fe_{81,2}B_6$	590	827	61	6,1	PAN(1994)
$Nd_{12,8}Fe_{73,2}Co_8B_6$	650	1026	72	6,1	PAN(1994)
$Nd_{11,3}Dy_{1,5}Fe_{73,2}Co_8B_6$	570	1376	59	6,1	PAN(1994)

NAKAYAMA et al. (1991) produziram pós tratados com hidrogênio a altas temperaturas com boas propriedades magnéticas utilizando ligas Nd-Fe-B, variando o teor de B e Nd e com substituição do Fe pelo Co. Eles prepararam ímãs com polímeros com densidade de 6,2 g/cm<sup>3</sup> com boas propriedades magnéticas. Na avaliação da microestrutura, verificaram um tamanho de grão em torno de 0,3 μm (tamanho do monodomínio do composto intermetálico Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B) e não observaram a presença de uma outra fase no contorno de grão. Esta característica difere estes ímãs dos ímãs sinterizados e ímãs de fitas amorfos, nos quais é necessária a presença de uma segunda fase no contorno de grão, que envolve o grão cristalino magnético, para induzir a coercividade. Pode-se considerar que, a coercividade dos pós

magnéticos produzidos, está relacionada com o tamanho dos grãos cristalinos obtidos pelo tratamento com hidrogênio.

Tabela 2.19 - Propriedades de pós e ímãs de Nd-Fe-B anisotrópicos, obtidos pelo processo HDDR.

Composição da liga	$B_r$ [mT]	$H_c$ [kA/m]	(BH)máx [kJ/m <sup>3</sup> ]	Dens. (g/cm <sup>3</sup> )	Referência
$Nd_{16}Fe_{75,5}B_8Zr_{0,5}$	1000	995	-	pó	RAGG(1996)
$Nd_{12,6}Fe_{68,8}Co_{11,6}B_6Ga_{1,0}$	870	1034	129	6,1	NAKAYAMA(1993-A)
$Nd_{12,6}Fe_{69,7}Co_{11,6}B_6Zr_{0,1}$	910	660	143	6,1	NAKAYAMA(1993-A)
$Nd_{12,6}Fe_{69,6}Co_{11,6}B_6Nb_{0,3}$	890	557	132	6,1	NAKAYAMA(1993-A)
$Nd_{12,6}Fe_{69,7}Co_{11,6}B_6Hf_{0,1}$	910	668	134	6,1	NAKAYAMA(1993-A)
$Nd_{12,6}Fe_{69,5}Co_{11,6}B_6Ta_{0,3}$	870	573	127	6,1	NAKAYAMA(1993-A)
$Nd_{16}Fe_{75,9}B_8Zr_{0,1}$	1000	700	150	-	MCGUINNESS(1992)
$Nd_{12,6}Fe_{68,8}Co_{11,5}B_6Ga_{0,5}$	850	1058	140	-	NAKAYAMA(1994)
$Nd_{12,7}Fe_{64,7}Co_{16}Ga_{0,5}Zr_{0,1}B_6$	935	970	150	-	HIROSAWA(1997)
$Nd_{12,06}Dy_{0,64}Fe_{64,7}Co_{16}Ga_{0,5}Zr_{0,1}B_6$	851	1278	127	-	HIROSAWA(1997)

A influência, da microestrutura inicial (tamanho de grão) e composição (quantidade das fases  $Nd_2Fe_{14}B$  e rica em Nd), na etapa de desproporção do processo HDDR foi estudada por BOOK E HARRIS (1992), em ligas obtidas variando-se o processo de produção e o teor de Nd. Concluíram que, a porcentagem em volume das fases  $Nd_2Fe_{14}B$ , rica em Nd e boreto  $Nd_{1+x}Fe_4B_4$ , presentes na liga, pode influenciar a magnetização de saturação ( $M_s$ ) e aumentar a faixa de temperatura em que a reação de desproporção ocorre. Além disso, quando a liga inicial apresenta menor tamanho de grão, há uma diminuição substancial da temperatura de desproporção, que pode ser devido ao aumento da difusão ao longo do contorno de grão.

McGUINNESS et al. (1992) estudaram o efeito da adição de zircônio (Zr) à liga Nd-Fe-B e notaram que, pequenas quantidades de Zr, tornaram o pó anisotrópico durante o

processamento por HDDR, obtendo ímãs moldados com resina epóxi que apresentaram remanência ( $B_r$ ) de aproximadamente 1000 mT e  $(BH)_{\text{máx}}$  de 150 kJ/m<sup>3</sup>.

O efeito da adição de vários elementos químicos nas propriedades magnéticas e microestrutura dos ímãs Nd-Fe-B, produzidos por HDDR foi estudado por NAKAYAMA e TAKESHITA (1993-A). A substituição do ferro pelo cobalto e a adição de gálio, zircônio, háfnio e tântalo, mostraram ser bastante efetivas na indução da anisotropia magnética nos pós HDDR. Ímãs moldados com polímeros produzidos com estes pós apresentaram  $H_c$  superiores a 1034 kA/m (13 kOe) e  $(BH)_{\text{máx}}$  em torno de 143 kJ/m<sup>3</sup> (18 MGOe). Análises realizadas nos pós anisotrópicos mostraram que o tamanho médio do grão cristalino da fase Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B estava em torno de 0,3 μm e com forma aproximadamente esférica. A fase rica em Nd foi observada somente em algumas regiões do contorno de grão.

NAKAYAMA E TAKESHITA (1993-B) estudaram as propriedades magnéticas e a microestrutura do sistema Nd-Fe-B durante o processo HDDR, em função da temperatura à pressão de H<sub>2</sub> de 1 atm. Mostraram que, até temperatura aproximada de 600 °C, obtém-se o hidreto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>BH<sub>x</sub> (x = ~2,5) e que, acima desta temperatura, a liga se decompõe nas fases NdH<sub>2</sub>, Fe e Fe<sub>2</sub>B. A temperatura encontrada para a recombinação da fase Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B na presença de H<sub>2</sub> foi acima de 1000 °C. Pós com boas propriedades magnéticas (isotrópicos) foram obtidos a temperaturas de dessorção entre 800 e 900 °C e, ímãs moldados com polímeros, foram produzidos com  $(BH)_{\text{máx}}$  de 56 kJ/m<sup>3</sup> para o sistema Nd-Fe-B e 64 kJ/m<sup>3</sup> para o Nd-Fe-Co-B. Para temperaturas superiores a 900 °C houve uma degradação das propriedades magnéticas dos ímãs, que pode ser devido ao crescimento exagerado do grão recombinado ou da transformação do Fe (Fe-α para Fe-γ).

As melhores propriedades magnéticas foram obtidas para os ímãs que apresentaram composições próximas da estequiométrica (Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B ou Nd<sub>2</sub>(Fe,Co)<sub>14</sub>B) e, confirmaram que, a substituição parcial do Fe pelo Co, aumenta a magnetização do pó produzido pelo processo HDDR. Avaliando a microestrutura dos pós observaram que os cristais da fase Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B também apresentavam tamanhos médios de 0,3 μm. A alta coercividade apresentada por estes pós magnéticos pode ser devido ao tamanho do grão

cristalino recombinado da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Outra observação feita é que a morfologia (tamanho e forma) da mistura  $\text{NdH}_2$ , Fe e  $\text{Fe}_2\text{B}$ , obtida na etapa da desproporção do processo HDDR controla a microestrutura da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  após recombinação.

A microestrutura e a orientação dos grãos cristalinos de pós magnéticos com textura de Nd-Fe-Co-B-(Ga ou Zr) produzidos por HDDR foram estudadas por NAKAYAMA et al. (1994). Mostraram que, a microestrutura do pó magnético anisotrópico de  $\text{Nd}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ , é a mesma do pó magnético isotrópico produzido pelo processo HDDR no que concerne ao tamanho e à forma do grão e estrutura do contorno de grão. Entretanto, análise detalhada da textura mostrou que a orientação cristalográfica dos micro-cristais da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  do pó anisotrópico apresenta uma correlação entre os grãos, que não existe quando o pó é isotrópico. Verificaram também que adição de Zr ou Ga não altera a microestrutura do pó magnético.

Para estudar o efeito do ferro (Fe) nas propriedades magnéticas das ligas Nd-Fe-B, RAGG et al. (1996) aumentaram a quantidade do Fe e diminuíram o teor de Nd e B nestas ligas. Eles verificaram que, com o aumento no teor de Fe, houve um aumento na remanência e pouca variação na coercividade, podendo produzir ímãs com aumento no produto de energia. A vantagem de utilizar ligas com baixo teor de Nd é que há um aumento na resistência à corrosão dos pós e ímãs e, também, uma diminuição do custo da liga. O tempo de recombinação do processo HDDR também é reduzido com o aumento do Fe e, desta forma, há uma diminuição do custo final de produção.

Os pós obtidos via HDDR sofrem grandes influências no seu processamento e as principais variáveis, que podem afetar este processo e alterar as propriedades magnéticas do pó resultante, foram apresentadas por RAGG et al. (1997). O controle do estado inicial da liga, bruto de fusão ou homogeneizado, que apresenta diferenças no tamanho de grão, distribuição da fase rica em Nd, orientação, precipitados de segunda fase e na sua composição, afetará as propriedades magnéticas e, também, a reprodutibilidade do pó recombinado. Outra variável de processamento é a quantidade de material processado e seu efeito será sobre as propriedades magnéticas do pó recombinado, extensão da absorção e emissão do calor envolvido na reação e da extensão da absorção e emissão de hidrogênio.

O controle da pressão de hidrogênio nas etapas da hidrogenação (decrepitação) e da desproporção é importante, também, para controlar as propriedades magnéticas do pó recombinação e do pó HD, a temperatura e tempo de desproporção e o calor envolvido nas reações. A temperatura a que é realizada a adição de  $H_2$  ao sistema terá efeitos sobre o pó HD, quantidade de calor envolvido na reação e na possibilidade de obter ímãs pelo processamento de HDDR sólido, sem a etapa HD. A taxa de aquecimento (velocidade e ou por etapas de aquecimento) do sistema até atingir o patamar da temperatura e total decrepitação/desproporção terá efeitos sobre a absorção de calor e no grau de decrepitação/desproporção.

O tempo de permanência do material à temperatura de desproporção afetará as propriedades magnéticas do pó recombinação, a taxa de desproporção e o grau de homogeneização do pó recombinação. O tempo total de tratamento HDDR terá efeitos sobre as propriedades magnéticas do pó recombinação, grau de homogeneização/desproporção e sobre os fatores de custo de produção. A temperatura à qual o sistema é submetido a vácuo terá efeito sobre as propriedades magnéticas do pó recombinação e na distribuição do tamanho de grão do pó recombinação.

O controle do tempo de vácuo, a velocidade de bombeamento e o vácuo máximo final do sistema, são importantes, pois afetarão também as propriedades magnéticas do pó recombinação, o grau de recombinação e a distribuição do tamanho de grão final das partículas do pó HDDR. A taxa de resfriamento do pó recombinação afetará as suas propriedades magnéticas e a distribuição do tamanho de grão. Todas as variáveis de processamento influenciam o pó HDDR final e para obter as melhores propriedades dos ímãs HDDR é necessário um controle de todas as etapas envolvidas no processo. Para melhorar as propriedades magnéticas finais dos ímãs poderão ser realizados tratamento térmico e moagem subsequentes à obtenção do pó HDDR.

RAGG et al. (1997) avaliaram também, o efeito da variação do tempo de patamar, da temperatura e pressão de  $H_2$ , na etapa de desproporção para obtenção de pós de  $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ .

Os resultados obtidos foram: o aumento da coercividade com o tempo de desproporção; ótimas propriedades magnéticas com o aumento da temperatura de 850 para 900 °C, não havendo alteração nas propriedades magnéticas com a variação da pressão de H<sub>2</sub>.

A influência da pressão de hidrogênio, sobre a cinética de reação no processo HDDR para ligas Nd-Fe-B e que foi avaliada pelas medidas de resistividade elétrica da liga nas etapas de processamento, foi estudada por GUTFLEISCH et al.(1994). Eles mostraram que a taxa de reação na etapa de desproporção é fortemente dependente da pressão de hidrogênio, mas que a reação de recombinação não depende da pressão inicial de H<sub>2</sub>. Os resultados experimentais indicaram que, com o controle da pressão de H<sub>2</sub>, é possível otimizar e controlar as etapas do processo HDDR.

KIM E JEUNG (1997) estudaram também a influência da pressão de hidrogênio sobre a absorção e dessorção de H<sub>2</sub> para ligas Nd-Fe-B, mas com adições de Co e Ga. Observaram que a temperatura de absorção de H<sub>2</sub> pelas fases, rica em Nd e Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, aumenta quando comparada com a liga sem estes aditivos. Entretanto, a temperatura da reação em que ocorre a recombinação diminui na liga com estes aditivos. A reação de desproporção ocorre lentamente para baixas pressões de H<sub>2</sub> e a temperatura de recombinação diminui quando se baixa a pressão de H<sub>2</sub>. Ímãs com polímeros obtidos com estes pós apresentaram remanência de 1150 mT e coercividade de 955 kA/m.

GAO et al. (1998) estudaram o efeito de H<sub>2</sub> nas propriedades magnéticas de pós preparados com a liga Nd<sub>13</sub>Fe<sub>79</sub>Ga<sub>1</sub>B<sub>7</sub>, variando-se a pressão de H<sub>2</sub> de 0,02 a 0,08 MPa. Produziram pós magnéticos anisotrópicos à pressão de 0,08 MPa e os resultados indicaram que a etapa de dessorção realizada em dois estágios (o primeiro a alta e o segundo a baixa pressão), é um método efetivo para obtenção de pós com altas anisotropia e coercividade nestas ligas tratadas por HDDR.

O efeito de algumas condições de tratamento HDDR nas propriedades do pó da liga Nd-Fe-Co-B foi estudado por NAKAMURA et al. (1994). Eles variaram a temperatura da etapa de recombinação do pó (tratamento sob vácuo) para a liga Nd<sub>12,6</sub>Fe<sub>bal</sub>Co<sub>x</sub>B<sub>6</sub> e mostraram

que, o aumento da temperatura, leva a um aumento na remanência e, também, que, o aumento do teor de Co, conduz a altos valores nas propriedades magnéticas, aumentando a anisotropia magnética destes pós. Adições de Co à liga diminuíram a temperatura de reação de recombinação e, pode-se concluir que, a mistura, após desproporção com Co, é menos estável na presença de H<sub>2</sub> e tende a formar o composto Nd<sub>2</sub>(FeCo)<sub>14</sub>B a temperaturas mais baixas.

Outra variável que pode afetar as propriedades magnéticas finais do pó HDDR é o aumento da quantidade de massa inicial da liga no processo HDDR. Este aumento foi estudado por MANWARING et al. (1994), que obtiveram, em um mesmo lote, pós com características magnéticas diferentes dependendo da sua localização no recipiente de carregamento no forno, variando desta forma a coercividade final dos ímãs preparados com parte destes pós. Observaram que, o controle da etapa de recombinação no processo HDDR, é muito importante para obtenção de pós com boas propriedades magnéticas.

Os efeitos da adição de Nb às ligas Nd-Fe-B foram estudados por AHMED et al. (1994-A) e (1996-B). Adições de Nb resultaram na formação das fases Nb<sub>26</sub>Fe<sub>32</sub>B<sub>42</sub> e Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>. O aumento do teor de Nb diminui a intensidade de desproporção da liga (absorção de H<sub>2</sub> analisada por DTA), devido ao aumento da quantidade das fases rica em Nd e Nb que não se desproporcionam. O processo HDDR, para estas ligas, mostrou ser um método eficiente para homogeneizar ligas no estado bruto de fusão.

CLARKE et al. (1996) estudaram a influência da reação HDDR nas ligas estequiométricas Nd-Fe-B sem e com adição de Nb, na condição bruta de fusão (sem tratamento térmico da liga). Eles observaram que, para a liga sem Nb, a presença de dendritas ( $\alpha$ -Fe) influenciou a reação HDDR na liga e que a desproporção teve início na interface entre as fases matriz e  $\alpha$ -Fe. Este comportamento é diferente para as ligas com a presença da fase rica em Nd no contorno de grão e sem a fase  $\alpha$ -Fe, nas quais a reação de desproporção tem início na interface entre as fases matriz e rica em Nd.

Verificaram também que, a etapa de recombinação não é influenciada pela presença das dendritas ( $\alpha$ -Fe), mas que se inicia no centro da amostra e se move para a superfície. Após recombinação o volume final das dendritas é reduzido drasticamente e não

verificaram a presença da fase rica em Nd. Para as ligas com pequenas adições de Nb, produziram pós com altos teores da fase matriz  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e sem a presença das dendritas  $\alpha\text{-Fe}$ . Estes pós com Nb produzidos após HDDR apresentaram boas propriedades magnéticas isotrópicas.

PAN et al. (1994) estudaram ligas de Nd-Fe-Co-B, substituindo Nd pelo Dy e obtiveram ímas HDDR com polímeros com alta coercividade e mostraram, também, que a resistência à corrosão aumenta, quando comparados com os obtidos a partir da liga sem Dy e Co.

HIROSAWA et al. (1997) estudaram ligas de Nd-Fe-B com substituição do Nd pelo Dy e adição de Ga e obtiveram ímãs com polímeros com alta coercividade e, também, com aumento da estabilidade térmica. As propriedades magnéticas como coercividade e  $(\text{BH})_{\text{max}}$  são comparáveis aos ímãs anisotrópicos com polímeros de Sm-Co, podendo desta forma ser utilizados em aplicações industriais. Verificaram que a reação de desproporção é total para ligas com Dy ( $\geq 1\%$ at.) somente para pressão de  $\text{H}_2$  igual ou superior a 0,2 MPa. Pode-se dizer que o Dy apresenta uma cinética lenta em relação à desproporção.

Por outro lado, o começo da reação dessorção-recombinação no material com Dy pode ser alterado para pressões menores de hidrogênio, significando que a dessorção é dificultada com o aumento do teor de Dy. Também, há possibilidade de que o Dy não esteja homoganeamente distribuído no material recombinado. Em função destes problemas, há uma limitação no teor de Dy que pode ser empregado para aumentar a coercividade nos pós HDDR.

### 2.2.2 – ÍMÃS HDDR DE Pr-Fe-B

Atualmente uma das vantagens de se utilizar o praseodímio (Pr) na produção de ímãs permanentes é devido ao custo da matéria prima ser inferior ao da matéria prima dos ímãs de Nd. No processamento, o Pr apresenta outras vantagens em relação ao Nd (como por exemplo, a taxa de crescimento de grão é menor e, desta forma, possibilita um maior controle de seu tamanho durante e após a etapa de recombinação). Só recentemente é que se utilizou este processo para obtenção de pós e ímãs HDDR, com Pr.

A influência da substituição do Pr pelo Nd nas propriedades magnéticas do pó da liga  $(Pr_{1-x}Nd_x)_{13}Fe_{81}B_6$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), foi estudada por PAN et al. (1996). Eles observaram que, as propriedades magnéticas do pó processado com a liga sem Nd ( $x=0$ ), foram ruins e que melhoraram um pouco com a adição de Nd, sendo as melhores obtidas para  $x= 0,3$  e  $0,5$ . Na Tabela 2.20 estão apresentadas as propriedades magnéticas de pós e ímãs de Pr-Fe-B, isotrópicos e anisotrópicos, produzidos pelo processo HDDR.

KIM E JEUNG (1998) estudaram as reações de absorção e dessorção de  $H_2$  para a liga Pr-Fe-B com adições de Co, Ga e Zr, durante o tratamento HDDR. Observaram que, na liga sem aditivos, a reação de desproporção ocorreu a  $620\text{ }^\circ\text{C}$  e não houve a reação de recombinação para temperaturas abaixo de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Para a liga com adições de Co, a reação de dessorção ocorreu a temperaturas inferiores a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , indicando que a temperatura de recombinação diminui com o aumento do teor de Co.

Adições de Ga reduzem também a temperatura de recombinação, mas não influenciam a etapa de desproporção da liga. Pode-se dizer que a adição de Co e/ou Ga intensifica a reação de recombinação pela diminuição da temperatura nesta etapa do processo. Adições de Co e Ga à mesma liga, diminuiriam notavelmente a temperatura de recombinação. Por sua vez, a adição de Zr não influenciou a reação de recombinação, mas tornou a reação de desproporção lenta.

Tabela 2.20 - Propriedades magnéticas de pós e ímãs, isotrópicos e anisotrópicos, de Pr-Fe-B produzidos pelo processo HDDR.

Composição da liga	$B_r$ [mT]	$iH_c$ [kA/m]	(BH)máx [kJ/m <sup>3</sup> ]	condições	Referência
$Pr_{13}Fe_{81}B_6$	670	549	62	pó	PAN(1996)
$Pr_{9,1}Nd_{3,9}Fe_{81}B_6$	690	772	78	pó	PAN(1996)
$Pr_{6,5}Nd_{6,5}Fe_{81}B_6$	710	915	84	pó	PAN(1996)
$Pr_{13}Fe_{55,9}B_6Co_{24}Zr_{0,1}Ga_{1,0}$	980	382	-	pó	KIM(1998)
$Pr_{13,7}Fe_{63,5}B_6Co_{16,7}Zr_{0,1}$	1200	680	-	pó	FARIA(1999A)
$Pr_{16}Fe_{75,5}B_8Zr_{0,5}$	635	937	67	ímã	FARIA(2000B)
$Pr_{13,8}Fe_{63,5}B_6Co_{16,7}$	869	719	126	ímã	FARIA(2000B)
$Pr_{13,7}Fe_{63,5}B_6Co_{16,7}Zr_{0,1}$	1000	732	168	ímã	FARIA(2000B)
$Pr_{14,9}Fe_{63}B_6Co_{16}Zr_{0,1}$	923	762	141	ímã	FARIA(2000B)
$Pr_{13,7}Fe_{63,5}B_6Co_{16,7}Nb_{0,1}$	1032	793	182	ímã	FARIA(2000B)
$Pr_{12,6}Fe_{68,7}B_6Co_{11,6}Zr_{0,1}Ga_{1,0}$	1004	493	131	ímã	FARIA(2000B)
$Pr_{12,7}Dy_{1,0}Fe_{63,5}B_6Co_{16,7}Nb_{0,1}$	498	200	20	ímã	FARIA(2000B)

Adições de zircônio (Zr) à liga Pr-Fe-Co-B foram estudadas por FARIA et al. (1999 A e B), que obtiveram pós e ímãs com elevada anisotropia magnética após tratamento térmico da liga a 1100 °C por 20 horas. Valores de remanência maiores que 970 mT (normalizados para 100% da densidade teórica) foram obtidos para temperaturas na faixa de 820 a 880 °C para esta liga, indicando maior facilidade na produção destes ímãs em larga escala, quando comparados com a liga com Nd.

FARIA et al. (2000 A) estudaram a microestrutura e propriedades magnéticas das ligas  $(TR)_{13,7}Fe_{63,5}Co_{16,7}B_6Zr_{0,1}$  (TR= Pr e Nd), sem e após tratamento térmico e, também, dos pós HDDR. Os resultados mostraram que as ligas apresentaram as mesmas fases sem tratamento térmico [as fases  $(TR)_2(Fe,Co)_{14}B$ ,  $(TR)_3Co$ ,  $TR(Fe,Co)_2$  e a fase dendrítica] e após tratamento térmico (as mesmas fases, sem a fase dendrítica), mas que, após HDDR, os

pós apresentaram grandes diferenças na sua microestrutura. A liga com Pr apresentou grãos finos esféricos enquanto que a de Nd, uma ampla faixa de grãos facetados, característicos de um crescimento sólido/líquido. Esta diferença na morfologia pode ser atribuída também à menor taxa de crescimento de grão para a liga com Pr, levando a um maior controle no tamanho de grão após a etapa de recombinação.

As propriedades magnéticas apresentaram grandes diferenças (a liga com Pr apresentou propriedades superiores) e, também, foi atribuída a esta desigualdade na morfologia, na qual o grão facetado pode, provavelmente, aumentar a nucleação de domínio reverso e desta forma, diminuir a coercividade.

FARIA et al. (2000 B) prepararam ímãs de Pr-Fe-B moldados com parafina e estudaram a influência de adições dos elementos Co, Zr, Nb, Ga e Dy e parâmetros de processamento (temperatura de desproporção/recombinação) nas propriedades magnéticas. Melhores propriedades foram obtidas para os ímãs obtidos após tratamento térmico da liga Pr-Fe-Co-B, com pequenas adições de Nb e Zr, nos quais melhoraram, significativamente, a remanência e o fator de quadratura. A adição de Ga a esta liga com Co forneceu um aumento da remanência, mas apresentou baixa coercividade, quando comparada com os ímãs com Nb e Zr. A adição de Dy (1%) à liga resultou em uma grande diminuição das propriedades magnéticas nos ímãs HDDR.

O processo HDDR é um método alternativo de grande perspectiva para a produção de pós magneticamente coercivos, para ligas de Terras Raras-Fe-B. Este processo ainda se encontra em um estágio inicial de exploração comercial e tem-se mostrado vantajoso na preparação de ímãs permanentes com menores custos, quando comparado com o de ímãs sinterizados. A importância da produção de pós anisotrópicos por HDDR está na possibilidade de um aumento significativo da remanência e produto de energia dos ímãs moldados com polímeros.

### 2.2.3 – ORIGEM DA ANISOTROPIA DOS PÓS OBTIDOS PELO PROCESSO HDDR NAS LIGAS À BASE DE $(\text{TR})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Um dos principais aspectos destes pós preparados por HDDR para as ligas TR-Fe-B, que ainda não está totalmente claro, é o mecanismo que produz a anisotropia magnética. Vários trabalhos têm sido realizados na tentativa de compreender melhor este mecanismo.

UEHARA et al. (1993) e (1995) estudaram a microestrutura do pó  $\text{Nd}_{12,5}\text{Fe}_{70-x}\text{Co}_{11,5}\text{Ga}_x\text{B}_6$  e  $\text{Nd}_{14,0}\text{Fe}_{66,9}\text{Co}_{11,0}\text{Ga}_{1,0}\text{Zr}_{0,1}\text{B}_{7,0}$  na tentativa de esclarecer a indução da anisotropia magnética no pó obtido por HDDR. Eles observaram que, na etapa de desproporção da liga, há uma porção residual da fase matriz  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  que não se desproporciona. Esta porção depende da temperatura de hidrogenação e apresenta tamanho de partícula de aproximadamente 0,3  $\mu\text{m}$ . Estas partículas finas não decompostas que estão dispersas na matriz (neste caso o Fe- $\alpha$ ), podem atuar como núcleos de crescimento ou recristalização da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , durante a etapa de desorção e recombinação, com uma orientação preferencial da fase original. Esta orientação preferencial contribui para a origem da anisotropia magnética nos pós magnéticos.

NAKAMURA et al. (1994) e (1996) realizaram estudos com pós de Nd-Fe-Co-B obtidos a partir de tratamentos com  $\text{H}_2$  a altas temperaturas e subsequente tratamento sob vácuo variando a temperatura. Para verificar a ocorrência do alinhamento do grão, amostras foram preparadas com tempos curtos (1 e 3 min.) sob vácuo e analisadas por difração de raios-X. A fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  aparece após tratamento de 1 min. e após 3 min. a reação é quase completa. Os resultados sugerem que a procedência da indução da anisotropia magnética tenha sido pelo crescimento seletivo de grãos da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  durante o tratamento sob vácuo a altas temperaturas. Estes pós tendem a formar a mesma textura da amostra original antes dos tratamentos realizados (hidrogênio e vácuo).

Nos estudos de pós dos ímãs anisotrópicos de Nd-Fe-Co-B-(Ga ou Zr) obtidos por HDDR, NAKAYAMA et al. (1994) observaram que, estes pós anisotrópicos apresentam uma forte correlação entre os eixos  $a$ ,  $b$  e  $c$  dos grãos cristalinos finos da fase  $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$

recombinada e que, a origem da anisotropia magnética, é devido à textura apresentada pelos grãos cristalinos finos. Uma comparação entre as superfícies, analisadas por difração de raios X, de ímãs sinterizados e dos pós HDDR mostrou que os pós magnéticos anisotrópicos (HDDR) têm o eixo  $c$  do composto  $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$ , e, praticamente paralelos entre si. Foi analisada também, a relação entre a orientação cristalográfica de cada cristalito de  $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$  dentro de uma partícula do pó magnético, e, concluíram que a direção do eixo  $c$  destes grãos (HDDR) está associada com os grãos grandes da fase  $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$  da liga bruta de fusão ou homogeneizada.

A etapa de desproporção e seus efeitos nas propriedades magnéticas, variando a temperatura e tempo de patamar, foram estudados por TOMIDA et al. (1996) para a liga  $\text{Nd}_{13,0}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{11,0}\text{Ga}_{1,0}\text{Zr}_{0,1}\text{B}_{7,0}$ . A microestrutura após desproporção apresentou partículas de  $\text{NdH}_2$  e da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  envoltas por grãos grandes de  $\text{Fe}-\alpha$  e  $\text{Fe}_2\text{B}$ . O tamanho das partículas de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  era menor que 50 nm e a orientação cristalográfica quase a mesma das partículas originais, sendo que, observações por microscopia eletrônica de transmissão sugerem que elas estejam alinhadas cristalograficamente. Estas partículas de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  nanométricas atuam como centros de recombinação durante a dessorção levando à formação da anisotropia magnética. Eles sugeriram que a posição de memória de origem da anisotropia na etapa de desproporção do processo HDDR é da partícula nanométrica de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  embebida nos grãos  $\alpha\text{-Fe}$  e  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

Para esclarecer o mecanismo de memória de origem da anisotropia, TOMIDA et al. (1997) realizaram estudos por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução nos pós anisotrópicos obtidos por HDDR. Verificaram que os produtos da etapa de desproporção  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$  e  $\text{NdH}_2$  não exibem uma relação de orientação com a fase inicial ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ), mas, que há partículas finas de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  na mistura desproporcionada, com orientação cristalográfica da partícula original. Estas partículas finas de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  na mistura desproporcionada, atuam como centros de nucleação na recombinação no processo HDDR sendo, portanto, consideradas como posições de memória da origem da formação da anisotropia.

Um mecanismo de formação de textura foi proposto por HIROSAWA et al. (1997), após estudos por microscopia eletrônica de transmissão, para ligas à base de Nd-Fe-Co-Ga-Zr-B, durante o processo HDDR. Este mecanismo consistiu de três estágios sendo que, no estágio 1, quando a liga  $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co},\text{Ga})_{14}\text{B}$  inicial, bruta de fusão ou homogeneizada, é colocada sob atmosfera de hidrogênio (neste caso pressão de 0,1 MPa), absorve hidrogênio intersticialmente. A fase 2:14:1 com hidrogênio intersticial é metaestável em relação ao equilíbrio da mistura com as fases  $\text{NdH}_2$ ,  $\alpha\text{-(Fe,Co)}$  e  $(\text{Fe,Co})_2\text{B}$ .

No estágio 2, admite-se que a desproporção tenha início no campo de equilíbrio destas quatro fases, portanto, uma porção da fase  $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co},\text{Ga})_{14}\text{B}$  original permanecerá sem que ocorra sua decomposição mantendo sua orientação cristalográfica original. Esta fase não decomposta está dispersa como cristalitos finos nas matrizes  $\alpha\text{-(Fe,Co)}$  e  $(\text{Fe,Co})_2\text{B}$ .

No estágio 3, que é a etapa de dessorção,  $\text{NdH}_2$  se decompõe em Nd e  $\text{H}_2$  e todo o sistema se recombina na estrutura  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , sendo que esta recombinação pode originar-se, principalmente, a partir dos cristalitos finos de  $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co},\text{Ga})_{14}\text{B}$  dispersos nas matrizes, com mesma orientação cristalográfica, resultando em uma microestrutura com textura.

A microestrutura de pós HDDR preparados com a liga Nd-Fe-Co-B-M (M= Ga, Zr) após tratamento térmico, variando o tempo de patamar na etapa de dessorção foi estudada por TAKESHITA e MORIMOTO (1996). Após 1 min. de dessorção verificaram a presença de três fases: partículas esféricas de  $\text{NdH}_2$ , a matriz  $\alpha\text{-(Fe,Co)}$  e uma fase nas bordas (“rimlike phase”) que está nos arredores da fase esférica, de espessura 30 a 50 nm, que pode ser a fase  $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ . Após 10 min. de dessorção, a fase da borda cresceu para 50-100 nm em espessura e foi identificada claramente como  $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ . Após 20 min. ocorre a recombinação total das fases desproporcionadas e o produto final é somente de grãos finos de  $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$  com diâmetro em torno de 0,3  $\mu\text{m}$ .

Estas observações mostram que, na etapa de dessorção, a reação de recombinação ocorre com o crescimento da fase  $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$  das bordas e, esta fase, pode manter a direção do eixo c, do grão cristalino grande original, no grão cristalino fino recombinao. O

que ainda não está claro é, se a fase  $\text{Nd}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$  das bordas, origina-se do grão cristalino original (como discutido por UEHARA-1993) ou se ele é formado pela recombinação dos produtos decompostos após completa desproporção.

SUGIMOTO et al. (1999) estudaram o efeito de algumas variáveis de processo nas etapas de desproporção e recombinação, como forma de induzir anisotropia magnética, nos ímãs Nd-Fe-B sem Co. Variaram as condições de tratamento com hidrogênio (pressão e temperatura) na etapa de desproporção, vácuo e atmosfera (com fluxo de gás argônio) na reação de recombinação. Os resultados mostraram que, a morfologia do material após desproporção é a chave para a indução da anisotropia durante o processo HDDR e que, a estrutura fina lamelar, é melhor que a estrutura esférica, pois resultou em grãos  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  altamente orientados após recombinação.

A pressão de hidrogênio durante a etapa de recombinação apresentou uma variação da energia livre ( $\Delta G$ ), que irá afetar a cinética da reação de recombinação e a frequência de nucleação dos novos grãos formados de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . O valor da energia livre irá aumentar com a diminuição da pressão de  $\text{H}_2$  para valores inferiores ao da linha pressão-temperatura de recombinação do composto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

Admitindo que, a nucleação do grão  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  com a mesma orientação do grão original, necessite somente de pequenas variações na energia livre, pode-se dizer que o aumento na anisotropia após o tratamento pode ser devido à alta pressão de  $\text{H}_2$  na etapa de desproporção-recombinação. Portanto, menor pressão de  $\text{H}_2$  pode resultar em uma maior variação da energia livre, formando desta forma, maior número de grãos sem orientação.

### 2.3 – PROPRIEDADES QUE AFETAM O COMPORTAMENTO MAGNÉTICO

Um material magnético apresenta um comportamento irregular próximo da temperatura de transição, como o da temperatura de Curie. Este comportamento irregular é devido à união entre uma determinada propriedade do material (por exemplo, a susceptibilidade magnética do material apresenta um comportamento irregular à  $T_C$ ) e a estrutura magnética. O efeito é conhecido como fenômeno crítico dos materiais magnéticos. Outras propriedades tais como, módulo de elasticidade, calor específico, magnetoestricção, resistência elétrica e expansão térmica têm revelado um comportamento crítico à temperatura de transição magnética (JILES, 1989).

Os materiais que sofrem transições de ordem e desordem, mostram irregularidades à temperatura crítica em relação ao calor específico. A expansão térmica e a magnetoestricção também sofrem uma variação na transição da fase magnética à temperatura de Curie. A constante elástica do material mostra um comportamento crítico na transição da fase magnética também à temperatura de Curie. Irregularidades magnetoelásticas ocorrem nos metais de terras raras como resultado de um forte acoplamento magnetoelástico (JILES 1991).

LUO e ZANG (1989) estudaram o efeito da variação da temperatura sobre o módulo de Young (E) de ímãs permanentes de Nd-Fe-B por ressonância supersônica. Eles observaram a ocorrência de uma rápida diminuição no módulo de elasticidade em torno de 600 °C e atribuíram-na ao aparecimento da fase líquida (rica em Nd) no contorno de grão.

Recentemente, VASILYEVA e BRECHARYA (1998) mostraram que ímãs de Nd-Fe-B submetidos a tratamento térmico em torno de 500 °C apresentam precipitação de neodímio na estrutura cristalina da fase matriz  $Nd_2Fe_{14}B$ . Isto foi observado pela alteração da célula unitária, pela microdureza e propriedades magnéticas destes ímãs. Eles mostraram, também, que, tratamentos térmicos realizados a temperaturas acima da  $T_C$  resultam na dissolução do neodímio na estrutura cristalina da fase matriz, provocam uma variação do tamanho médio do grão, alteram a composição das fases e propriedades magnéticas.

### 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 – CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS MAGNÉTICAS

A caracterização química das ligas magnéticas de Nd-Dy-Fe-B-Nb foi realizada por fluorescência de raios X (RIGAKU - X-Ray Spectrometer RIX 3000) e absorção atômica (PERKIN ELMER - Atomic Absorption Spectrometer Analyst 800) e, para determinar as fases presentes, foi utilizada a difratometria de raios-X (RIGAKU-D-MAX 2000 - radiação  $\text{Cu}_{K\alpha}$ ), incluindo nesta última a análise das ligas à base de Pr-Fe-B utilizadas na preparação de ímãs HDDR.

A caracterização microestrutural das ligas magnéticas foi realizada utilizando-se as técnicas convencionais de metalografia (embutimento, lixamento, polimento) por microscopia ótica (Microscópio OLIMPUS VANOX AHMT-3) e por microscopia eletrônica de varredura (PHILIPS XL 30 e ZEISS-LEICA LEO440i), para determinar a composição das fases por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

A análise do módulo de elasticidade (E) das ligas de Nd-Fe-B foi realizada utilizando-se um analisador dinâmico-mecânico DMA 242 da NETZSCH. Este método determina o módulo de elasticidade do material aplicando-se uma força oscilante à amostra e medindo-se a amplitude de vibrações. As amostras utilizadas para análise no DMA (single cantilever bending type) foram de aproximadamente  $25 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$  e a frequência de oscilação de 1 Hz. A amplitude de oscilação foi limitada a  $15 \mu\text{m}$  e a taxa de aquecimento usada foi de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ . O intervalo de temperatura da análise foi da ambiente até  $400^\circ\text{C}$ .

### 3.2 – OBTENÇÃO DE ÍMÃS SINTERIZADOS DE TR-Fe-B

Para o estudo de ímãs sinterizados, utilizou-se duas ligas de composição nominal  $\text{Nd}_{14,5}\text{Dy}_{1,5}\text{Fe}_{76}\text{B}_7\text{Nb}_1$ , fornecidas pela GfE (Nuremburg), uma na forma de lingote e outra, na forma lamelar (“flakes”), proveniente de processo distinto de fabricação e, a título de comparação, a liga  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  na forma de lingote (Neomax). As ligas com Dy e Nb foram caracterizadas física e quimicamente. Para obtenção dos ímãs sinterizados, os pós foram preparados pelo processo de hidrogenação-decrepitação (HD) e variou-se o tempo de moagem para obtenção de tamanho de partícula inferior a 10  $\mu\text{m}$ . Os ímãs foram caracterizados magnética e microestruturalmente.

Na Figura 3.1, está mostrado o fluxograma com as etapas de processamento dos ímãs NdDyFeBNb. Para a liga na forma de lingote, antes da etapa de HD, foi necessário quebrar a amostra para obtenção de tamanho de partícula inferior ao diâmetro do cadinho (10 mm), enquanto que a liga na forma lamelar já apresentava partículas com tamanho adequado, não sendo necessário, portanto, esta etapa.

Em seguida, a amostra com aproximadamente 15 gramas foi colocada em um cadinho, transferida para o vaso de hidrogenação, submetida a um vácuo primário ( $\sim 10^{-1}$  bar) e, finalmente, foi adicionado  $\text{H}_2$  até atingir a pressão de 0,2 MPa.

O material após HD foi transferido para um moinho de bolas para a etapa de moagem, variando-se o tempo de 01 a 60 horas, utilizando-se ciclohexano como meio de moagem. O pó resultante da moagem foi então secado e transferido para um pequeno tubo cilíndrico de borracha. Na Figura 3.2 está mostrado o sistema utilizado para preparação dos pós para obtenção dos ímãs. Após esta etapa, o pó que está no tubo de borracha é pulsado em um campo magnético de 6 Tesla (T) utilizando o magnetizador LDJ 450-20C e compactado isostaticamente a uma pressão de 200 MPa. Estas etapas foram realizadas com controle da atmosfera (sob vácuo, Ar ou  $\text{N}_2$ ).

Após prensagem, o compactado a verde colocado em um cadinho e introduzido numa retorta de aço inox, é submetido à etapa de sinterização, à temperatura de 1050 °C durante uma hora. Após sinterização a amostra foi resfriada a uma taxa de  $\sim 3,5$  °C/min. no próprio forno. Estas etapas de aquecimento, sinterização e resfriamento foram realizadas

sob vácuo (entre  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  mbar). Na Figura 3.3 está mostrado o sistema utilizado para sinterização das amostras. Após sinterização, as amostras foram cortadas em pedaços com 10 mm de altura e realizou-se acabamento superficial até atingir as dimensões de 10 mm altura e 10 mm de diâmetro.



Figura 3.1. Fluxograma das etapas de obtenção dos ímãs (Nd,Dy)-Fe-B-Nb utilizando o processo HD.

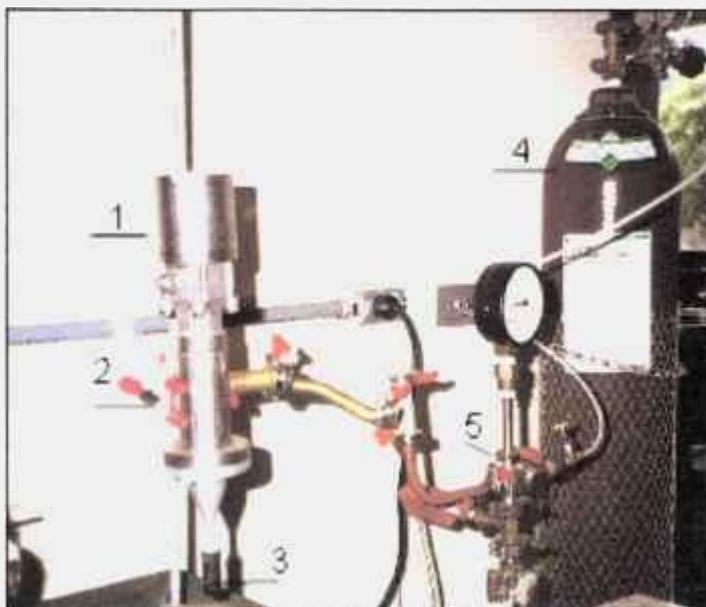


Figura 3.2. Equipamento utilizado para preparação de amostras após moagem sendo: 1) moinho de bolas; 2) sistema de separação bolas/pó; 3) tubo de borracha para armazenagem do pó; 4) cilindro de gás  $N_2$  e 5) sistema de vácuo mecânico.

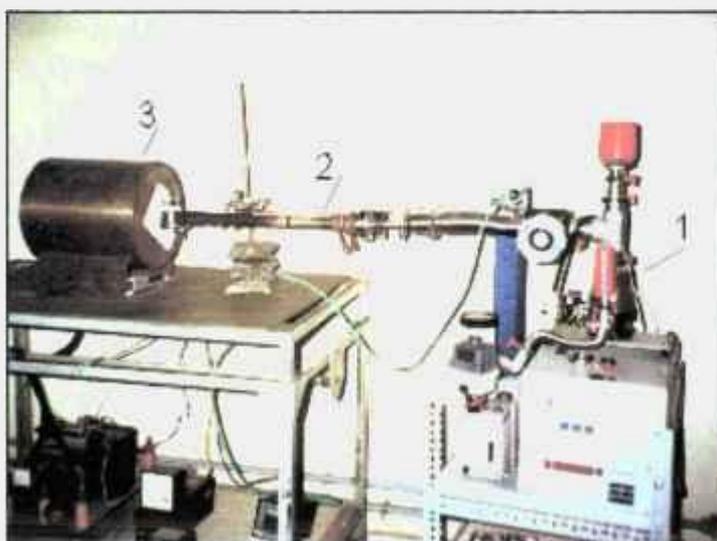


Figura 3.3 - Sistema utilizado para sinterização de amostras para obtenção de ímãs HD, sendo: 1) sistema de alto vácuo; 2) sistema de armazenagem da amostra (retorta) e 3) forno de sinterização.

### 3.3 - ÍMÃS HDDR DE TERRAS RARAS-Fe-Co-B

A obtenção de pós isotrópicos e anisotrópicos para produção de ímãs HDDR, que constitui a segunda etapa deste trabalho, foi realizada conforme o fluxograma mostrado na Figura 3.4. As ligas estudadas foram  $\text{Pr}_{13,8}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6$ ,  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  e  $\text{Pr}_{12,7}\text{Dy}_{1,0}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  fornecidas pela Rare Earth Products (REP, UK).

Inicialmente, as ligas foram submetidas a um tratamento térmico sob vácuo, entre  $10^{-4}$  e  $10^{-5}$  mbar, a  $1100^\circ\text{C}$  por 20 horas. Uma amostra com 9 gramas da liga, com tamanho de partícula inferior a 5mm, foi acondicionada em um cadinho, e, colocado em uma retorta. Este sistema foi submetido a vácuo  $< 0,1$  mbar, seguido de adição de hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), variando-se a pressão de 0,08 a 0,25 MPa para o tratamento térmico HDDR.

Este sistema foi aquecido a uma taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  até atingir  $100^\circ\text{C}$  para hidrogenação da liga (com patamar de 20 min.). Após a hidrogenação da liga o sistema foi aquecido a uma taxa de  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  até atingir  $770^\circ\text{C}$  e, em seguida, até  $860^\circ\text{C}$ , com taxa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , mantendo um patamar de 15 min., para desproporção da liga.

As etapas de desorção e recombinação foram realizadas logo em seguida, à mesma temperatura e sob vácuo, até atingir a pressão de 0,1 mbar ( $<10$  min.). Finalmente, a retorta foi retirada do forno e resfriada rapidamente, utilizando-se uma bobina de cobre refrigerada a água. Na Figura 3.5 está mostrado o sistema utilizado para preparação de pós HDDR.

O pó resultante deste tratamento HDDR foi cominuído em um almofariz de ágata até tamanho de partícula inferior a  $106\ \mu\text{m}$ . Este pó foi então, colocado em um tubo cilíndrico de borracha, submetido a um campo magnético de 6 T (magnetizador LDJ 450-20C) para alinhamento das partículas e compactado em uma prensa isostática a frio (pressão de 200 MPa). Estes compactados foram moldados utilizando-se parafina fundida à temperatura de  $80^\circ\text{C}$  e depois resfriados até à temperatura ambiente.

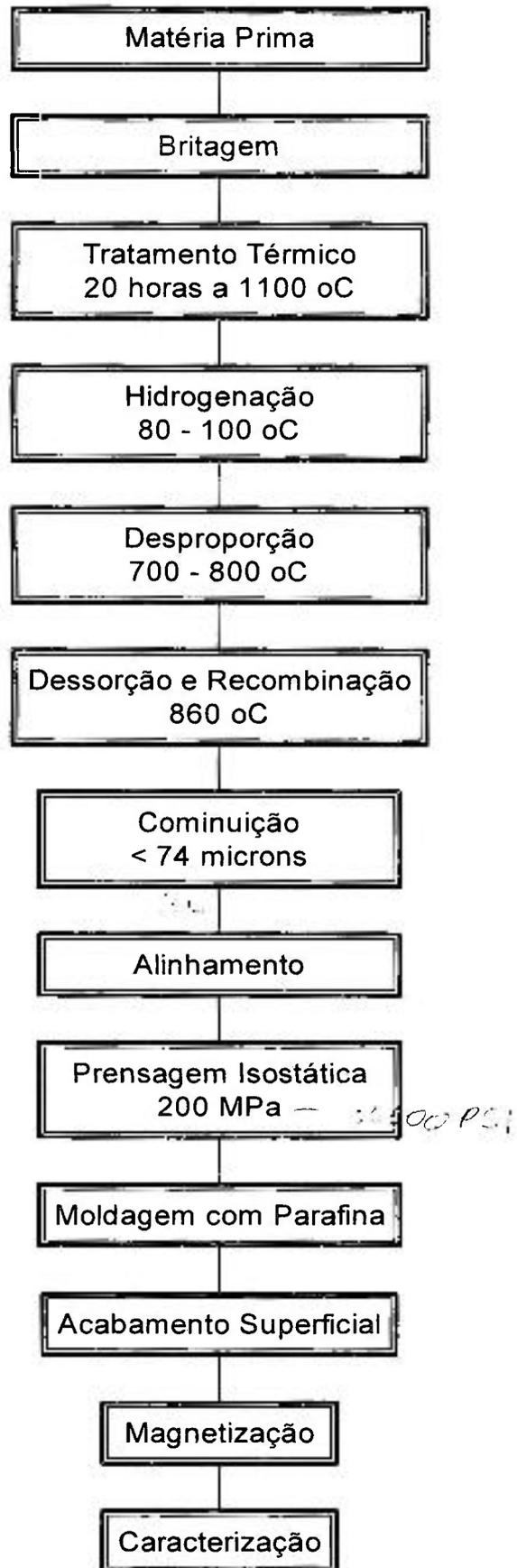


Figura 3.4 - Fluxograma do processo HDDR.

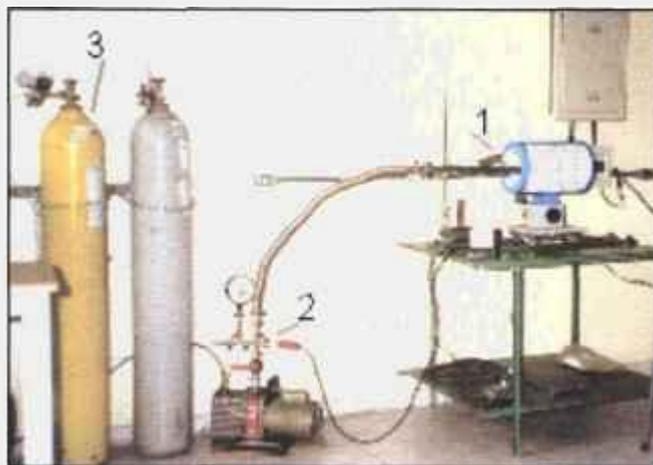


Figura 3.5 - Sistema utilizado na preparação de pós HDDR sendo: 1) sistema de armazenagem da amostra (retorta) e forno para o tratamento HDDR; 2) sistema de vácuo mecânico e 3) gás  $H_2$ .

### 3.4 – CARACTERIZAÇÃO DOS ÍMÃS TR-Fe-B

#### 3.4.1 – ÍMÃS HD SINTERIZADOS

O pó obtido na etapa de decrepitação por hidrogênio (HD) foi caracterizado por difração de raios X (RIGAKU-D-MAX 2000, radiação  $Cu_{K\alpha}$ ) para determinar as fases presentes e o teor de hidrogênio absorvido nesta etapa. Os parâmetros de rede  $a$  e  $c$  da fase tetragonal  $Nd_2Fe_{14}B$  foram calculados a partir das raiais de difração de raios X utilizando-se o programa AFI (Programme d'affinement de parametres de maille, version 88.1 adaptée par A. BEIS, Lab. des Matériaux et du Génie Physique), que faz a regressão pelo método de mínimos quadrados.

A caracterização microestrutural dos ímãs de Nd-Dy-Fe-B-Nb sinterizados foi realizada utilizando-se as técnicas convencionais de metalografia (embutimento,

lixamento, polimento) por microscopia ótica (Microscópio Olympus Vanox AHMT-3) e por microscopia eletrônica de varredura (Philips XL 30) para determinar as composições das fases por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

A distribuição do tamanho de grão dos ímãs sinterizados foi realizada utilizando-se o sistema Quantikov (método Saltykov) (PINTO, L.C.M. 1996) e a densidade hidrostática foi obtida pelo método de Arquimedes, dado pela seguinte equação:

$$\rho_h = \left\{ \frac{m_s}{(m_u - m_i)} \right\} \times \rho_{\text{meio}} \quad (3.1)$$

Onde:  $\rho_h$  é a densidade hidrostática da amostra;  $m_s$  a massa seca;  $m_u$  é a massa úmida;  $m_i$  é massa imersa e  $\rho_{\text{meio}}$  é a densidade do líquido utilizado à temperatura de ensaio.

Para a caracterização magnética, as amostras foram magnetizadas utilizando-se um magnetizador LDJ 450-20C (campo de 6 T) para obtenção dos ímãs e as curvas de desmagnetização foram obtidas utilizando o permeâmetro LDJ BH 5000 para determinar suas propriedades magnéticas.

### 3.4.2 – ÍMÃS HDDR

A caracterização microestrutural do pó obtido por HDDR das ligas magnéticas de Pr-Fe-B foi realizada utilizando-se as técnicas convencionais de metalografia (embutimento, lixamento, polimento) por microscopia eletrônica de varredura (PHILIPS XL 30 e JEOL LEO 440i) para determinar as composições das fases por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

Para a caracterização magnética dos ímãs HDDR, as amostras foram magnetizadas utilizando-se um magnetizador LDJ 450-20C (campo de 6 T) para obtenção dos ímãs e as curvas de desmagnetização foram obtidas utilizando o permeâmetro LDJ BH 5000 para determinar suas propriedades magnéticas.

Os valores de remanência dos ímãs HDDR foram normalizados considerando-se a densidade de 100 % ( $d = 7,5 \text{ g/cm}^3$ ) admitindo uma relação linear entre densidade e remanência.

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 – OBTENÇÃO DE ÍMÃS SINTERIZADOS DE (Nd,Dy)-Fe-B-Nb

#### 4.1.1 – LIGAS MAGNÉTICAS

A liga  $\text{Nd}_{14,5}\text{Dy}_{1,5}\text{Fe}_{76}\text{B}_7\text{Nb}_1$ , na forma de lingote e lamelar ("flakes"), utilizada na obtenção de ímãs sinterizados, foi analisada quimicamente por fluorescência de raios X (semi-quantitativa) e, por absorção atômica para determinar o teor de boro e compará-la com sua composição nominal. Os resultados destas análises estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Análise química realizada por fluorescência de raios X e absorção atômica (teor de boro) da liga nas formas de lingote e lamelar.

Liga	% em massa					% atômica
	Nd	Dy	Fe	B	Nb	
<b>Lingote</b>	33,2	3,7	61,4	0,9	0,8	$\text{Nd}_{16,0}\text{Dy}_{1,6}\text{Fe}_{76,1}\text{B}_{5,7}\text{Nb}_{0,6}$
<b>Lamelar</b>	30,8	3,0	63,8	1,4	1,0	$\text{Nd}_{14,1}\text{Dy}_{1,2}\text{Fe}_{75,6}\text{B}_{8,3}\text{Nb}_{0,7}$
<b>Nominal</b>	31,0	3,6	62,9	1,1	1,4	$\text{Nd}_{14,5}\text{Dy}_{1,5}\text{Fe}_{76,0}\text{B}_{7,0}\text{Nb}_{1,0}$

Estas amostras foram também analisadas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), em várias regiões e os resultados da microanálise realizada nas ligas lingote, área analisada aproximada de  $3,8 \text{ mm}^2$  e lamelar, área de  $1,3 \text{ mm}^2$ , estão mostrados na Tabela 4.2. Nesta análise não foram determinados os teores de boro.

Na Figura 4.1 (a e b) estão mostrados os espectros de raios X obtidos por EDS das regiões analisadas e que apresentaram, aproximadamente, a mesma intensidade dos picos dos elementos identificados, que foram Nd e Fe.

Tabela 4.2 - Composição química determinada por EDS, sem considerar o teor de Boro, nas ligas NdDyFeBNb nas formas de lingote e lamelar.

<b>Liga</b>		<b>(Nd,Dy)</b>	<b>Fe</b>	<b>Nb</b>
<b>Lingote</b>	% em massa	31,2 ± 0,3	66,7 ± 0,4	2,1 ± 0,1
	% atômica	15,1 ± 0,2	83,3 ± 0,3	1,6 ± 0,1
<b>Lamelar</b>	% em massa	33,6 ± 0,4	64,7 ± 0,4	1,7 ± 0,1
	% atômica	16,5 ± 0,3	82,2 ± 0,3	1,3 ± 0,1

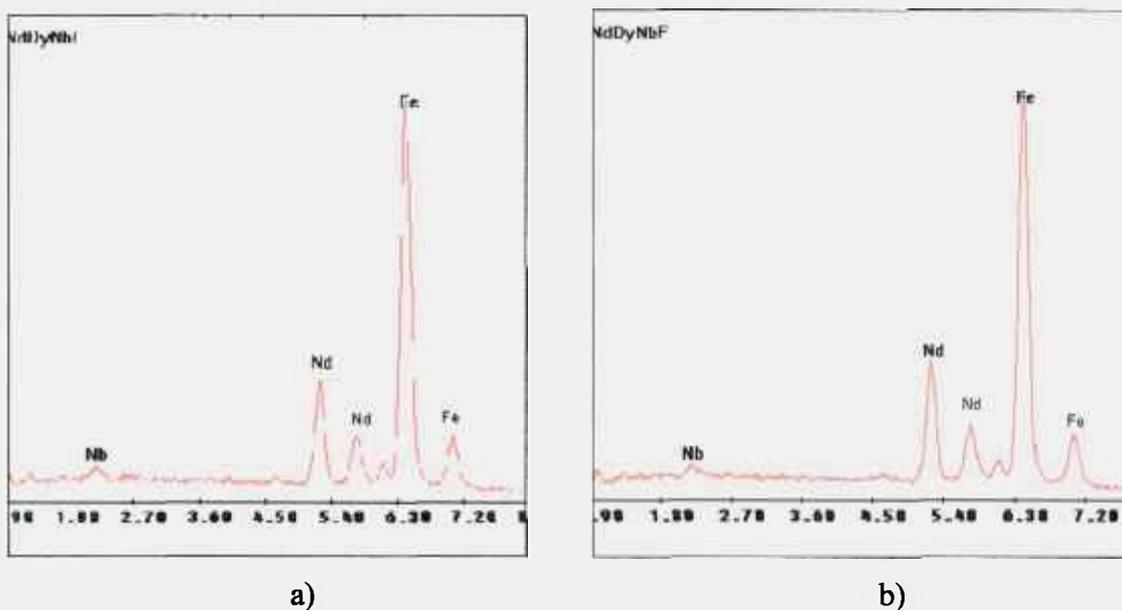


Figura 4.1 – Espectros de raios X obtidos por EDS das ligas: a) na forma de lingote (área analisada ~ 3,8 mm<sup>2</sup>) e b) lamelar (área analisada ~ 1,3 mm<sup>2</sup>).

Ao comparar os resultados das análises químicas obtidas pelas técnicas de fluorescência de raios X e por EDS, mostrados nas Tabelas 4.1 e 4.2, pode-se observar que houve uma variação nos resultados quando comparados com sua composição nominal.

Pode se observar, também, que a liga na forma lamelar apresentou resultados mais próximos da sua composição nominal. Isto se deve provavelmente ao fato da dificuldade na preparação de pequenas amostras homogêneas do lingote, devido à sua forma, influenciando o resultado final da análise.

Na Figura 4.2 (a e b), estão mostradas as micrografias obtidas por microscopia óptica (MO) e, nas Figuras 4.3 e 4.4, micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), das ligas lingote e lamelar. Nestas micrografias pode-se observar que, a liga na forma lamelar apresenta uma microestrutura mais refinada (menor tamanho de grão) e também, maior homogeneidade que o lingote e esta diferença na microestrutura está relacionada aos processos de fabricação das ligas e pode também ser responsável pelas diferenças nas análises químicas realizadas anteriormente.

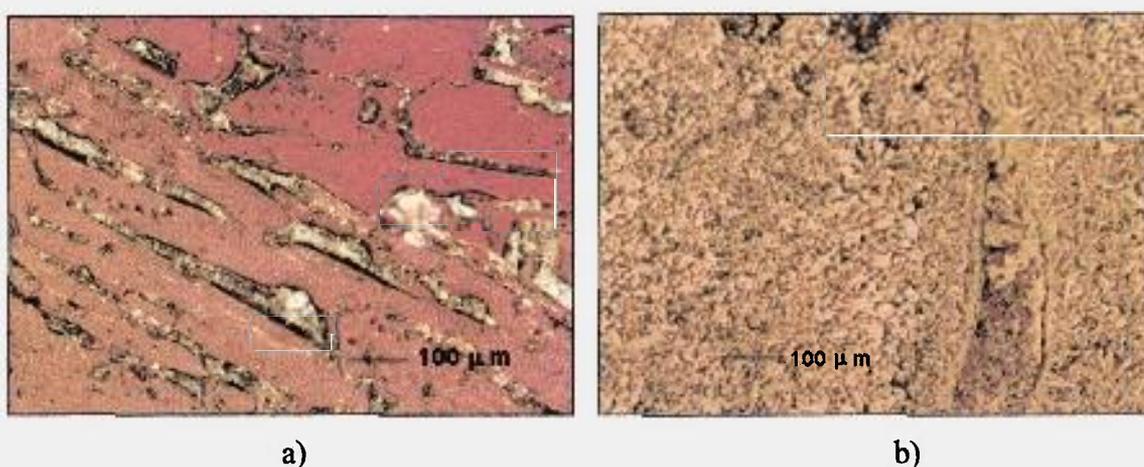


Figura 4.2 - Micrografias obtidas por microscopia óptica da liga na forma de: a) lingote e b) lamelar. Ambas com ataque nital 2%.

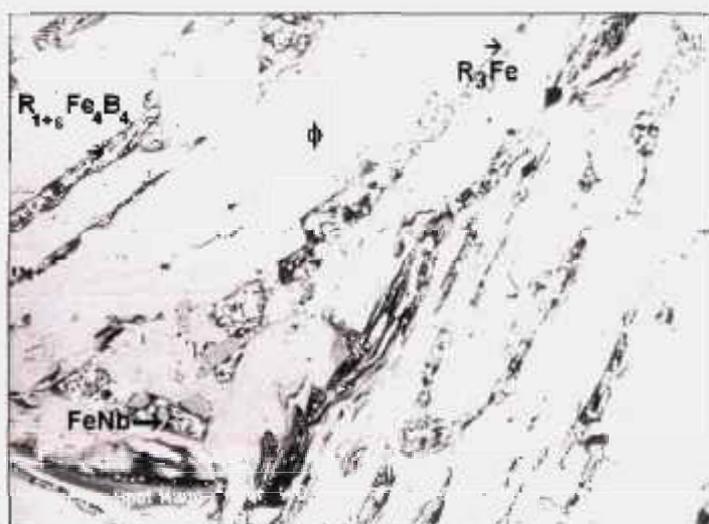


Figura 4.3 - Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura por elétrons retro-espalhados da liga na forma de lingote, com ataque nital 2%. Estão identificadas as fases presentes. R = Terra Rara.



As fases encontradas nas ligas foram: a fase  $\phi$ ,  $(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (matriz), o boreto  $(\text{Nd,Dy})_{1+\varepsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$  e a fase de Laves com nióbio,  $\text{NbFe}_2$ , determinadas nas duas ligas; a rica em terras raras,  $(\text{Nd,Dy})_3\text{Fe}$  e  $\text{FeNb}$ , que foram identificadas somente na liga na forma de lingote e uma fase rica em Fe,  $(\text{Nd,Dy})\text{Fe}_{1,7}$  identificada na liga na forma lamelar.

Os elementos presentes na fase  $\phi$   $(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (matriz) analisadas por EDS (Tabela 4.3), mostraram uma boa concordância nos teores desta fase, com os obtidos por SAGAWA et al. (1984-B), TOKUNAGA et al. (1985) e YANG et al. (1993), mas, para a fase rica, houve uma grande diferença no teor das terras raras. Esta diferença no teor deste elemento ocorre, provavelmente, devido ao ataque químico ou oxidação preferencial do neodímio na preparação das amostras. Observa-se ainda que, para a liga na forma lamelar, o teor de Nd nesta fase é menor ( $\text{RFe}_{1,7}$ ), provavelmente por se apresentar em tamanhos menores, como observado na Figura 4.4, quando comparada com a liga na forma de lingote, dificultando sua análise.

A composição da fase  $(\text{Nd,Dy})_{1+\varepsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$  (boreto) encontrada nas duas ligas está próxima do obtido por YANG et. al (1993).

A fase de Laves ( $\text{NbFe}_2$ ), encontrada nas duas ligas também foi determinada por SCHREY (1988) e JINFANG et al. (1992). A fase  $\text{FeNb}$  encontrada na liga na forma de lingote pode ser comparada com a determinada por HU (1988), que também não determinou o teor de boro em sua análise. Em outros trabalhos, SCHREY (1988) e AHMED (1994-B) determinaram a fase  $\text{NbFeB}$  analisando o teor de boro.

Outra técnica utilizada na determinação das fases presentes nas ligas estudadas foi a difratometria de raios X. Na Figura 4.5 (a, b e c) estão mostrados os difratogramas de raios X da liga  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  (Neomax), das ligas lingote e lamelar, respectivamente.

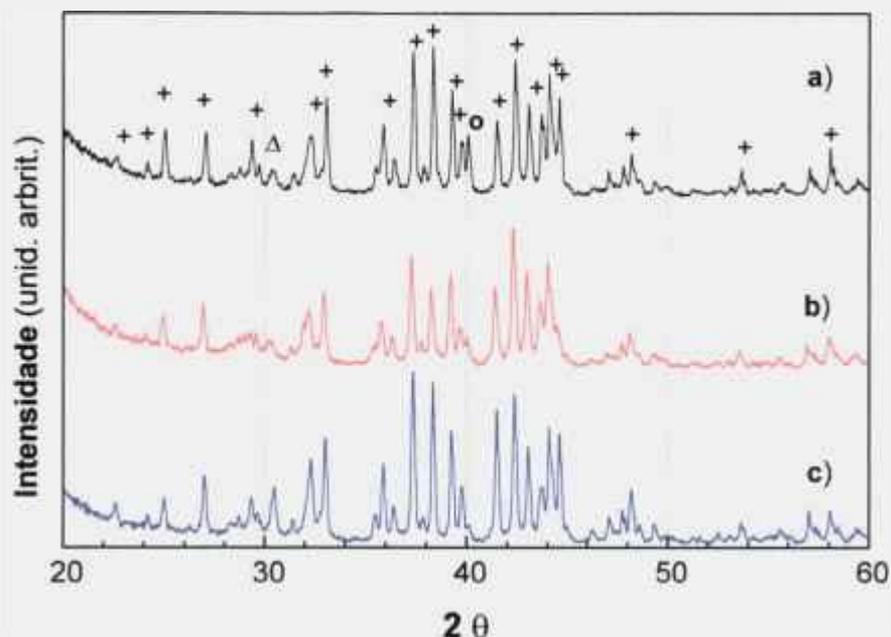


Figura 4.5 - Difratogramas de raios X das ligas: a)  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  (Neomax), b)  $(\text{Nd,Dy})\text{-Fe-B-Nb}$  na forma lamelar e c)  $(\text{Nd,Dy})\text{-Fe-B-Nb}$  do lingote. Estão assinaladas as principais raias de difração da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (+) e da fase rica em Nd ( $\Delta$ ) e rica em boro (o) (radiação  $\text{Cu}_{K\alpha}$ ).

Pode-se observar que as fases com Nb, determinadas anteriormente por EDS, não foram identificadas por esta técnica devido à sua baixa concentração. Outro elemento, o disprósio e suas prováveis fases também não foi possível identificar. Isto se deve ao fato de que, a substituição do Nd pelo Dy, preferencialmente, é na fase  $\phi$   $(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , como determinado por YANG et al. (1993) e também, que a estrutura cristalina desta fase não é alterada até concentrações de 1,5 % at. de Dy. Portanto, as raias de difração apresentadas pelas fases com Nd e Dy na matriz são muito similares.

Os difratogramas apresentados na Figura 4.5 mostraram a presença das fases  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e as ricas em Nd e boro. A liga Nd-Fe-B também foi determinada por difratometria de raios X por SAGAWA et al. (1984-B), que identificaram as mesmas fases encontradas neste trabalho.

#### 4.1.2 – OBTENÇÃO DE PÓS PELO PROCESSO HD

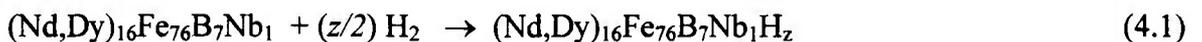
Os pós magnéticos foram preparados pelo processo de hidrogenação-decrepitação (HD) a partir da liga na forma de lingote e lamelar.

Para o lingote, antes da etapa de HD, foi necessário quebrar a amostra para obtenção de tamanho de partícula inferior a 10 mm (diâmetro do cadinho), enquanto que a liga lamelar já apresentava partículas com tamanho adequado, não sendo necessário, portanto, este procedimento.

A etapa seguinte de HD foi realizada conforme descrito anteriormente em materiais e métodos (parte 3.2). Após início da reação com hidrogênio, foi observada uma queda na pressão interna e aquecimento do vaso de hidrogenação (da temperatura ambiente a aproximadamente 150 °C), sendo necessário adicionar H<sub>2</sub> para manter a pressão inicial.

Para o lingote, a reação ocorreu após 10 min. de contato com o hidrogênio à temperatura ambiente, enquanto que, para a liga na forma lamelar, foi necessário leve aquecimento do vaso de hidrogenação (~ 50 °C) para início desta reação. Esta etapa foi mantida por 30 min., até completa reação da liga com o hidrogênio, verificada pela manutenção da pressão do vaso de hidrogenação.

Esta reação de hidrogenação foi realizada também por HARRIS et al. (1987) e YAN (1999). Na equação 4.1, está mostrada a reação que provavelmente ocorre no sistema:



Esta equação 4.1 pode ser dividida em duas etapas:

- i) absorção de hidrogênio pela fase rica em terras raras, mostrada na equação 4.2:



- ii) absorção de hidrogênio pela matriz, equação 4.3:



Aos hidretos formados (eq. 4.2 e 4.3) somam-se as fases que não reagem com o hidrogênio, que são: o boreto e as fases com nióbio.

Na Figura 4.6 estão apresentadas as ligas nas formas de lingote e lamelar, com seus respectivos pós, obtidos após HD. Pode-se verificar que, a liga lamelar, pelo seu tamanho, irá facilitar a etapa de hidrogenação, mas, o seu armazenamento é dificultado, possibilitando a ocorrência de uma maior oxidação superficial desta liga. O pó HD obtido com a liga lingote apresentou partículas maiores, podendo neste caso, aumentar o tempo de moagem, necessário para obter o tamanho de partícula desejado.

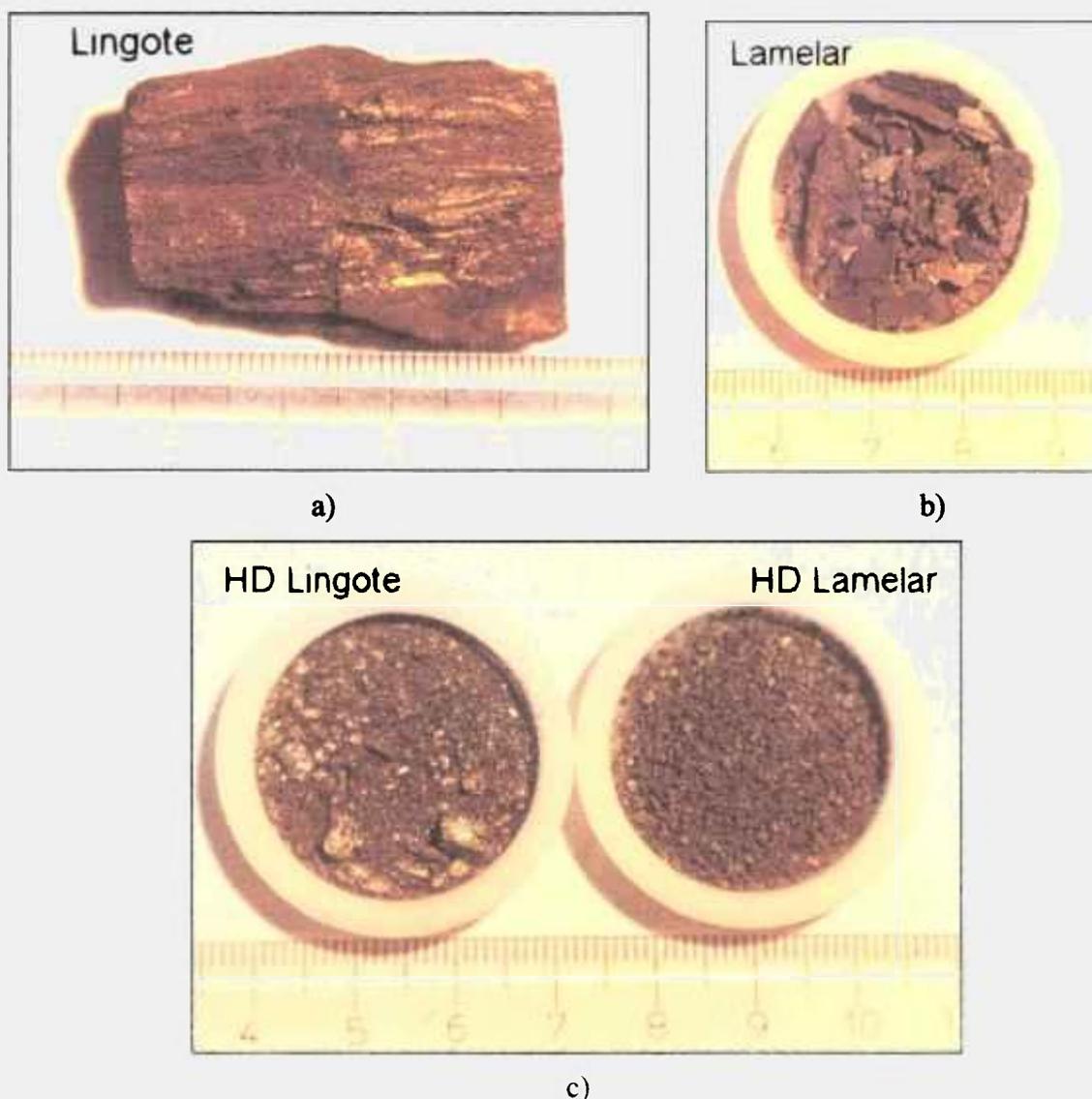


Figura 4.6 – Ligas utilizadas para preparação do pó HD: (a) lingote e (b) lamelar e seus respectivos pós HD.

Na Figura 4.7 (a a d) estão mostrados os difratogramas de raios X da liga Neomax ( $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ ) utilizada como padrão, e dos pós HD obtidos para as três ligas: Neomax, lamelar e do lingote, respectivamente.

Pode-se observar nestes difratogramas um deslocamento das raiais de difração das fases  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e rica em Nd (raias de maior intensidade) para o lado de baixo ângulo, indicando que houve a absorção de hidrogênio enquanto que, para a fase rica em boro, a raia de difração de maior intensidade permaneceu na mesma posição indicando que não houve a absorção de hidrogênio. Resultados similares foram apresentados por MEISNER e PANCHANATHAN (1994).

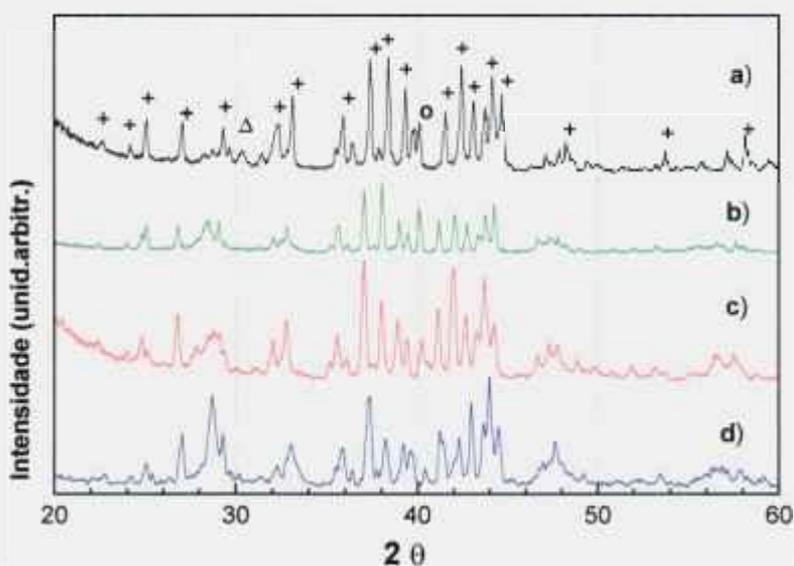


Figura 4.7 - Difratogramas de raios X da liga a)  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  (Neomax) sem reação de hidrogenação, b) pó obtido com a liga neomax,  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8\text{H}_x$ , c) pó obtido da liga na forma lamelar  $(\text{Nd,Dy})\text{FeBNbH}_x$  e d) da liga na forma de lingote  $(\text{Nd,Dy})\text{FeBNbH}_x$ . Estão assinaladas as principais raiais, da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (+), da fase rica em Nd ( $\Delta$ ) e da rica em boro (o) (radiação  $\text{CuK}\alpha$ ).

Os parâmetros de rede  $a$  e  $c$  da fase tetragonal,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , foram calculados a partir das raiais de difração de raios X utilizando-se o programa AFI (Programme d'affinement de parametres de maille, version 88.1 adapté par A. BEIS, Lab. des Matériaux et du Génie Physique), que faz a regressão pelo método de mínimos quadrados e estão mostrados na Tabela 4.4. Estes resultados são comparados com os obtidos por ISNARD et al. (1995) mostrados na Tabela 4.5.

Tabela 4.4 - Valores de  $a$  e  $c$  obtidos neste trabalho (variação  $\pm 0,005$ ). Os valores determinados foram para a fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e  $(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

Liga	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	8,794	12,187
$(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{BNb}$ (lamelar)	8,808	12,203
$(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{BNb}$ (lingote)	8,802	12,180
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_2$ (neomax)	8,869	12,275
$(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{BNbH}_2$ (lamelar)	8,874	12,290
$(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{BNbH}_1$ (lingote)	8,827	12,237

Tabela 4.5 - Valores de  $a$  e  $c$  para a fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  obtidos por ISNARD et al. (1995).

	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	8,805	12,206
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_1$	8,841	12,242
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_2$	8,869	12,294
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_3$	8,906	12,327
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_4$	8,917	12,344
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{4,5}$	8,926	12,366

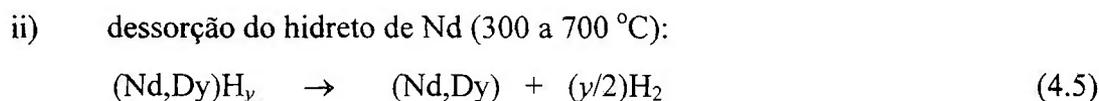
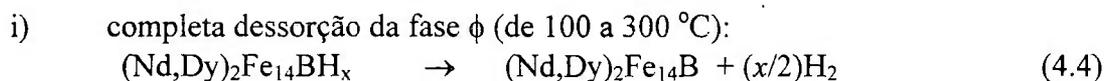
O trabalho apresentado por ISNARD et al. (1995) mostrou que o aumento do teor de hidrogênio na estrutura cristalina da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  induz a um significativo rearranjo do meio onde se encontra o Nd e que, este rearranjo, pode ser responsável pela diminuição da anisotropia magnetocristalina uniaxial desta fase. PARETI et al. (1988) mostraram que a anisotropia magnética chega a diminuir 70% do seu valor inicial quando do total preenchimento de hidrogênio.

Como neste trabalho, as ligas magnéticas, que foram tratadas nas mesmas condições de pressão de hidrogênio, apresentou somente a ocupação das posições intersticiais 1 e 2, para as ligas lingote e lamelar, respectivamente, como mostrado na Tabela 4.4 (calculadas conforme o método de regressão dos mínimos quadrados). Estas posições ocupadas pelo hidrogênio, provavelmente, não foram o suficiente para modificar

a propriedade da estrutura cristalina (anisotropia magnetocristalina uniaxial) que poderiam alterar as propriedades magnéticas finais dos ímãs produzidos, uma vez que, após a etapa de moagem, o pó HD deve apresentar um bom alinhamento das partículas, para obter as melhores propriedades magnéticas. Desta forma, provavelmente não houve grande influência desta etapa de hidrogenação nas propriedades magnéticas finais dos ímãs estudados.

#### 4.1.3 – SINTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS APÓS PRENSAGEM ISOSTÁTICA

Na etapa de sinterização, observou-se que a dessorção de hidrogênio ocorre em duas etapas: a primeira entre 100 e 300 °C e, a segunda, de 300 a 700 °C, caracterizadas pela diminuição do vácuo na retorta. A primeira indica a dessorção de H<sub>2</sub> da matriz (TR)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B e, a segunda, da fase rica em Nd, conforme obtido por HARRIS et al. (1987), McGUINNESS et al. (1989) e YAN et al. (1999). Após a recuperação do vácuo, o material foi aquecido até à temperatura de sinterização, conforme descrito anteriormente em materiais e métodos. Esta etapa de dessorção de hidrogênio pode ter ocorrido em dois estágios:



#### 4.1.4 – PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS ÍMÃS SINTERIZADOS HD

Na Figura 4.8 está mostrada a variação da coercividade intrínseca ( $iH_c$ ) com o tempo de moagem dos ímãs obtidos com a liga na forma lamelar, lingote e, para comparação, com a liga Nd<sub>16</sub>Fe<sub>76</sub>B<sub>8</sub> (Neomax). A variação da coercividade intrínseca apresentou o mesmo comportamento para as três ligas, ou seja, há um aumento considerável do  $iH_c$  com o aumento do tempo de moagem até um valor máximo, e uma diminuição brusca a partir deste ponto. CHRISTODOULOU et al (1987) e RAMESH et al. (1988) observaram uma diminuição rápida da coercividade e remanência dos ímãs sinterizados, quando o tamanho de partícula é inferior a um valor crítico. Este comportamento foi atribuído à oxidação dos pós finos.

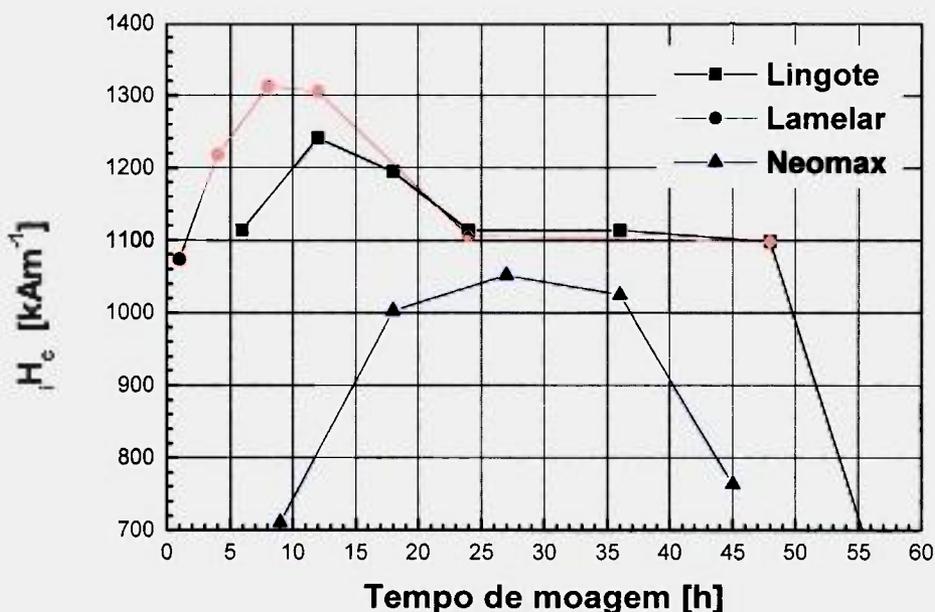


Figura 4.8 - Variação da coercividade intrínseca em função do tempo de moagem para os ímãs obtidos com as ligas lingote, lamelar e Neomax.

FARIA et al. (1991) determinaram, também, que a coercividade aumenta rapidamente com o tempo de moagem até um máximo e diminui após este tempo, para ímãs sinterizados de Pr-Fe-B obtidos pelo processo HD. Resultados similares foram apresentados por McGUINNESS (1989), que atribuiu também os baixos valores da coercividade intrínseca à aceleração da oxidação dos pós finos resultante de tempos de moagem prolongados. ORMEROD (1985) reportou que altos tempos de moagem causam danos (defeitos) na superfície das partículas e estrutura cristalina, reduzindo a coercividade intrínseca dos ímãs Nd-Fe-B.

Estas curvas mostram também, que o tempo de moagem necessário para se obter os melhores valores de  $H_c$ , é menor para os ímãs preparados com a liga na forma lamelar, do que para as duas ligas na forma de lingote. Além disso, a coercividade do ímã preparado com a liga na forma lamelar é maior. Ao compararmos os resultados obtidos para as ligas com Dy e Nb (lingote e lamelar), pode-se observar que, a maior coercividade apresentada pelos ímãs obtidos com a liga lamelar, foi provavelmente devido à diferença na microestrutura inicial apresentada por estas ligas, pois a microestrutura mais refinada

(com menor tamanho de grão) da liga lamelar, tem maior característica isotrópica. FARIA et al (1992) estudaram ligas obtidas pelo mesmo processo variando-se a taxa de resfriamento e obtiveram microestruturas diferenciadas. Eles mostraram também, que a liga que apresentou maior coercividade foi a que tinha uma microestrutura mais refinada (menor tamanho de grão) antes da fabricação dos ímãs.

Comparando os resultados obtidos para as duas ligas na forma de lingote (com Dy e Nb e a outra Neomax) pode-se observar que a coercividade foi maior para a liga com Dy e Nb. Este comportamento era esperado porque a presença destes elementos aumenta a coercividade destes ímãs. Resultados similares mostrando a influência destes elementos nas propriedades magnéticas foram apresentados por SAGAWA et al. (1984-B) e TOKUNAGA et al. (1987-A e B).

O efeito do tempo de moagem sobre a remanência e produto de energia estão mostrados nas Figuras 4.9 e 4.10, dos ímãs obtidos para as ligas lingote, lamelar e Neomax. Pode-se observar que há um aumento uniforme, tanto para a remanência como para o produto de energia, até o tempo de 24 horas de moagem para as ligas com Dy e Nb enquanto que, para a liga Neomax foi de 18 horas para obtenção de um valor máximo, seguido de um decréscimo com o aumento do tempo de moagem.

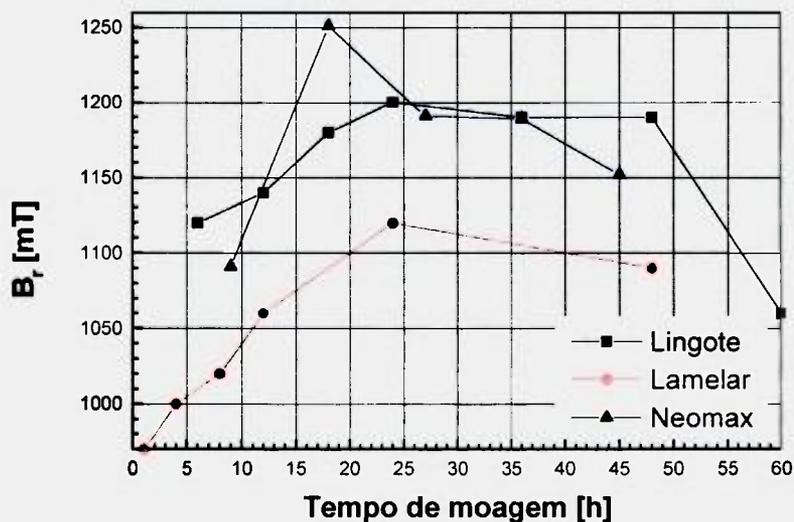


Figura 4.9 - Variação da remanência em função do tempo de moagem, dos ímãs obtidos com as ligas: lingote, lamelar e Neomax.

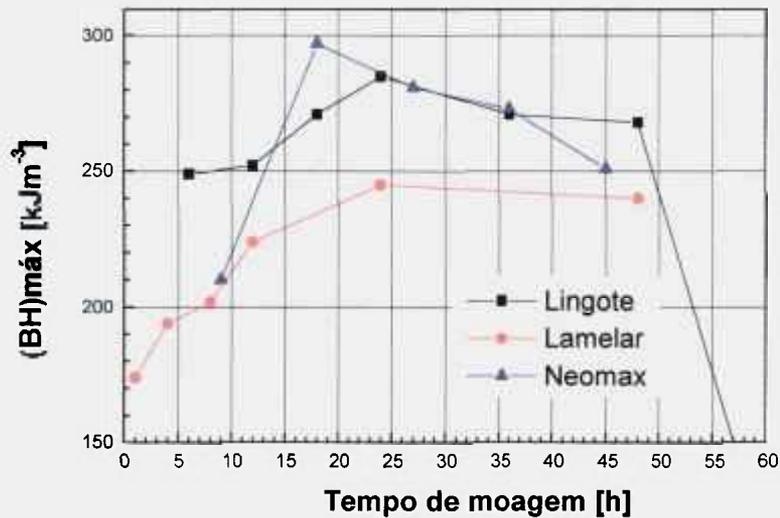


Figura 4.10 - Variação do produto de energia em função do tempo de moagem, dos ímãs obtidos com as ligas: lingote, lamelar e Neomax.

Pode-se observar, também, que, os valores do  $B_r$  e  $(BH)_{máx}$  foram superiores para a liga Neomax, contrários aos resultados obtidos em relação à coercividade intrínseca. Este efeito foi devido à presença do Dy que diminui a magnetização de saturação e, desta forma, reduz a remanência e o produto de energia dos ímãs de Nd-FeB, como reportado por SEEGER et al (1994) e KIM e CAMP (1996).

Ao compararmos os resultados obtidos para as ligas com Dy e Nb, a liga na forma de lingote apresentou melhores valores de  $B_r$  e  $(BH)_{máx}$ , devido ao efeito da liga lamelar apresentar maior característica isotrópica. Este efeito pode ser explicado pelo fato da liga lamelar (como mostrado na Figura 4.4) apresentar menor tamanho de grão que a liga lingote (Figura 4.3, com tamanho de grão 10 x maior) e que, após HD e moagem para tamanho de partícula inferior a 10  $\mu\text{m}$ , existe maior probabilidade do pó da liga lamelar apresentar grãos com orientações diversas dentro de uma mesma partícula, dificultando sua orientação e desta forma, apresentar maior característica isotrópica .

Os valores máximos do produto de energia obtidos foram de  $285 \text{ kJm}^{-3}$  (35,8 MGOe) e  $245 \text{ kJm}^{-3}$  (30,8 MGOe), para as ligas na forma de lingote e lamelar, com Dy e Nb, respectivamente, para o tempo de 24 horas de moagem e de  $297 \text{ kJm}^{-3}$  para a liga Neomax com 18 horas de moagem.

Nas Figuras 4.11 e 4.12 está mostrado o efeito do tempo de moagem sobre a coercividade indutiva e sobre o fator de quadratura (“squareness factor”), nos ímãs obtidos com as três ligas estudadas. Pode-se observar que os ímãs obtidos com a liga na forma de lingote, com Dy e Nb, apresentaram melhor coercividade indutiva para vários tempos de moagem (Fig. 4.11), mostrando um efeito benéfico da substituição e adição destes elementos na liga Nd-Fe-B.

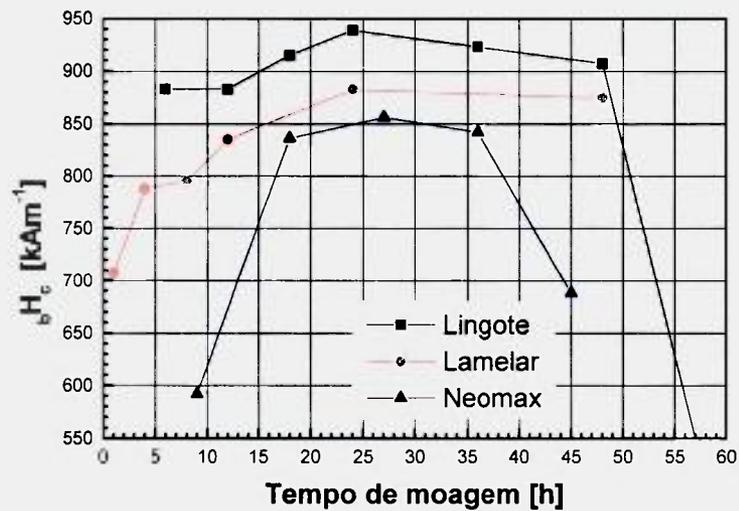


Figura 4.11 - Variação do  $H_c$  em função do tempo de moagem, dos ímãs obtidos com as ligas: lingote, lamelar e Neomax.

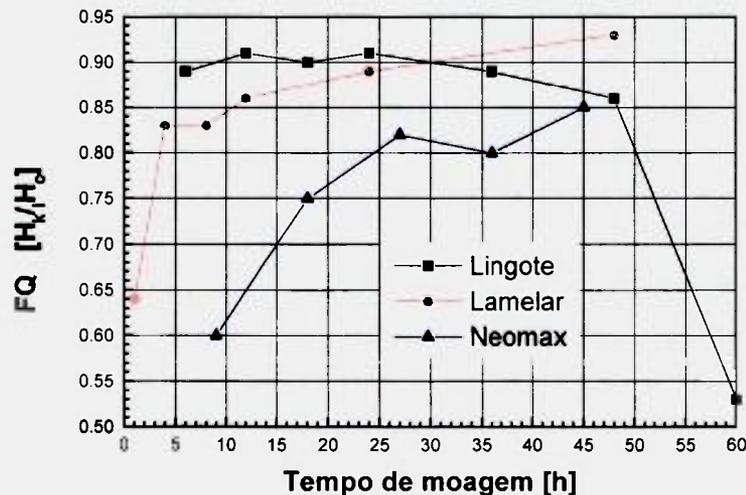


Figura 4.12 - Variação do fator de quadratura (FQ) em função do tempo de moagem, dos ímãs obtidos com as ligas: lingote, lamelar e Neomax.

Para o fator de quadratura, os resultados mostraram, também, melhores valores para a liga na forma de lingote com Dy e Nb mas até o tempo de 24 horas de moagem (Fig. 4.12). Pode-se dizer que estes elementos contribuíram também para melhorar esta propriedade, como obtido por TOKUNAGA et al. (1987-B), que verificaram que a adição de Nb melhora o fator de quadratura dos ímãs de Nd-Fe-B.

Na Figura 4.13 está mostrada a variação da densidade hidrostática em função do tempo de moagem para os ímãs obtidos pelo processo HD. Pode-se observar que os ímãs obtidos com as ligas com Dy e Nb apresentaram valores de densidade superiores ao da liga Neomax.

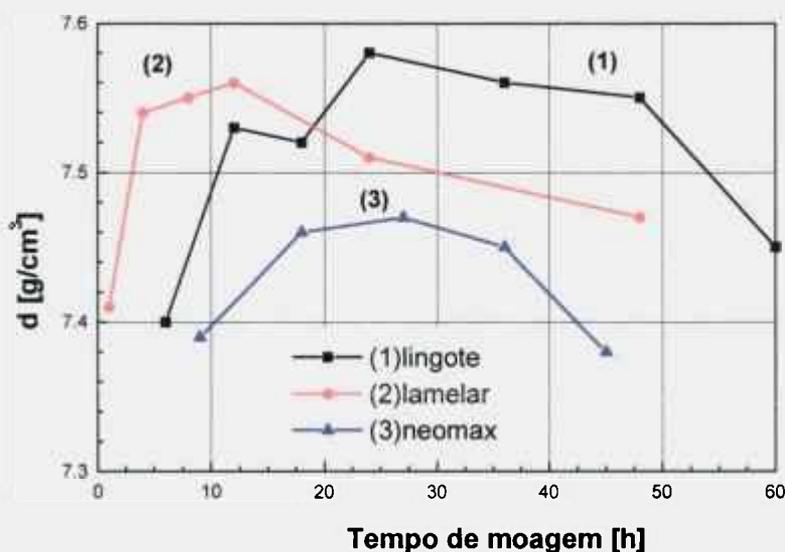


Figura 4.13 - Variação da densidade em função do tempo de moagem, dos ímãs obtidos com a liga na forma de lingote, lamelar e Neomax.

A densidade teórica dos ímãs Nd-Fe-B com Dy e Nb pode ser maior pelos seguintes motivos: i) Sagawa et al. (1984) reportaram que a densidade da fase  $Dy_2Fe_{14}B$  é superior à da fase  $Nd_2Fe_{14}B$ , como sendo de 8,02 e 7,55  $g/cm^3$ , respectivamente; ii) também porque a substituição do Dy é maior para a fase matriz  $Nd_2Fe_{14}B$ , como determinado por Yang et al. (1993); iii) a adição de Nb também contribui para aumentar a densidade deste ímã, como determinado por JURCZYK e CHISTJAKOV (1989). Neste caso, para o cálculo da densidade teórica deve-se levar em consideração a fração volumétrica das fases encontradas para a liga Neomax, que foi determinada por McGuiness

et al. (1989) como sendo de 81,8 % da fase matriz, de 3 % do boreto e 15,2 % para a fase rica em Nd, e sua densidade teórica aproximada de 7,60 g/cm<sup>3</sup>.

Com estes resultados pode-se obter, após sinterização dos ímãs produzidos com a substituição do Nd pelo Dy e adição de Nb nas ligas Nd-Fe-B, valores de densidade superiores aos da liga Neomax, utilizando-se o mesmo método de processamento. Pode-se também verificar que, a densidade aumenta para as três ligas com o tempo de moagem até um valor máximo, diminuindo após este valor e que para a liga na forma lamelar foi necessário menor tempo de moagem para atingir este máximo. Ao compararmos a densidade máxima obtida nos ímãs produzidos com as ligas com Dy e Nb, na forma de lingote e lamelar, pode-se observar que alguns ímãs obtidos com a liga na forma de lingote apresentaram valores superiores em relação ao da forma lamelar. Este fato pode indicar que a liga na forma de lingote apresentou uma melhor distribuição granulométrica após a moagem da liga e, provavelmente, maior densidade a verde após prensagem isostática, quando comparado com a liga na forma lamelar.

Nas Tabelas 4.6, 4.7 e 4.8 estão apresentadas as propriedades magnéticas e densidade em função do tempo de moagem, para os ímãs obtidos a partir da liga na forma de lingote e lamelar com Dy e Nb, e também para a liga Neomax, respectivamente.

Tabela 4.6 - Propriedades magnéticas dos ímãs Nd-Dy-Fe-B-Nb produzidos com a liga na forma de lingote e processo HD.

<b>Tempo Moagem</b> [Horas]	<b>B<sub>r</sub></b> (±10) [mT]	<b>iH<sub>c</sub></b> (±10) [kA/m]	<b>bH<sub>c</sub></b> (±10) [kA/m]	<b>H<sub>k</sub></b> (±10) [kA/m]	<b>FQ</b> (razão) H <sub>k</sub> /iH <sub>c</sub>	<b>(BH)<sub>max</sub></b> (±5) [kJ/m <sup>3</sup> ]	<b>Dens.</b> [g/cm <sup>3</sup> ]
0	380	95	-	-	-	-	6,15
6	1120	1114	883	991	0,89	249	7,40
12	1140	1241	883	1129	0,91	252	7,53
18	1180	1194	915	1075	0,90	271	7,52
24	1200	1114	939	1014	0,91	285	7,58
36	1190	1114	923	991	0,89	271	7,56
48	1190	1098	907	944	0,86	268	7,55
60	1060	445	430	236	0,53	111	7,45

Tabela 4.7 - Propriedades magnéticas dos ímãs de Nd-Dy-Fe-B-Nb produzidos com a liga na forma lamelar e processo HD.

Tempo Moagem [Horas]	$B_r$ ( $\pm 10$ ) [mT]	$iH_c$ ( $\pm 10$ ) [kA/m]	$bH_c$ ( $\pm 10$ ) [kA/m]	$H_k$ ( $\pm 10$ ) [kA/m]	FQ (razão) $H_k/iH_c$	(BH)máx ( $\pm 5$ ) [kJ/m <sup>3</sup> ]	Dens. ( $\pm 0,01$ ) [g/cm <sup>3</sup> ]
0	510	710	340	198	0,28	43	7,10
1	970	1074	708	687	0,64	174	7,41
4	1000	1218	788	1011	0,83	194	7,54
8	1020	1313	796	1090	0,83	202	7,55
12	1060	1305	835	1122	0,86	224	7,56
24	1120	1106	883	984	0,89	245	7,51
48	1090	1098	875	1021	0,93	240	7,47

Tabela 4.8 - Propriedades magnéticas dos ímãs de Nd-Fe-B (Neomax) produzidos com a liga na forma lingote e processo HD.

Tempo Moagem [Horas]	$B_r$ ( $\pm 10$ ) [mT]	$iH_c$ ( $\pm 10$ ) [kA/m]	$bH_c$ ( $\pm 10$ ) [kA/m]	$H_k$ ( $\pm 10$ ) [kA/m]	FQ (razão) $H_k/iH_c$	(BH)max ( $\pm 5$ ) [kJ/m <sup>3</sup> ]	Dens.* ( $\pm 0,01$ ) [g/cm <sup>3</sup> ]	Dens. (%) (teór.)
9	1091	711	592	427	0,60	210	7,39	97,2
18	1251	1003	836	752	0,75	297	7,46	98,1
27	1191	1052	856	863	0,82	281	7,47	98,2
36	1189	1025	842	820	0,80	273	7,45	98,0
45	1152	764	688	649	0,85	251	7,38	97,1

\*considerando a densidade teórica da liga Neomax, de 7,60 g/cm<sup>3</sup>

Para a liga com Dy e Nb foram preparados ímãs somente após cominuição em almofariz de ágata e verificou-se que, o ímã obtido com a liga na forma lamelar apresentou características anisotrópicas, enquanto que, o da forma de lingote foi totalmente isotrópico (resultado similar foi obtido por WEIZHONG et al. (1991) para a liga Nd<sub>16</sub>Fe<sub>77,5</sub>B<sub>6,5</sub>).

A título de ilustração, todas as curvas de desmagnetização obtidas nos ímãs HD estão mostradas a seguir. Nas Figuras 4.14 e 4.15, estão mostradas as curvas de desmagnetização dos ímãs obtidos a partir do pó HD da liga lingote, nas Figuras 4.16 e 4.17, dos ímãs obtidos com a liga na forma lamelar e na Figura 4.18 dos ímãs obtidos com a liga Neomax, em função do tempo de moagem.

Pode-se verificar que a substituição do Nd pelo Dy e a adição de Nb na liga Nd-Fe-B melhoram várias propriedades magnéticas e, também, o fator de quadratura dos ímãs HD quando comparados com os ímãs obtidos com a liga neomax.

Ao compararmos as propriedades magnéticas obtidas neste trabalho, nos ímãs produzidos com Dy e Nb, pode-se observar que estes resultados estão próximos dos reportados em literatura (apresentados no Capítulo 2, Tabelas 2.5, 2.6 e 2.11).

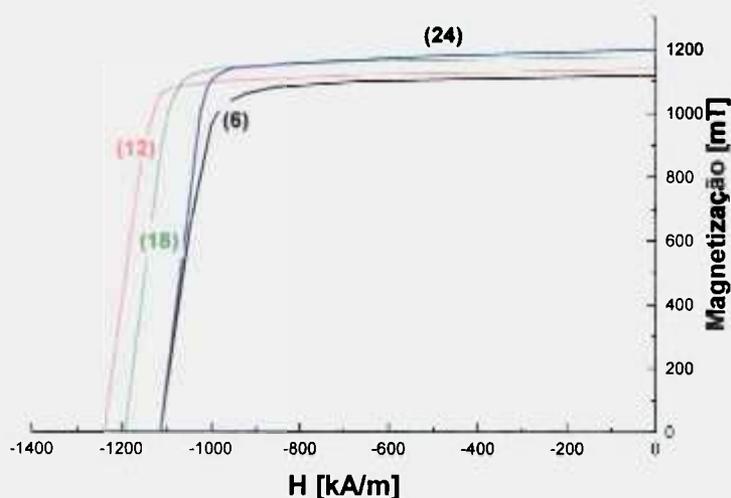


Figura 4.14 - Curvas de desmagnetização dos ímãs preparados com pós HD da liga na forma de lingote com 6(--), 12 (—), 18 (—) e 24 (--) horas de moagem.

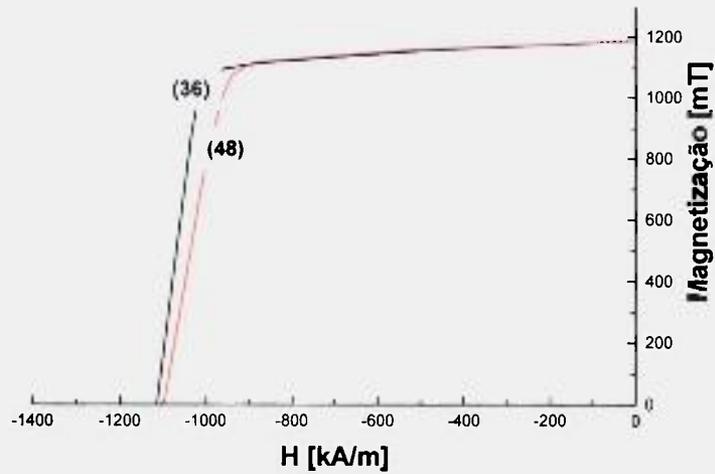


Figura 4.15 - Curvas de desmagnetização dos ímãs preparados com pós HD da liga na forma de lingote com 36 e 48 horas de moagem.

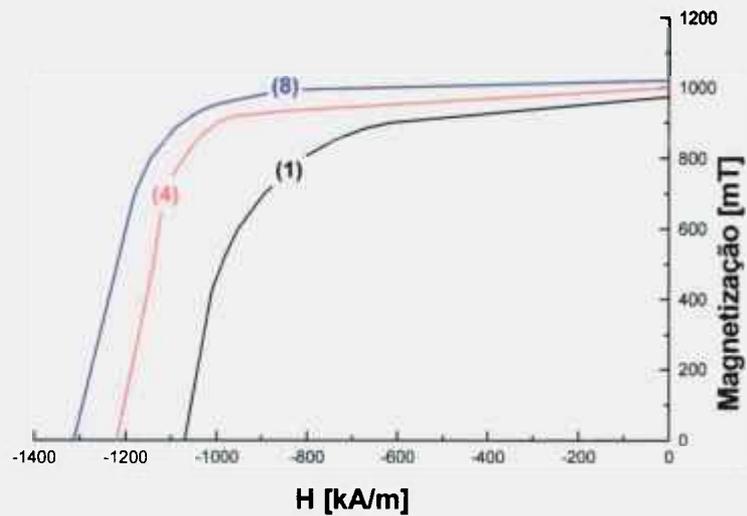


Figura 4.16 - Curvas de desmagnetização dos ímãs preparados com pós HD da liga na forma lamelar com 1, 4 e 8 horas de moagem.

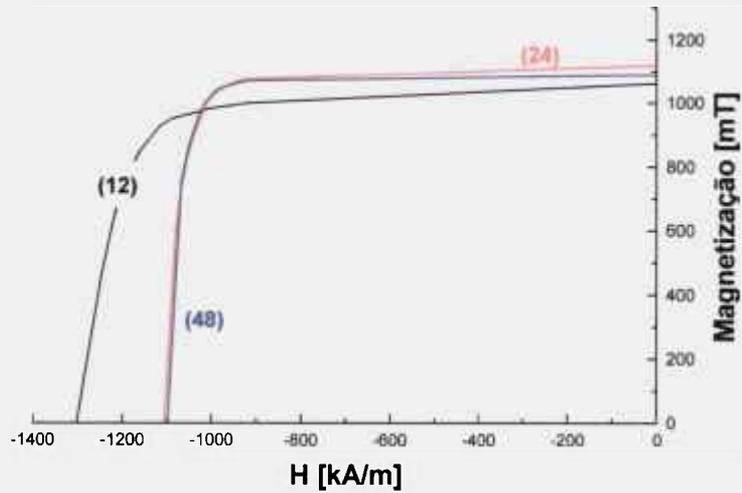


Figura 4.17 - Curvas de desmagnetização dos ímãs preparados com pós HD da liga na forma lamelar com 12, 24 e 48 horas de moagem.

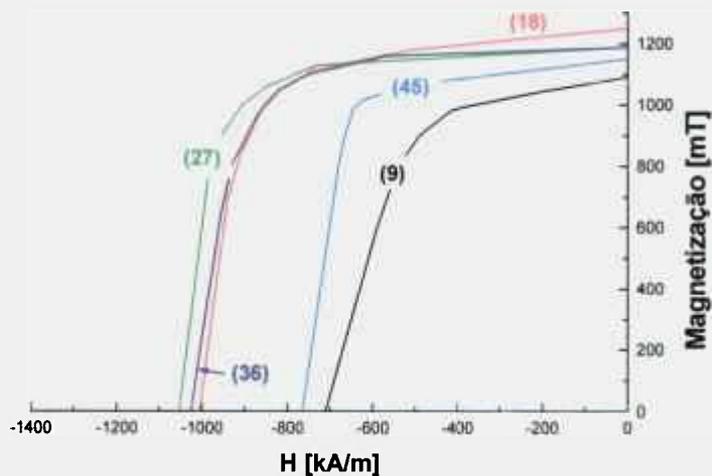


Figura 4.18 - Curvas de desmagnetização dos ímãs HD obtidos com a liga neomax variando-se o tempo de moagem.

#### 4.1.5 – EFEITO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Para verificar a influência da temperatura de sinterização nas propriedades magnéticas, foram produzidos ímãs com a liga (Nd,Dy)-Fe-B-Nb na forma de lingote aumentando-se a temperatura de sinterização de 1050 para 1100 °C. Na Tabela 4.9 estão mostradas as propriedades magnéticas e a densidade hidrostática destes ímãs.

Tabela 4.9 - Propriedades magnéticas dos ímãs de (Nd,Dy)-Fe-B-Nb produzidos com a liga na forma lingote e processo HD e tempo de moagem de 12 horas, variando-se a temperatura de sinterização.

<b>Temp.</b>	<b>B<sub>r</sub></b>	<b><i>H</i><sub>c</sub></b>	<b><i>H</i><sub>c</sub></b>	<b>H<sub>k</sub></b>	<b>FQ</b>	<b>(BH)max</b>	<b>Dens.</b>
<b>sinter.</b>	<b>(±10)</b>	<b>(±10)</b>	<b>(±10)</b>	<b>(±10)</b>	<b>(razão)</b>	<b>(±5)</b>	<b>(±0,01)</b>
<b>[°C]</b>	<b>[mT]</b>	<b>[kA/m]</b>	<b>[kA/m]</b>	<b>[kA/m]</b>	<b>H<sub>w</sub>/<i>H</i><sub>c</sub></b>	<b>[kJ/m<sup>3</sup>]</b>	<b>[g/cm<sup>3</sup>]</b>
1050	1140	1241	883	1129	0,91	252	7,53
1100	1180	1074	867	827	0,77	255	7,57

Pode-se observar que com o aumento da temperatura houve uma diminuição de quase todas as propriedades magnéticas, mas houve um aumento da densidade indicando que estas alterações foram microestruturais. Elas serão descritas a seguir.

#### 4.1.6 – CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS ÍMÃS SINTERIZADOS

Na Figura 4.19 (a - f) estão mostradas micrografias obtidas por MEV dos ímãs, variando-se o tempo de moagem, com a liga na forma de lingote e na Figura 4.20 (a - f) dos ímãs obtidos com a liga na forma lamelar, em ambos os casos sem ataque químico. Nestas figuras estão assinaladas as fases presentes nas amostras. Na Tabela 4.10 estão apresentados os resultados obtidos da microanálise das fases destas amostras.

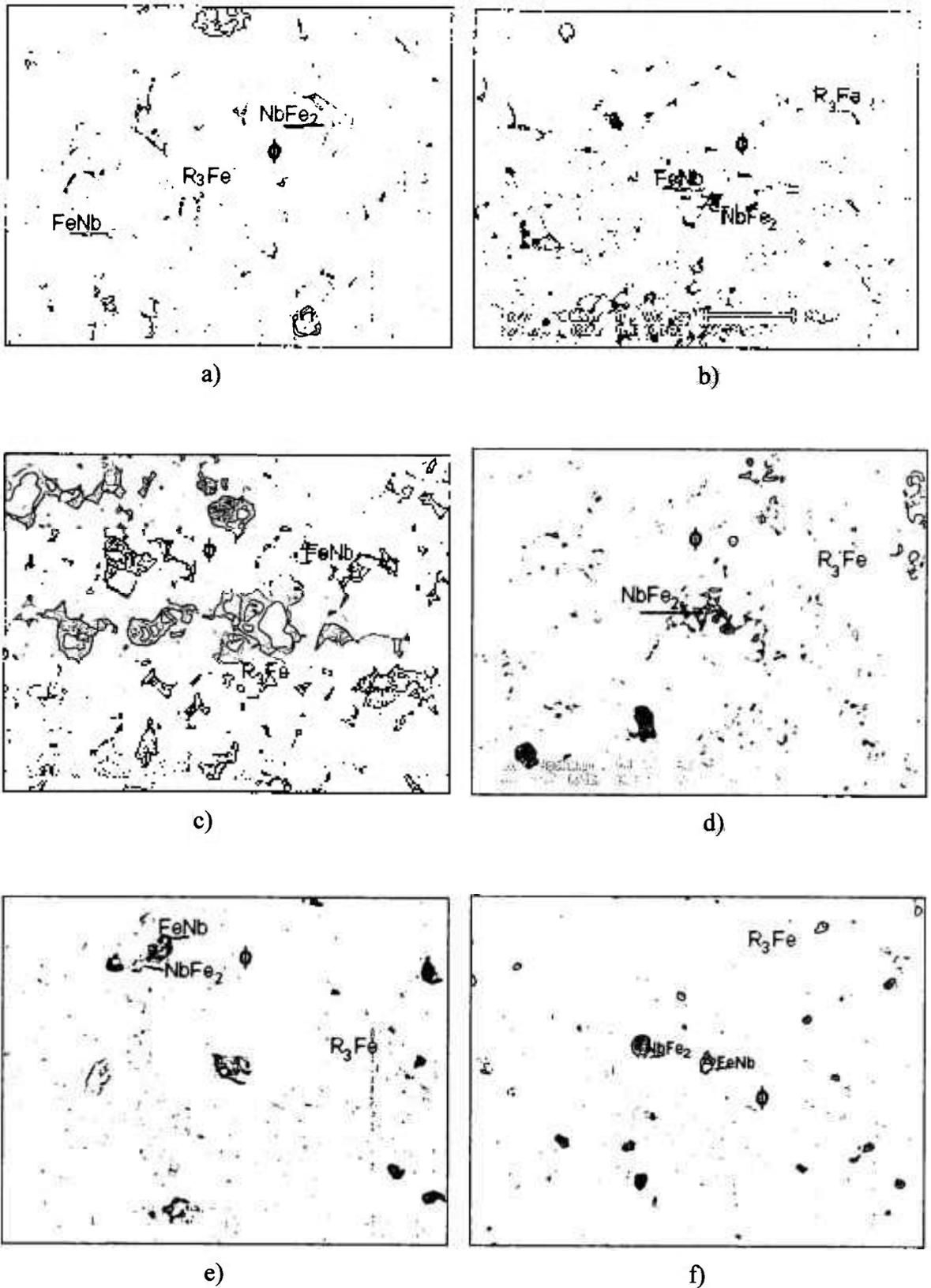


Figura 4.19 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados dos ímãs preparados com a liga lingote: a) com 6, b) 12, c) 24, d) 36, e) 48 e f) 60 horas de moagem, sem ataque químico. Estão identificadas as fases presentes nas amostras.

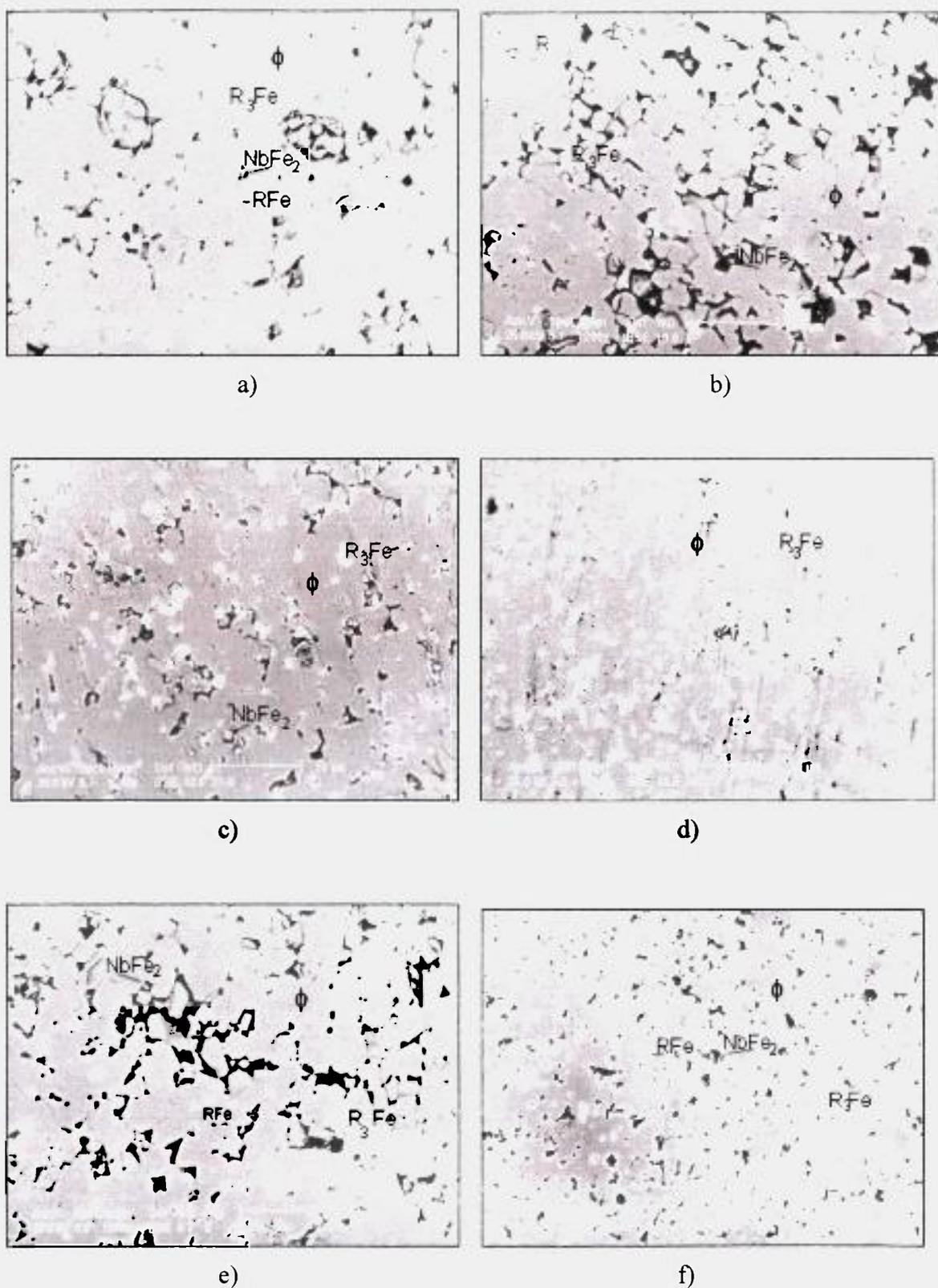


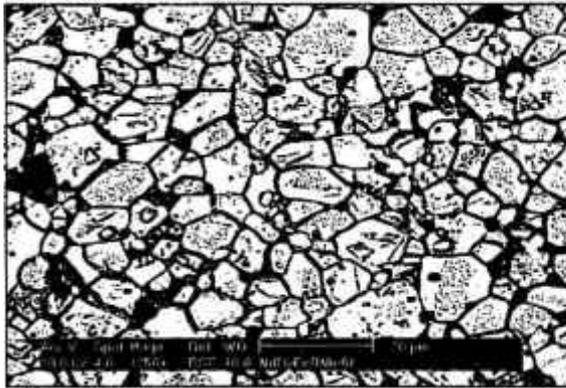
Figura 4.20– Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados dos ímãs preparados com a liga lamelar sendo: a) com 1, b) 4, c) 8, d) 12, e) 24 e f) 48 horas de moagem, sem ataque químico. Estão identificadas as fases presentes nas amostras.

Tabela 4.10 - Composições determinadas por EDS das fases presentes nos ímãs sinterizados com a liga na forma lamelar e lingote, sem considerar o teor de boro.

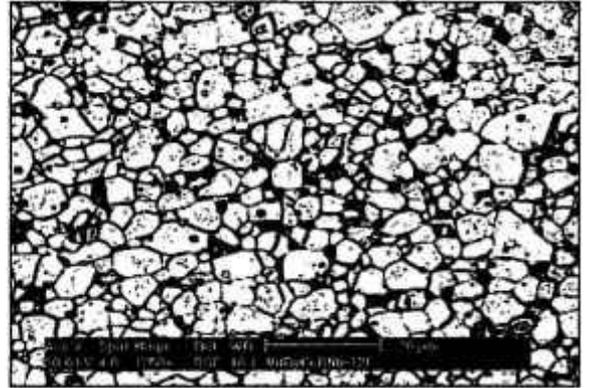
ímãs	Fases	(Nd:Dy)	Fe	Nb	(Nd;Dy):Fe:Nb
lamelar	$(\phi)R_2Fe_{14}B$	$11,8 \pm 0,5$	$86,9 \pm 1,0$	$1,3 \pm 0,3$	2 : 14,7 : 0,2
	$NbFe_2$	$9,0 \pm 1,0$	$56,8 \pm 1,0$	$34,2 \pm 1,0$	0,3 : 1,6 : 1
	$R_3Fe$	$78,2 \pm 2,0$	$19,9 \pm 1,0$	$1,9 \pm 0,5$	3,9 : 1,0
	$RFe$	$49,4 \pm 1,0$	$48,3 \pm 1,0$	$2,3 \pm 0,5$	1 : 1
lingote	$(\phi)R_2Fe_{14}B$	$11,5 \pm 0,5$	$87,3 \pm 1,0$	$1,2 \pm 0,3$	2 : 15,2 : 0,22
	$R_7Fe_{49}Nb_{44}$	$7 \pm 1,0$	$49 \pm 1,0$	$44 \pm 1,0$	49 : 44
	$NbFe_2$	$7 \pm 2,0$	$63 \pm 1,0$	$30 \pm 1,0$	0,2 : 2,1 : 1
	$R_3Fe$	$70,4 \pm 1,0$	$28,4 \pm 1,0$	$1,2 \pm 0,3$	3 : 1,2

Pode-se observar que, com o aumento do tempo de moagem, há uma distribuição mais uniforme (e também em tamanhos menores) da fase rica em Nd, para os ímãs obtidos com as duas ligas. A fase rica se distribui no ponto triplo do contorno de grão e sua homogeneidade na microestrutura do ímã indica que houve um bom controle das etapas de moagem e sinterização. Para altos tempos de moagem, há um aumento da porosidade do ímã, diminuindo desta forma suas propriedades magnéticas e a densidade hidrostática.

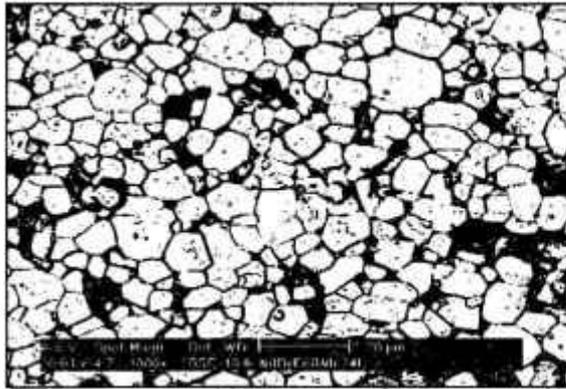
A análise da distribuição do tamanho de grão dos ímãs HD e do diâmetro médio do grão, foi realizada pelas das micrografias (obtidas por MEV) dos ímãs sinterizados após ataque químico, utilizando-se Reagente Vilella. Na Figura 4.21 (a - f) estão apresentadas as micrografias dos ímãs obtidas a partir da liga lingote e na Figura 4.22 (a - f) dos ímãs obtidos com a liga lamelar, variando-se o tempo de moagem. A variação da distribuição do tamanho de grão foi obtida pelo método de SALTYKOV (Quantikov - desenvolvido por PINTO 1996).



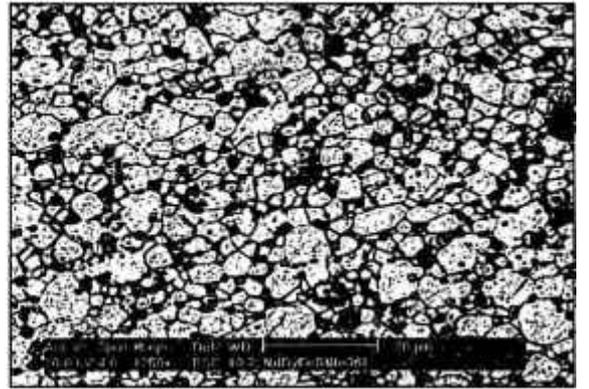
a)



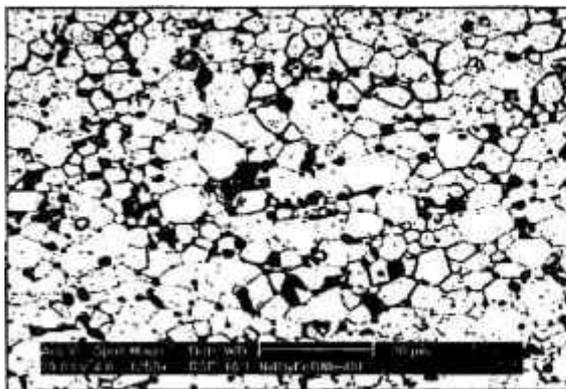
b)



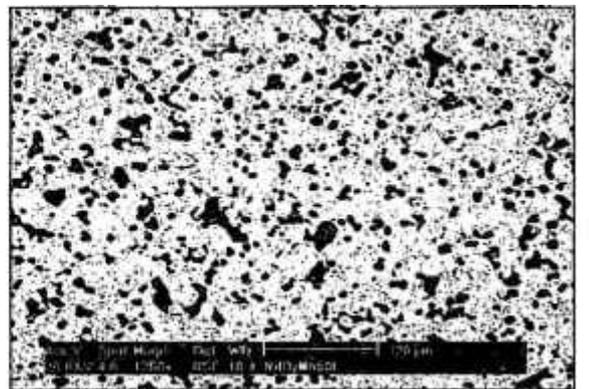
c)



d)

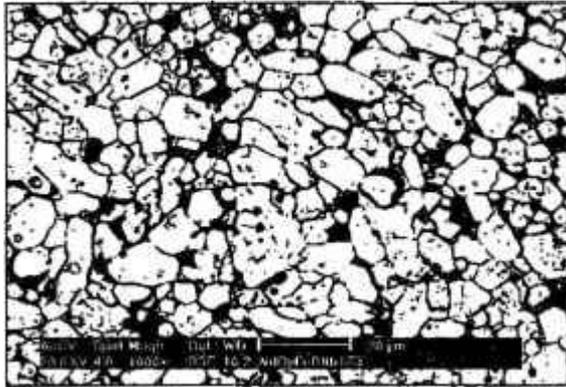


e)

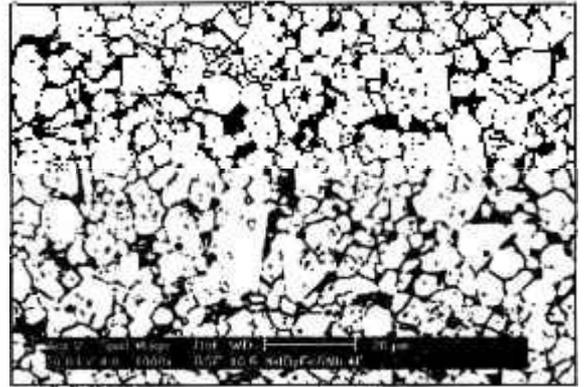


f)

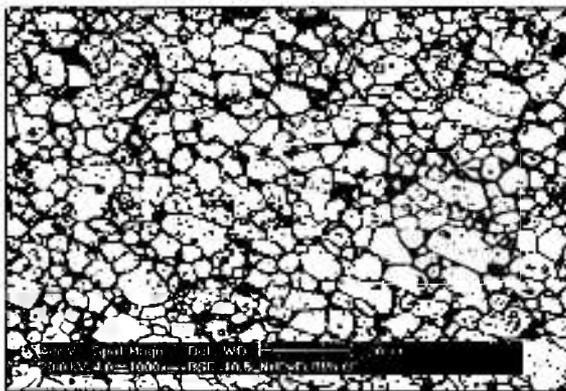
Figura 4.21 - Micrografias (MEV) obtidas por elétrons retro-espalhados dos ímãs preparados com a liga lingote, com ataque químico, com tempo de moagem: a) 6, b) 12, c) 24, d) 36, e) 48 e f) 60 horas de moagem, horas. Barra de aumento de 20  $\mu\text{m}$ .



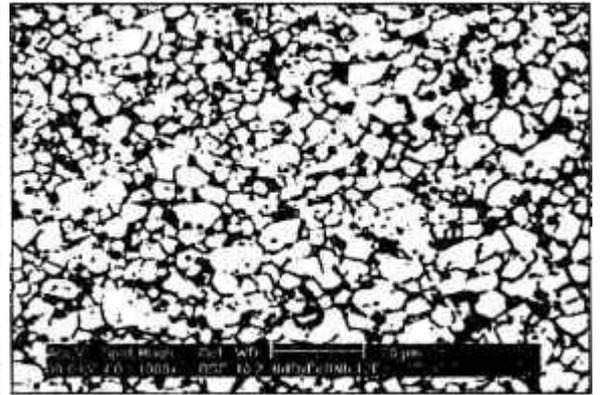
a)



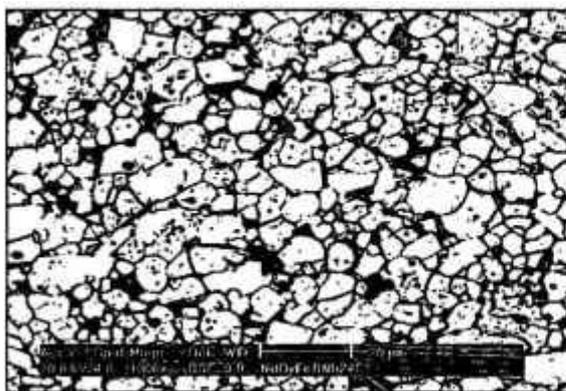
b)



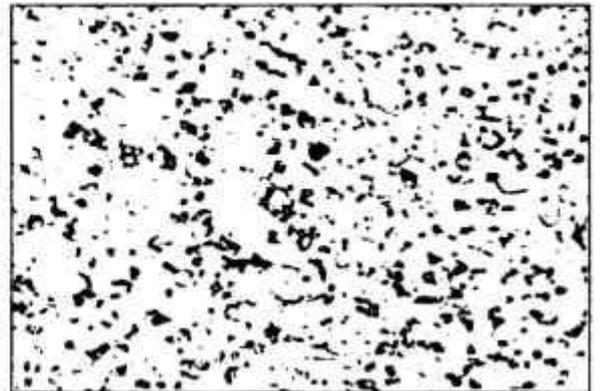
b)



d)



e)

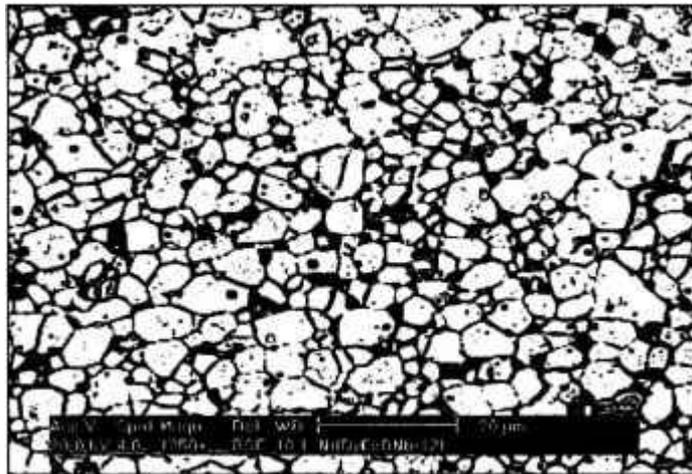


f)

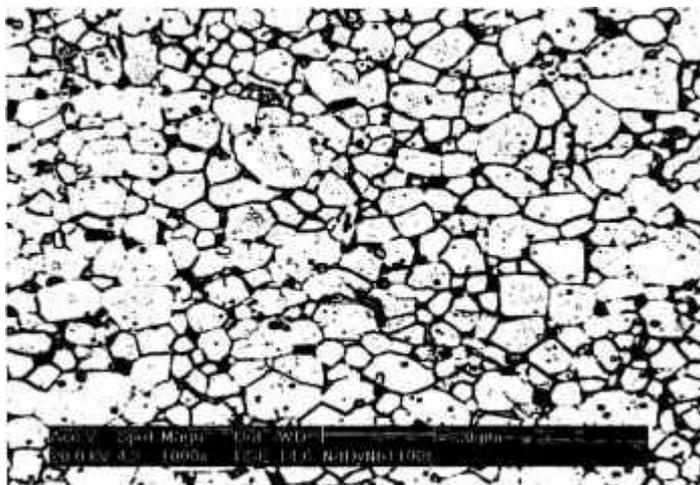
Figura 4.22 - Micrografias (MEV) obtidas por elétrons retro-espalhados dos ímãs preparados com a liga lamelar, com ataque químico, com tempo de moagem: a) com 1, b) 4, c) 8, d) 12, e) 24 e f) 48 horas de moagem. Barra de aumento de 20  $\mu\text{m}$ .

#### 4.1.7 - EFEITO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO NA MICROESTRUTURA

Para verificar o efeito da temperatura de sinterização na microestrutura, foram feitas micrografias do ímã HD sinterizado à temperatura de 1100 °C obtido com a liga lingote e com tempo de 12 horas de moagem. Na Figura 4.23 (a e b) estão mostradas as micrografias dos ímãs obtidos com esta liga variando-se a temperatura de sinterização. Pode-se verificar que houve um crescimento de grão da fase matriz em algumas regiões, ocasionando uma distribuição irregular de tamanho de grão, ocasionando piores propriedades magnéticas para este ímã (ver Tabela 4.9).



a)



b)

Figura 4.23 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados dos ímãs preparados com a liga lingote com 12 horas de moagem e temperatura de sinterização de: a) 1050 e b) 1100 °C, durante 1 hora.

#### 4.1.8 – VARIAÇÃO DO TAMANHO DE GRÃO

A variação da distribuição do tamanho de grão, que foi obtida pelo método de SALTYKOV (Quantikov - desenvolvido por PINTO (1996)) estão mostradas nas Figuras 4.24 e 4.25 para os ímãs obtidos com a liga lingote e lamelar, respectivamente, e, na Figura 4.26, do ímã obtido à temperatura de sinterização de 1100 °C que é comparada com o ímã obtido a 1050 °C.

Na Figura 4.27 está mostrada a variação do diâmetro médio de grão com o tempo de moagem para as duas ligas estudadas, em função do tempo de moagem.

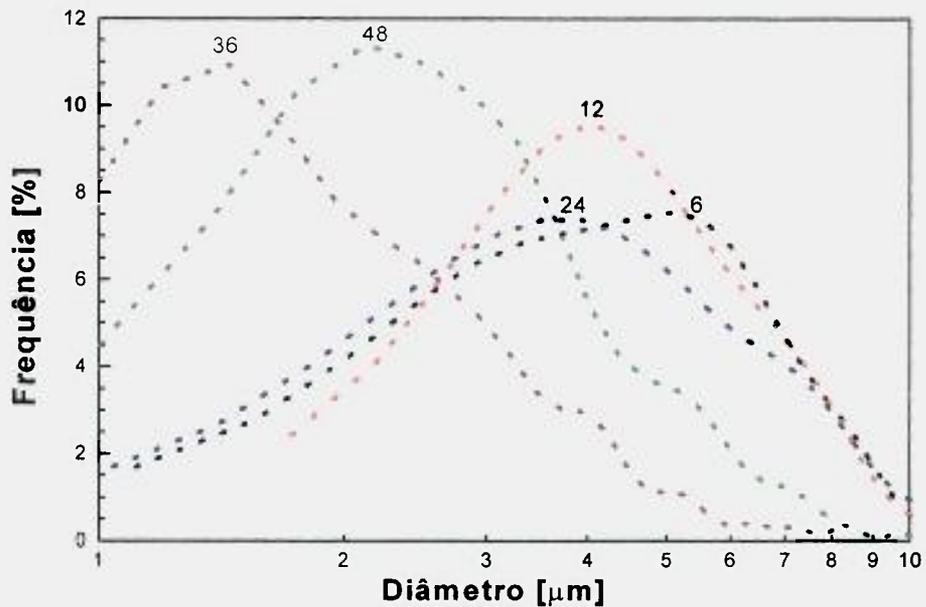


Figura 4.24 - Distribuição do tamanho de grão dos ímãs HD obtidos com a liga  $Nd_{14,5}Dy_{1,5}Fe_{76}B_7Nb_1$  na forma de lingote. O tempo de moagem está indicado para cada curva.

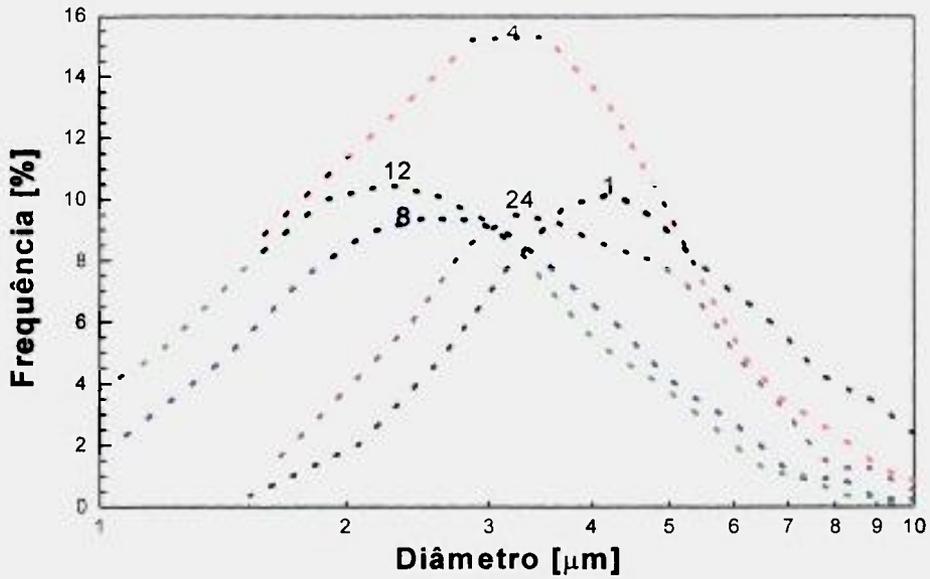


Figura 4.25 - Distribuição do tamanho de grão em função de sua frequência para os ímãs HD obtidos com a liga  $Nd_{14,5}Dy_{1,5}Fe_{76}B_7Nb_1$  na forma lamelar. O tempo de moagem está indicado para cada curva.

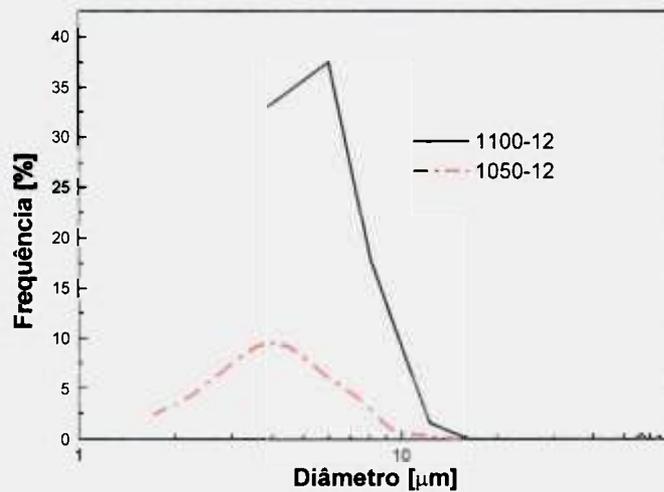


Figura 4.26 - Distribuição do tamanho de grão dos ímãs HD obtidos com a liga lingote, com 12 horas de moagem, variando a temperatura de sinterização (1050 e 1100 °C).

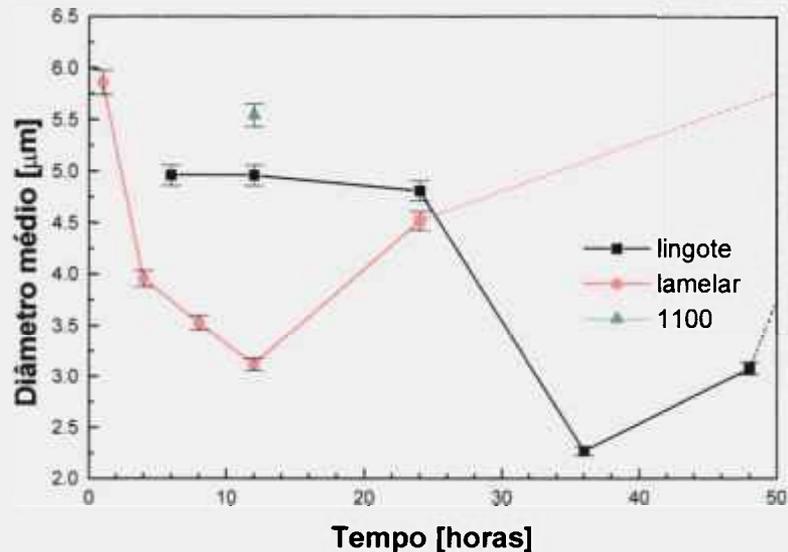


Figura 4.27 - Diâmetro médio de grão dos ímãs em função do tempo de moagem para a liga na forma de lingote e lamelar e para o ímã obtido à temperatura de sinterização de 1100 °C.

Pode-se observar que o tamanho de grão após sinterização diminui rapidamente com o aumento do tempo de moagem para a liga na forma lamelar, em relação à variação do tamanho de grão obtida com a liga na forma de lingote, possibilitando desta forma, obter melhores propriedades magnéticas com tempos de moagem inferiores. Com maiores tempos de moagem, como as partículas ficam muito pequenas e, conseqüentemente, mais reativas (pode aumentar a oxidação), dá-se início ao crescimento de grão durante a sinterização, causando assim, um decréscimo nas propriedades magnéticas.

Este efeito pode ser observado para a liga na forma lamelar a partir de 24 horas de moagem e 36 horas para o lingote. A distribuição do tamanho de grão dos ímãs com 48 horas de moagem para a liga lamelar e de 60 horas da liga na forma de lingote não foram medidas devido ao crescimento anormal de grãos que estas amostras sofreram, conforme observado em suas respectivas micrografias (Figuras 4.21 f e 4.22 f).

## 4.2 – OBTENÇÃO DE ÍMÃS HDDR

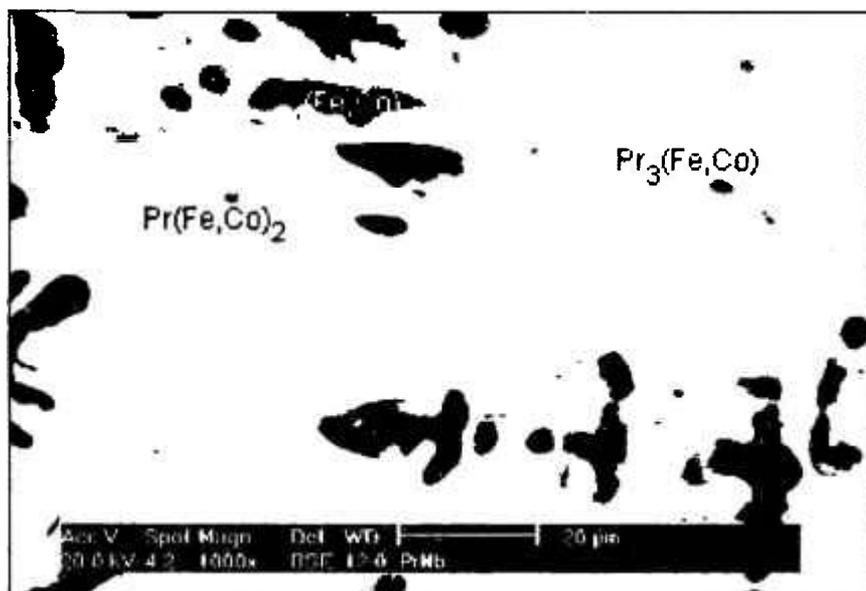
### 4.2.1 – LIGAS MAGNÉTICAS

As ligas, (a) com adição de Nb de composição  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , (b) com substituição do Pr pelo Dy e adição de Nb,  $\text{Pr}_{12,7}\text{Dy}_{1,0}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  e (c)  $\text{Pr}_{13,8}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6$ , utilizadas na obtenção de pós e ímãs HDDR foram caracterizadas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios X (radiação  $\text{CuK}\alpha$ ).

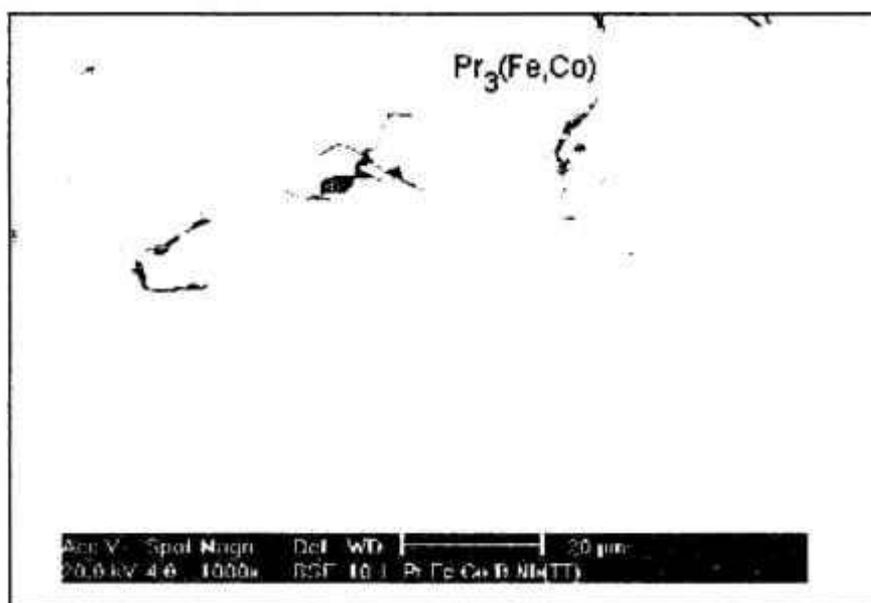
Inicialmente apresentaremos os resultados da análise das ligas estudadas. Na Figura 4.28 (a e b), estão mostradas micrografias da liga (a)  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  sem e após tratamento térmico de 20 hs a 1100 °C e sem ataque químico, respectivamente. Na Figura 4.29 (a e b), micrografias desta mesma amostra, após ataque químico, utilizando Reagente Vilella, sendo (a) sem tratamento e (b) após tratamento térmico de 20 hs a 1100 °C. Na Tabela 4.11 está apresentada a composição das fases determinada por EDS.

Na Figura 4.30 (a e b), estão mostradas micrografias da liga (b)  $\text{Pr}_{12,7}\text{Dy}_{1,0}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , sem e após tratamento térmico de 20 hs a 1100 °C, sem ataque químico, respectivamente. Na Figura 4.31 (a e b), micrografias desta mesma amostra, após ataque químico, utilizando Reagente Vilella, sendo (a) sem tratamento e (b) após tratamento térmico de 20 hs a 1100 °C. Na Tabela 4.12 está apresentada a composição química das fases determinada por EDS.

Para comparação, realizou-se também análise da liga (c)  $\text{Pr}_{13,8}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6$  sem e após tratamento térmico de 20 hs a 1100 °C, sem ataque químico, que está mostrada na Figura 4.32 (a e b), respectivamente, e na Tabela 4.13 está apresentada a composição das fases determinada por EDS.



a)



b)

Figura 4.28 - Micrografias (MEV) obtidas por elétrons retro-espalhados da liga  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ : a) sem tratamento térmico e b) após tratamento térmico de 1100 °C por 20 horas, sem ataque químico. Estão identificadas as fases presentes.

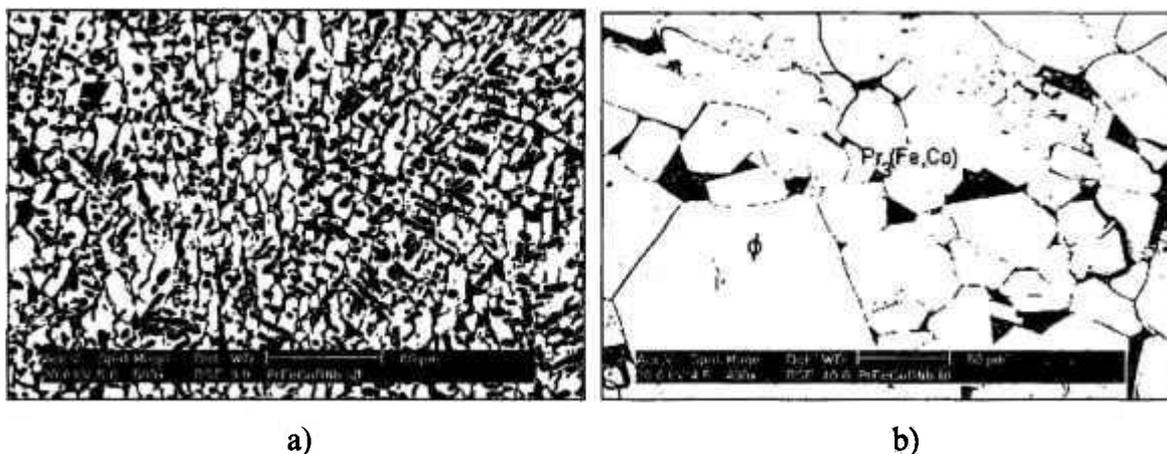
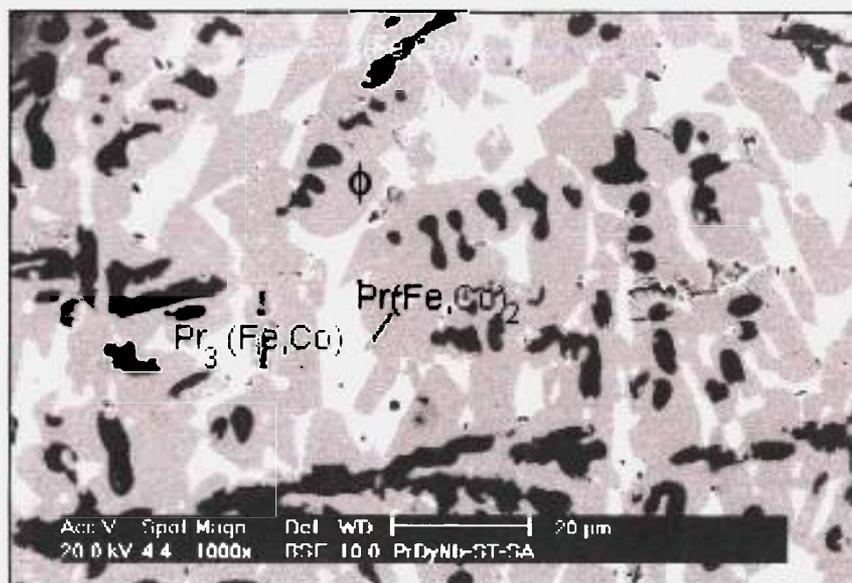


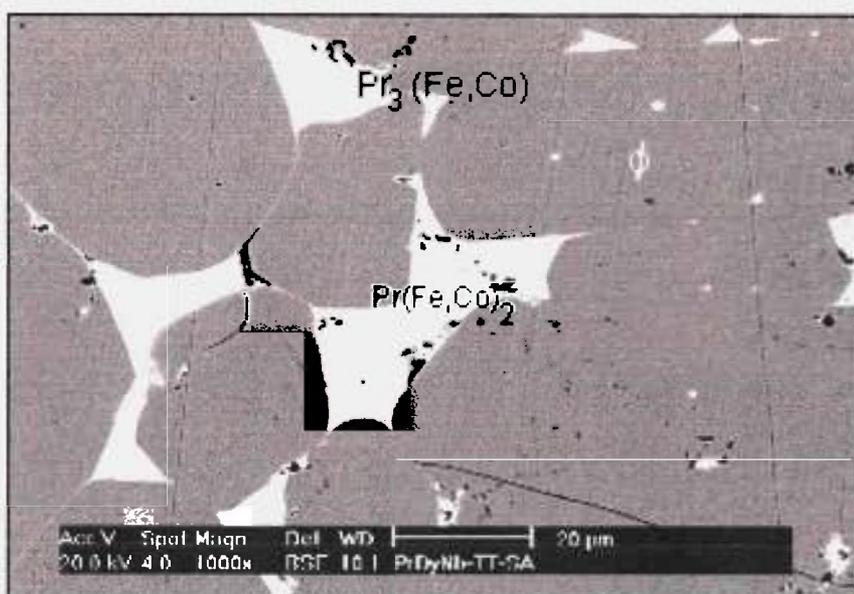
Figura 4.29 - Micrografias (MEV) obtidas por elétrons retro-espalhados da liga  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ : a) sem tratamento térmico e b) após tratamento térmico de 1100 °C por 20 horas, com ataque químico (reagente Vilella). Estão identificadas as fases presentes.

Tabela 4.11 - Composição química das fases determinada por EDS (semi-quantitativa), sem considerar o teor de Boro, da liga  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , sem e após tratamento térmico.

Condições da liga	Fases	Pr (%at.)	Fe (%at.)	Co (%at.)	Pr : (Fe;Co) (razão)
Sem tratamento térmico	$(\phi)\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	$11,1 \pm 0,4$	$70,8 \pm 1,0$	$18,1 \pm 0,5$	2 : ( 12,8; 3,3)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	$33,5 \pm 0,5$	$28,2 \pm 1,0$	$38,3 \pm 0,5$	1 : (0,8 ; 1,1)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	$64,1 \pm 2,0$	$8,2 \pm 1,0$	$27,7 \pm 0,5$	3 : (0,4 ; 1,3)
	FeCo	$1,3 \pm 0,3$	$85,4 \pm 1,0$	$13,3 \pm 0,5$	(6,4 ; 1)
Após tratamento térmico	$(\phi)\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	$12,9 \pm 0,5$	$69,7 \pm 0,5$	$17,4 \pm 0,5$	2 : (10,8 ; 2,7)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	$36,9 \pm 2,0$	$26,3 \pm 1,0$	$36,8 \pm 2,0$	1 : (0,7 ; 1)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	$68,9 \pm 2,5$	$3,8 \pm 2,0$	$27,3 \pm 0,3$	3 : (0,2 ; 1,2)



a)



b)

Figura 4.30 - Micrografias (MEV) obtidas por elétrons retro-espalhados da liga  $\text{Pr}_{12,7}\text{Dy}_{1,0}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ : a) sem tratamento térmico e b) com tratamento térmico de 1100  $^{\circ}\text{C}$  por 20 horas, sem ataque. Estão identificadas as fases presentes.

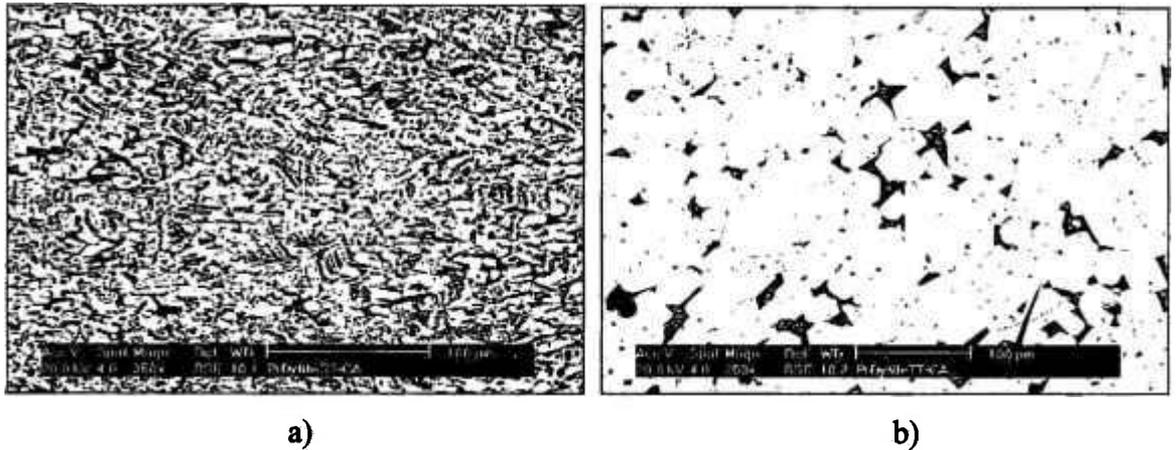


Figura 4.31 - Micrografias (MEV) obtidas por elétrons retro-espalhados da liga  $\text{Pr}_{12,7}\text{Dy}_{1,0}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ : a) sem tratamento térmico e b) com tratamento térmico de  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  por 20 horas, após ataque químico. Estão identificadas as fases presentes.

Tabela 4.12 - Composição química das fases determinada por EDS (semi-quantitativa), sem considerar o teor de Boro, da liga  $\text{Pr}_{12,7}\text{Dy}_{1,0}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , sem e após tratamento térmico.

Condições da liga	Fases	(Pr;Dy) (%at.)	Fe (%at.)	Co (%at.)	(Pr;Dy) : (Fe;Co) (razão)
Sem tratamento térmico	$(\phi)\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	$11,0 \pm 0,5$	$71,1 \pm 1,0$	$17,9 \pm 0,5$	( 2 ) : ( 13 ; 3,2)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	$32,0 \pm 0,6$	$29,0 \pm 1,0$	$39,0 \pm 0,5$	( 1 ) : ( 0,9 ; 1,2)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	$62,5 \pm 2,0$	$9,5 \pm 1,0$	$28,0 \pm 0,5$	( 3 ) : ( 0,5 ; 1,3)
	(FeCo)	$1,0 \pm 0,3$	$86,3 \pm 1,0$	$12,7 \pm 0,5$	( 6,8 ; 1)
Após tratamento térmico	$(\phi)\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	$12,5 \pm 0,4$	$69,4 \pm 0,5$	$18,1 \pm 0,5$	( 2 ) : ( 11,1 ; 2,9)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	$32,8 \pm 2,0$	$26,3 \pm 1,0$	$40,9 \pm 2,0$	( 1 ) : ( 0,8 ; 1,2)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	$65,8 \pm 2,0$	$6,8 \pm 2,0$	$27,4 \pm 0,3$	( 3 ) : ( 0,3 ; 1,4)

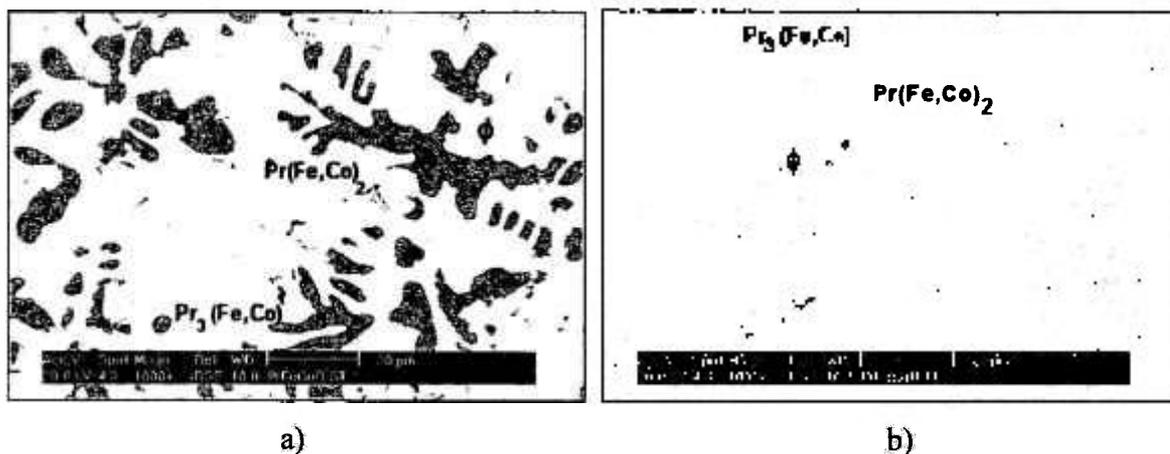


Figura 4.32 Micrografias (MEV) obtidas por elétrons retro-espalhados da liga  $\text{Pr}_{13,8}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6$ : a) sem tratamento térmico e b) com tratamento térmico de  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  por 20 horas. Estão identificadas as fases presentes.

Tabela 4.13 - Composição das fases determinada por EDS, sem considerar o teor de Boro, da liga  $\text{Pr}_{13,8}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6$ , sem e após tratamento térmico.

Condições da liga	Fases	Pr (%at.)	Fe (%at.)	Co (%at.)	Pr : (Fe;Co) (razão)
Sem tratamento térmico	$(\phi)\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	$12,3 \pm 0,5$	$69,2 \pm 1,0$	$18,5 \pm 0,5$	(2) : (11,3 ; 3)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	$33,3 \pm 0,5$	$26,8 \pm 1,5$	$39,9 \pm 0,5$	(1) : (0,8 ; 1,2)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	$67,2 \pm 2,0$	$5,5 \pm 1,0$	$27,3 \pm 0,5$	(3) : (0,2 ; 1,3)
	(FeCo)	$0,7 \pm 0,3$	$85,9 \pm 0,5$	$13,4 \pm 0,5$	(6,4 ; 1)
Após tratamento térmico	$(\phi)\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	$12,8 \pm 0,3$	$69,7 \pm 0,5$	$17,5 \pm 0,5$	(2) : (11 ; 2,7)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	$33,5 \pm 2,0$	$29,0 \pm 1,0$	$37,5 \pm 2,0$	(1) : (0,9 ; 1,1)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	$70,2 \pm 2,0$	$2,5 \pm 2,0$	$27,3 \pm 0,4$	(3) : (0,1 ; 1,2)

Pode-se observar na Fig. 4.28 (a) que a liga  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  sem tratamento térmico apresentou as fases  $\phi$  que é a matriz  $\text{Pr}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ , uma fase dendrítica escura (Fe,Co) que está dentro da fase matriz e duas fases intergranulares, cinza,  $\text{Pr}(\text{Fe,Co})_2$  que é a fase de Laves e a branca  $\text{Pr}_3(\text{Fe,Co})$ , rica em Pr. Após tratamento térmico da liga, mostrada na Fig. 4.28 (b), apresentou três fases ( $\phi$ , cinza e branca) indicando que toda a fase escura (Fe,Co) foi eliminada durante o tratamento térmico.

Na Figura 4.29 (b), após ataque químico realizado na amostra, observou-se que além de confirmar que a fase (Fe,Co) foi totalmente eliminada após o tratamento térmico, há também um grande crescimento de grão, de aproximadamente 20 para até 100  $\mu\text{m}$ , quando comparado com a liga sem tratamento térmico, Fig. 4.29 (a).

Pode-se observar que as ligas  $\text{Pr}_{12,7}\text{Dy}_{1,0}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  e  $\text{Pr}_{13,8}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6$  sem tratamento térmico, Figs. 4.30 (a) e 4.32 (a), apresentaram as mesmas fases que a liga (a)  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , sendo as fases ( $\phi$ ),  $(\text{TR})_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ , uma fase dendrítica escura (Fe,Co) e duas fases intergranulares, cinza,  $(\text{TR})(\text{Fe,Co})_2$  que é a fase de Laves e a branca  $(\text{TR})_3(\text{Fe,Co})$ , rica em terra rara (TR).

Após tratamento térmico, Figs. 4.30 (b) e 4.32 (b), também apresentaram três fases ( $\phi$ , cinza e branca), as mesmas determinadas para a liga  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  com tratamento térmico, indicando que toda a fase escura (Fe,Co) foi eliminada durante o tratamento térmico. Observou-se também que após o tratamento térmico há um crescimento exagerado de grão, como no caso anterior, para a liga com Nb (comparar Fig. 4.31 (b) e Fig. 4.31 (a)).

FARIA et al. (2000-B) realizaram estudos microestruturais utilizando a liga  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Zr}_{0,1}$  e obtiveram também as mesmas fases e a composição das fases mostrou estar próxima das encontradas neste trabalho.

É interessante observar que houve uma distribuição do cobalto nas fases encontradas, para as três amostras, sendo sua concentração maior nas fases Laves ( $\text{Pr}(\text{FeCo})_2$ ) e  $\text{Pr}_3(\text{FeCo})$  em relação ao teor de ferro (ver Tabela 4.12).

Na Figura 4.33 (a a c) estão mostrados os difratogramas de raios X da liga (Pr,Dy)FeCoBNb sem e com tratamento térmico e da liga PrFeCoBNb com tratamento térmico, respectivamente. Pode-se verificar que a principal raia de difração da fase (Fe,Co) diminui de intensidade após tratamento térmico das ligas (Fig. 4.33 b e c).

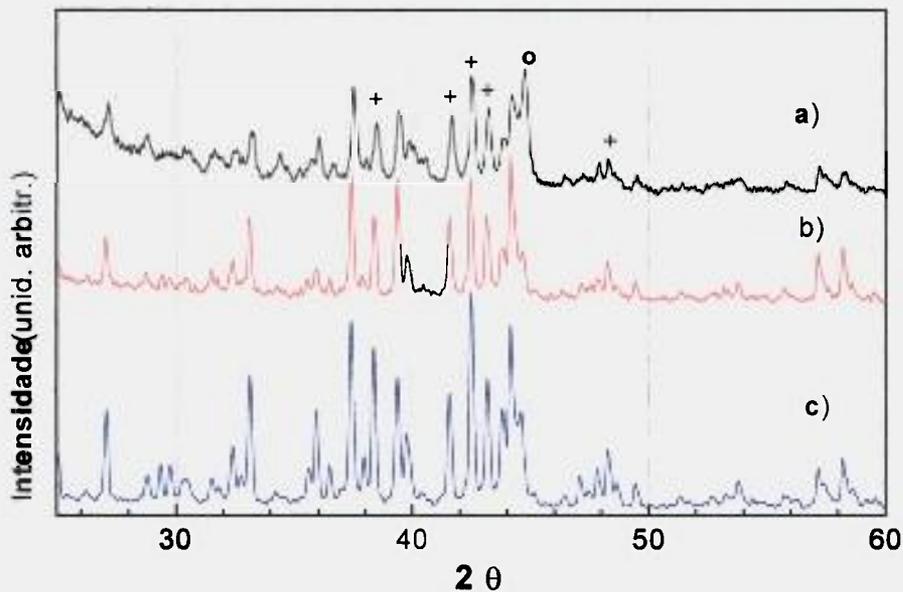


Figura 4.33 - Difratogramas de raios X das ligas: a) (Pr,Dy)-Fe-Co-B-Nb sem tratamento térmico, b) (Pr,Dy)-Fe-Co-B-Nb com tratamento térmico e c) Pr-Fe-Co-B-Nb com tratamento térmico. Estão assinaladas as principais raia de difração das fases  $\text{Pr}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$  (+) e (Fe,Co) (o) (radiação  $\text{Cu}_{K\alpha}$ ).

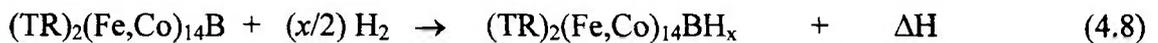
As possíveis fases formadas com a presença de Dy e Nb não foram identificadas. É provável que para o caso do Dy, a fase matriz apresente maior concentração deste elemento, como discutido anteriormente para o neodímio (parte 4.1.1), onde a presença do Dy em baixas concentrações não altera a estrutura cristalina desta fase. Já para o Nb (0,1 %at.), este elemento ou a fase formada está diluída na matriz em pequenas concentrações não sendo possível sua identificação.

#### 4.2.2 – PREPARAÇÃO DE PÓS PELO PROCESSO HDDR

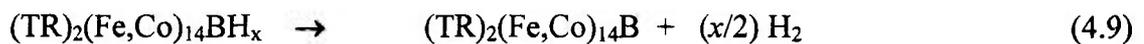
O processamento de pós por HDDR foi realizado conforme descrito no Capítulo 3 (Materiais e Métodos). Após aquecimento da liga a 100 °C, na etapa de hidrogenação, ocorre a reação de absorção de H<sub>2</sub> pela liga, com aquecimento da amostra até aproximadamente 170 °C, caráter exotérmico da reação, como mostrado na equação 4.6:



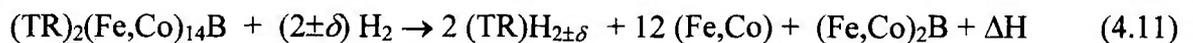
que pode ser dividida em duas etapas, pela absorção de H<sub>2</sub> da fase rica em terras raras e pela matriz:



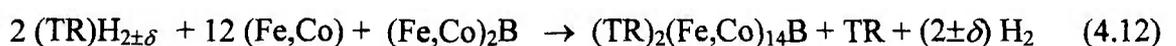
Após esta etapa, a liga é aquecida até 770 °C, onde há liberação de hidrogênio da fase matriz e da rica em terras raras, observado com o aumento da pressão interna da retorta, representado pelas equações 4.9 e 4.10.



A desproporção da liga ocorre próxima desta temperatura (~770 °C), que é observada pela queda rápida da pressão interna, que, também, é acompanhada de um aumento da temperatura interna (observada com o controle da temperatura na amostra), indicando que esta reação também é exotérmica. Na equação 4.11 está mostrada a etapa de desproporção da fase matriz:



Após estas etapas, ocorre a dessorção e recombinação da liga, que é realizada sob vácuo e à temperatura de 860 °C. Este mesmo procedimento foi adotado por FARIA et al. (1999). Na equação 4.12 está representada a reação de recombinação da matriz:



Todas as reações, de 4.9 a 4.12, foram descritas por GUTFLEISCH et al. (1995) e BOLLERO et al. (2000).

Na Figura 4.34 estão mostrados os difratogramas de raios X dos pós HDDR obtidos com a liga  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  (após tratamento térmico da liga por 20 horas a 1100 °C), variando a pressão inicial de hidrogênio.

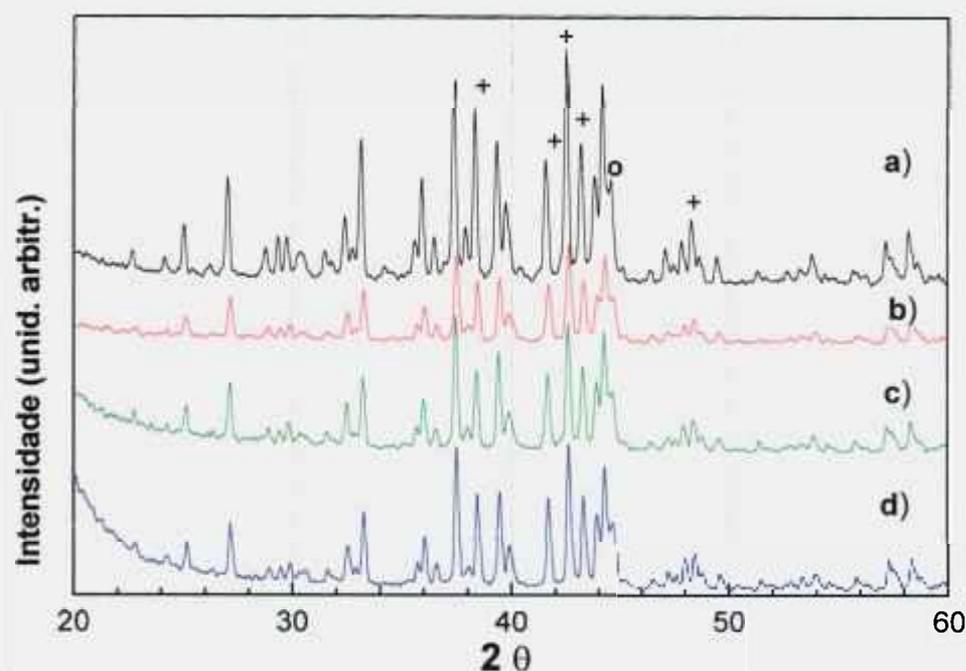


Figura 4.34 - Difratogramas de raios X da liga  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  sendo: a) liga após tratamento térmico de 20 horas a 1100 °C, b) pó HDDR após tratamento com hidrogênio e pressão inicial de 0,093 MPa, c) com pressão inicial de  $\text{H}_2$  de 0,15 MPa e d) com pressão inicial de  $\text{H}_2$  de 0,15 MPa e patamar de desproporção de 7 minutos. Estão assinaladas as principais raia de difração das fases  $\text{Pr}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$  (+) e  $(\text{Fe,Co})$  (o). As outras fases identificadas por EDS não foram verificadas.

Os difratogramas dos pós HDDR não apresentaram grandes diferenças nas raia apresentadas pela liga após tratamento térmico, indicando que o tratamento HDDR não alterou as fases presentes na amostra, mesmo variando a pressão inicial de hidrogênio e o

tempo de patamar da etapa de recombinação. A variação nas propriedades magnéticas que ocorreram variando as etapas de processamento provavelmente foram de origem microestrutural, que serão avaliadas posteriormente.

Na Figura 4.35 estão mostrados os difratogramas de raios X da liga  $\text{Pr}_{12,7}\text{Dy}_{1,0}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  com tratamento térmico 20 hs 1100 °C e do pó HDDR obtido com esta liga com pressão inicial de 0,15 MPa. Pode-se observar também que o tratamento HDDR não alterou as fases presentes quando comparado com a liga sem tratamento HDDR.

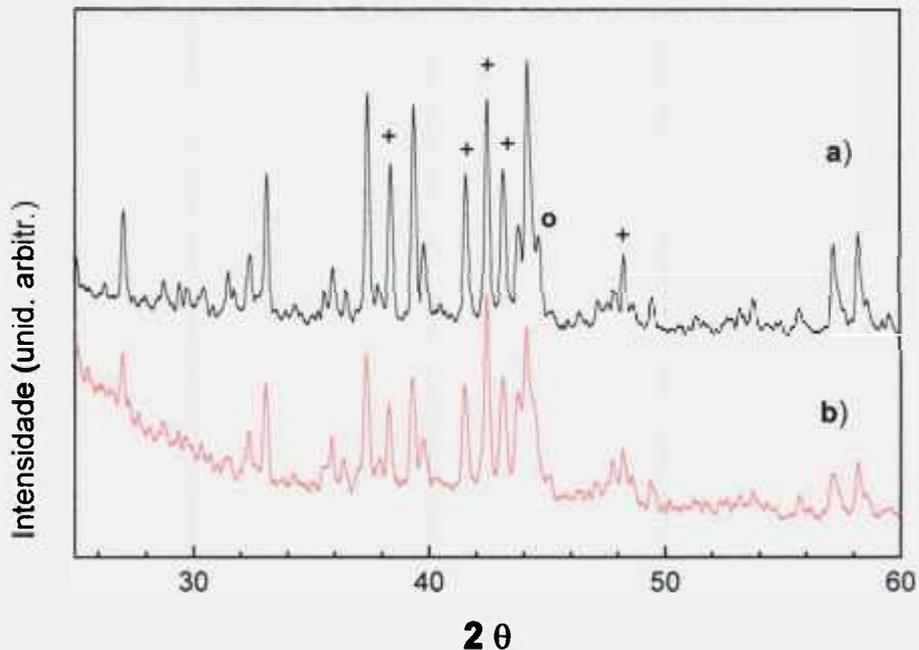


Figura 4.35 - Difração de raios-X da liga  $\text{Pr}_{12,7}\text{Dy}_{1,0}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  sendo: a) liga após tratamento térmico de 20 horas a 1100 °C e b) do pó HDDR após tratamento com hidrogênio e pressão inicial de 0,15 MPa. Estão assinaladas as principais raiais de difração das fases  $\text{Pr}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$  (+) e  $(\text{Fe,Co})$  (o). As outras fases identificadas por EDS não foram verificadas.

### 4.2.3 – ÍMÃS HDDR

Na Figura 4.36 estão mostradas a remanência e a coercividade intrínseca em função da pressão inicial de  $H_2$  para os ímãs HDDR produzidos com a liga  $Pr_{13,7}Fe_{63,5}Co_{16,7}B_6Nb_{0,1}$  após tratamento térmico de 20 horas a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . As melhores propriedades magnéticas foram obtidas para ímãs preparados com pressão inicial de  $0,093\text{ MPa}$  de  $H_2$ .

Na Tabela 4.14 estão apresentados os resultados das propriedades magnéticas dos ímãs HDDR variando-se a pressão inicial de  $H_2$ . Observa-se que para pressões iniciais de  $H_2$  iguais ou superiores a  $0,10\text{ MPa}$ , há uma queda acentuada na remanência destes ímãs, mostrando que o controle da pressão inicial de  $H_2$  é importante no processamento HDDR para obtenção de pós anisotrópicos. Os melhores resultados das propriedades magnéticas dos ímãs HDDR apresentados na Tabela 4.14 estão próximos dos obtidos por Faria et al (2000-A).

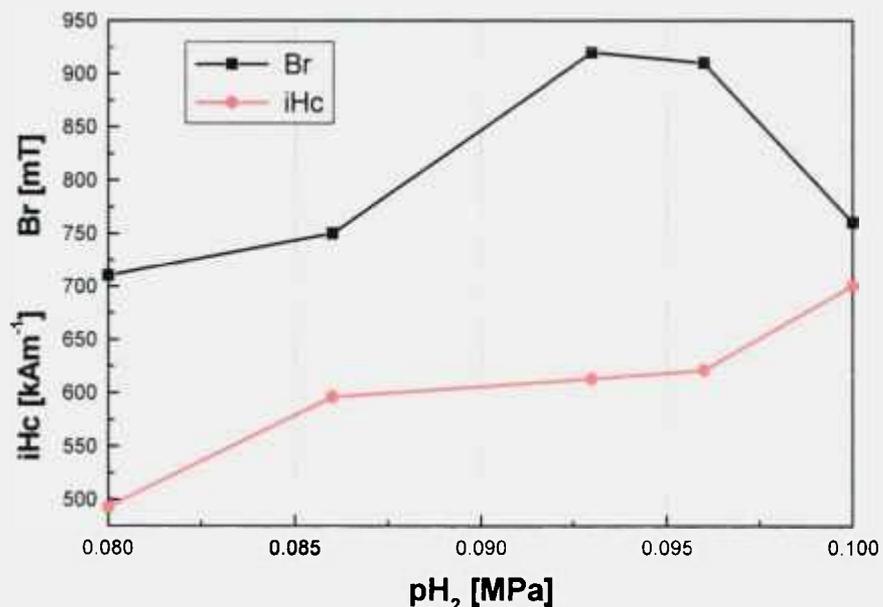


Figura 4.36 – Valores obtidos da remanência e coercividade intrínseca em função da pressão inicial de hidrogênio no processo HDDR, para a liga  $Pr_{13,7}Fe_{63,5}Co_{16,7}B_6Nb_{0,1}$ .

Tabela 4.14 - Propriedades magnéticas dos ímãs HDDR de  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  obtidas variando-se a pressão inicial de hidrogênio e tempo de recombinação.

Pressão $\text{H}_2$ (MPa)	$B_r$ $\pm 10$ (mT)	$iH_c$ $\pm 10$ (kA/m)	$bH_c$ $\pm 10$ (kA/m)	(BH)máx $\pm 5$ (kJ/m <sup>3</sup> )	F.Q. (razão)
0,080	710	493	420	70	0,26
0,086	750	596	486	89	0,35
0,093	920	613	454	106	0,43
0,096	910	621	526	119	0,36
0,100	760	700	470	89	0,41
0,150	680	676	382	65	0,33
0,150/7min	640	870	410	67	0,28

Para estudar a influência do tempo de recombinação nas propriedades magnéticas destes ímãs, diminuiu-se o tempo de patamar de desproporção de 15 para 7 minutos na condição de pressão inicial de 0,15 MPa de hidrogênio e suas propriedades estão também mostradas na Tabela 4.14. Pode-se observar que diminuindo o tempo de desproporção, houve uma diminuição do  $B_r$  e aumento do  $iH_c$ , decorrente provavelmente, do pó ser mais isotrópico.

Na Figura 4.37 estão mostrados a remanência e coercividade intrínseca em função da pressão inicial de  $\text{H}_2$  dos ímãs HDDR produzidos com a liga  $\text{Pr}_{12,7}\text{Dy}_{1,0}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  (após tratamento térmico de 20 horas a 1100 °C) e na Tabela 4.15 suas propriedades magnéticas.

Observou-se que, para esta liga foi necessário aumentar a pressão inicial de  $\text{H}_2$  para produzir ímãs com boas propriedades magnéticas. A presença de 1% de Dy resultou em aumento da coercividade intrínseca, mas como esperado, acompanhado de uma diminuição na remanência, em relação à liga sem Dy. Pode-se observar que o valor máximo obtido na remanência destes ímãs está próximo do ímã HDDR obtido com a liga sem Dy, para a pressão inicial de  $\text{H}_2$  de 0,15 MPa.

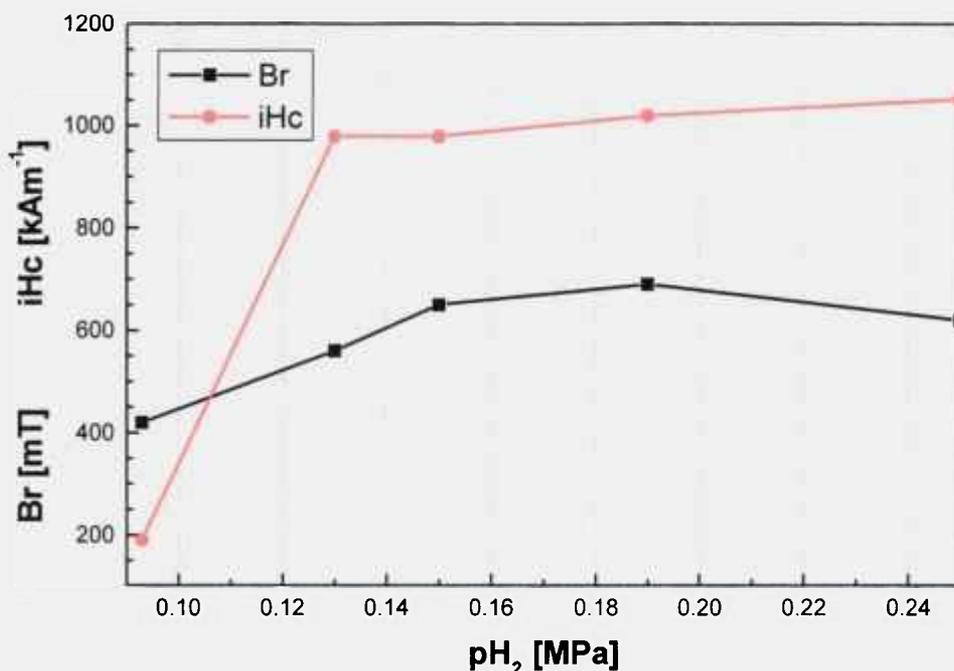


Figura 4.37 – Valores da remanência e coercividade intrínseca em função da pressão inicial de hidrogênio dos ímãs HDDR de  $Pr_{12.7}Dy_{1.0}Fe_{63.5}Co_{16.7}B_6Nb_{0.1}$ .

Tabela 4.15 - Propriedades magnéticas dos ímãs HDDR de  $Pr_{12.7}Dy_{1.0}Fe_{63.5}Co_{16.7}B_6Nb_{0.1}$  obtidas variando-se a pressão inicial de hidrogênio.

Pressão $H_2$ (MPa)	$B_r$ $\pm 10$ (mT)	$iH_c$ $\pm 10$ (kA/m)	$bH_c$ $\pm 10$ (kA/m)	$(BH)_{m\acute{a}x}$ $\pm 5$ (kJ/m <sup>3</sup> )	F.Q. (razão)
0,093	420	191	135	14	0,17
0,13	560	979	382	52	0,33
0,15	650	979	446	72	0,33
0,19	690	1019	454	76	0,30
0,25	620	1051	438	67	0,36

Na Fig. 4.38 estão mostrados os valores medidos, da variação da pressão de hidrogênio e da temperatura, em função do tempo de preparação dos pós HDDR para as

duas ligas, sem e com Dy. Para a pressão inicial de 0,093 MPa de H<sub>2</sub>, observou-se que, a baixas temperaturas, a pressão de hidrogênio atingiu valores ligeiramente menores para a liga com Dy em relação à liga sem Dy, mas a altas temperaturas, na etapa de desproporção, a liga Pr<sub>12,7</sub>Dy<sub>1,0</sub>Fe<sub>63,5</sub>Co<sub>16,7</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub> absorveu menor quantidade de hidrogênio, indicando que esta reação de desproporção provavelmente não foi completa para esta liga, ocasionando propriedades magnéticas muito inferiores nestes ímãs HDDR.

Com a pressão inicial de H<sub>2</sub> de 0,15 MPa, o comportamento da variação da pressão de H<sub>2</sub> para a liga com Dy durante o tratamento HDDR foi similar ao da liga Pr<sub>13,7</sub>Fe<sub>63,5</sub>Co<sub>16,7</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub> (mostrado na Figura 4.38) indicando que a reação de desproporção foi completa, ocasionando uma melhoria nas suas propriedades magnéticas (Tabela 4.15).

Na Figura 4.39 está apresentado o número de moles estimado de H<sub>2</sub> presente no sistema e a temperatura em função do tempo de preparação dos pós HDDR, para as duas ligas (sem e com Dy) para as pressões iniciais de 0,093 e 0,15 MPa. O comportamento da variação do número de moles de H<sub>2</sub> presente no sistema está de acordo com a variação da pressão, mostrada na Figura 4.38.

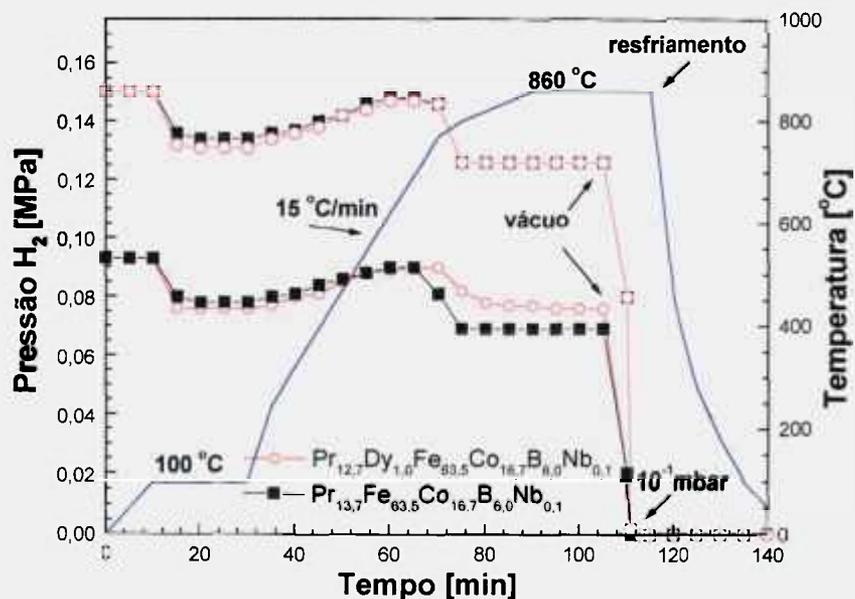


Figura 4.38 – Valores medidos da variação da pressão de hidrogênio e temperatura em função do tempo de reação durante tratamento HDDR para as ligas sem e com Dy.

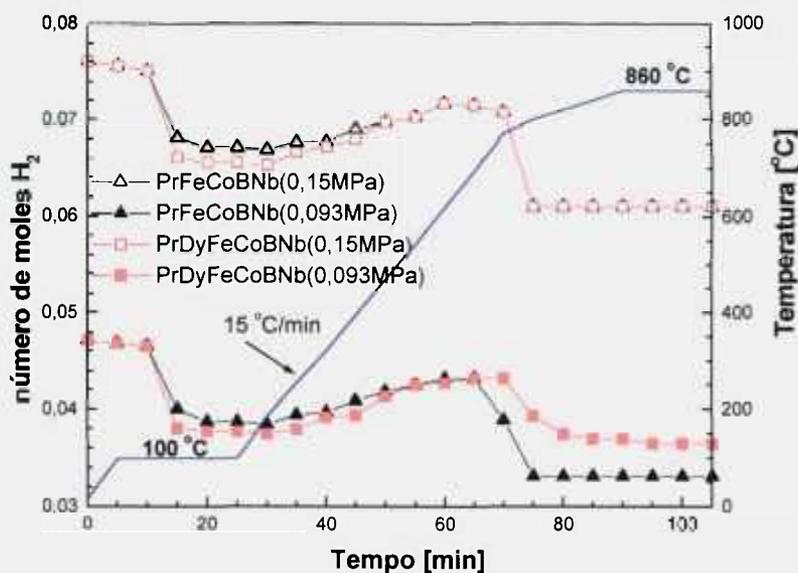


Figura 4.39 - Número de moles de H<sub>2</sub> do sistema e temperatura com o tempo de reação HDDR para as ligas sem e com Dy.

Na Figura 4.40 está mostrada a variação da absorção de hidrogênio em função da pressão inicial de H<sub>2</sub> para a liga Pr<sub>13,7</sub>Fe<sub>63,5</sub>Co<sub>16,7</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub> e na Figura 4.41 para a liga Pr<sub>12,7</sub>Dy<sub>1,0</sub>Fe<sub>63,5</sub>Co<sub>16,7</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub>.

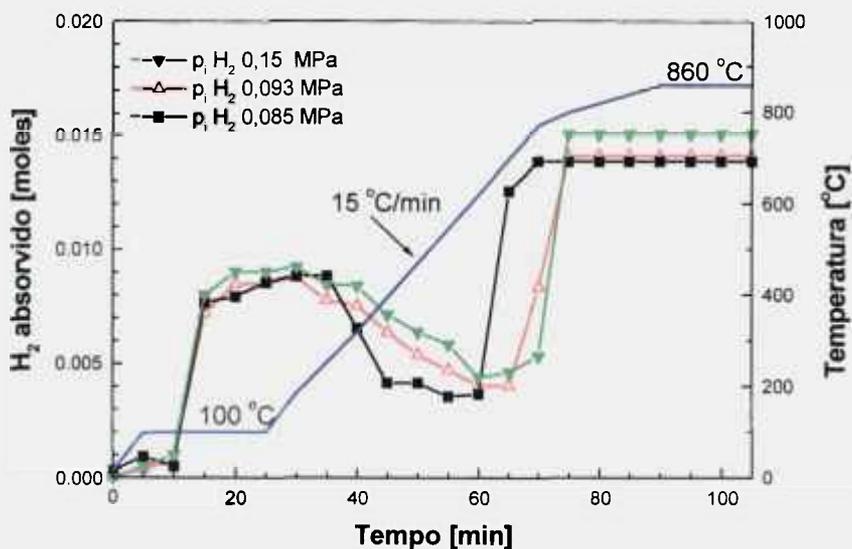


Figura 4.40 - Absorção de hidrogênio em moles da liga Pr<sub>13,7</sub>Fe<sub>63,5</sub>Co<sub>16,7</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub> em função do tempo, temperatura e pressão inicial (p<sub>i</sub>) de H<sub>2</sub>.

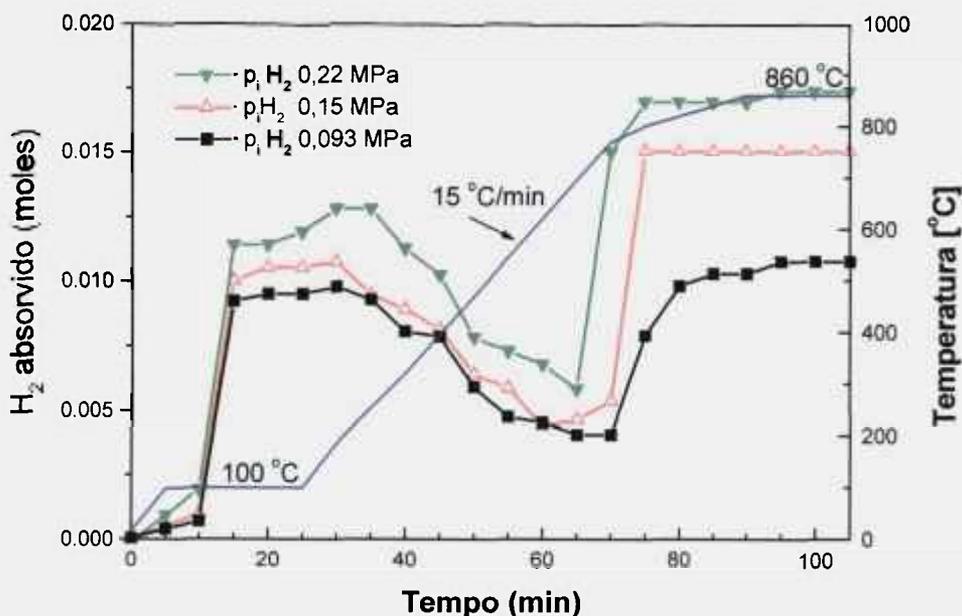


Figura 4.41 - Absorção de hidrogênio em moles da liga  $\text{Pr}_{12,7}\text{Dy}_{1,0}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  em função do tempo, temperatura e pressão inicial ( $p_i$ ) de  $\text{H}_2$ .

Pode-se observar que a liga sem Dy apresentou as curvas de absorção de hidrogênio com pequena variação para pressão inicial abaixo de 0,10 MPa, nas etapas de hidrogenação e desproporção (Figura 4.40) enquanto que para a pressão inicial de 0,15 MPa houve maior absorção de hidrogênio pela amostra. Estas variações no consumo de hidrogênio provavelmente podem estar influenciando as propriedades magnéticas finais, como mostrado na Tabela 4.14.

Já, para a liga com Dy, o comportamento foi diferenciado, ou seja, há um aumento na absorção de hidrogênio com o aumento da pressão inicial de  $\text{H}_2$ .

Na Figura 4.42 está mostrado o consumo de  $\text{H}_2$ , em número de moles, pelas ligas sem e com Dy para comparação, para as pressões iniciais de hidrogênio de 0,093 e 0,15 MPa. Pode-se observar que, para a liga com Dy e pressão inicial de 0,093 MPa (alta temperatura), houve uma absorção menor de  $\text{H}_2$ , confirmando que a reação de desproporção não foi completa para esta liga.

Observa-se também que, para a pressão inicial de 0,15 MPa, as duas ligas consumiram mais hidrogênio na reação de desproporção, quando comparadas com a absorção de  $H_2$  para a liga sem Dy à pressão inicial de 0,093 MPa. Este fato pode estar associado à diminuição da remanência para a liga sem Dy para pressão inicial de  $H_2$  igual ou superior a 0,1 MPa.

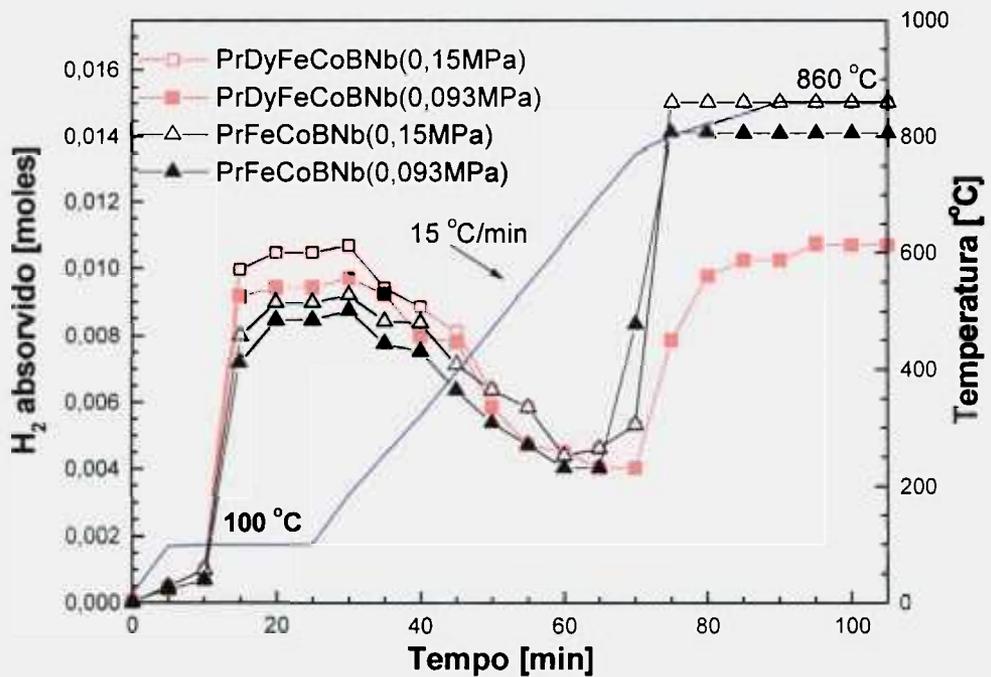


Figura 4.42 - Absorção de  $H_2$  (moles) pelas amostras e temperatura em função do tempo de reação HDDR para as ligas sem e com Dy.

Na Tabela 4.16 estão apresentadas as propriedades magnéticas dos ímãs HDDR preparados nas mesmas condições ( $p_{\text{inicial}} H_2 = 0,093 \text{ MPa}$ ) utilizando as ligas  $Pr_{13,8}Fe_{63,5}Co_{16,7}B_6$  e  $Pr_{13,7}Fe_{63,5}Co_{16,7}B_6Nb_{0,1}$ , mostrando o efeito da adição de nióbio. O melhor resultado de remanência (920 mT) foi apresentado pelo ímã com Nb usando o pó HDDR alinhado e preparado com a liga após tratamento térmico.

O ímã isotrópico (sem alinhamento do pó) preparado com a liga sem Nb, com tratamento térmico, apresentou a melhor coercividade intrínseca (670 kA/m). Ímãs isotrópicos preparados com estas ligas após tratamento térmico (20 horas a 1100 °C), apresentaram menor remanência do que os ímãs produzidos com as ligas sem tratamento térmico após alinhamento do pó HDDR.

Tabela 4.16 - Propriedades magnéticas dos ímãs HDDR de  $\text{Pr}_{13,8}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6$  e  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  obtidos usando pressão inicial de  $\text{H}_2$  de 0,093 MPa.

<b>Condições</b>	<b>Nb</b>	<b><math>B_r</math></b>	<b><math>iH_c</math></b>	<b><math>bH_c</math></b>	<b>(BH)max</b>	<b>F.Q.</b>
<b>Liga/ímã</b>		<b><math>\pm 10</math></b>	<b><math>\pm 10</math></b>	<b><math>\pm 10</math></b>	<b><math>\pm 5</math></b>	<b>(razão)</b>
		<b>(mT)</b>	<b>(kA/m)</b>	<b>(kA/m)</b>	<b>(kJ/m<sup>3</sup>)</b>	
<b>Com TT</b>	-	<b>840</b>	<b>660</b>	<b>460</b>	<b>96</b>	<b>0,39</b>
<b>Alinhado</b>	<b>Nb</b>	<b>920</b>	<b>613</b>	<b>454</b>	<b>106</b>	<b>0,43</b>
<b>Com TT</b>	-	<b>560</b>	<b>670</b>	<b>350</b>	<b>48</b>	<b>0,33</b>
<b>Isotrópico</b>	<b>Nb</b>	<b>600</b>	<b>653</b>	<b>334</b>	<b>50</b>	<b>0,31</b>
<b>Sem TT</b>	-	<b>640</b>	<b>540</b>	<b>334</b>	<b>55</b>	<b>0,32</b>
<b>Alinhado</b>	<b>Nb</b>	<b>660</b>	<b>549</b>	<b>326</b>	<b>54</b>	<b>0,30</b>

Na Tabela 4.17 estão apresentadas as propriedades magnéticas obtidas variando-se a massa da liga  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ . Observa-se que, com o aumento da massa da liga até 9 gramas, melhora todas as propriedades magnéticas e que, após novo aumento, há uma diminuição das propriedades magnéticas (11 gramas), mostrando que a relação entre a quantidade inicial da liga e a pressão de  $\text{H}_2$  utilizada no processamento HDDR é importante na obtenção de ímãs com boas propriedades magnéticas.

Tabela 4.17 - Propriedades magnéticas dos ímãs HDDR de  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  obtidas variando-se a quantidade em massa da liga ( $p$  inicial  $H_2 = 0,093$  MPa).

Massa (gramas)	$B_r$	$iH_c$	$bH_c$	(BH)max	F.Q.
	$\pm 10$ (mT)	$\pm 10$ (kA/m)	$\pm 10$ (kA/m)	$\pm 5$ (kJ/m <sup>3</sup> )	(razão)
6,0	740	462	326	60	0,31
8,0	850	581	398	81	0,40
9,0	920	613	454	106	0,43
11,0	920	533	366	87	0,33

Para comparação, estudou-se o efeito da adição de Nb e Zr nas propriedades magnéticas dos ímãs HDDR utilizando-se ligas com Dy. Os resultados estão mostrados na Tabela 4.18. O ímã que apresentou melhor remanência foi com adição de Nb e Zr, após tratamento térmico (20 horas a 1100 °C) e alinhamento do pó HDDR (660 mT) e a melhor coercividade intrínseca foi obtida com adição de Nb (1030 kA/m). Os dois ímãs, após tratamento térmico, apresentaram mesma coercividade intrínseca (995 kA/m), nas condições sem alinhamento do pó HDDR(isotrópico).

Tabela 4.18 - Propriedades magnéticas dos ímãs HDDR de  $\text{Pr}_{12,7}\text{Dy}_{1,0}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{M}_{0,1}$  (M= Nb, Zr) preparados usando pressão inicial de  $H_2$  de 0,22 MPa.

Condições Liga/ímã	M	$B_r$	$iH_c$	$bH_c$	(BH)máx	F.Q.
		$\pm 10$ (mT)	$\pm 10$ (kA/m)	$\pm 10$ (kA/m)	$\pm 5$ (kJ/m <sup>3</sup> )	(razão)
Com TT	Nb	660	1030	450	75	0,36
Alinhado	Zr	660	955	438	72	0,33
Com TT	Nb	570	995	366	52	0,22
Isotrópico	Zr	620	995	430	72	0,30
Sem TT	Nb	510	846	302	38	0,19
Alinhado	Zr	540	676	287	39	0,18

#### 4.2.4 – CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE PÓS HDDR

Na Figura 4.43 (a e b) estão mostradas micrografias de pós HDDR, preparados a partir da pressão inicial de 0,15 MPa de H<sub>2</sub>, de uma área grande, com pequeno aumento, obtido a partir da liga Pr<sub>12,7</sub>Dy<sub>1,0</sub>Fe<sub>63,5</sub>Co<sub>16,7</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub>, sem e após tratamento térmico, respectivamente. Na Figura 4.44 (a e b) estão apresentadas micrografias destes mesmos materiais, com visão mais detalhada de uma menor região da amostra. Pode-se observar que estes materiais após HDDR apresentaram diferenças em seu aspecto final, onde a liga com tratamento térmico mostrou uma superfície mais lisa e regular.

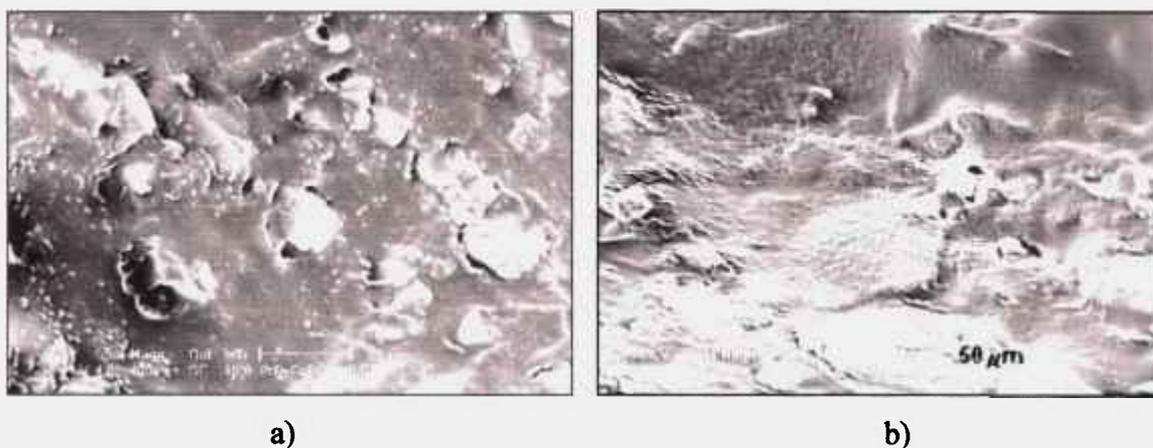


Figura 4.43 - Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados do pó HDDR, preparado com pressão inicial de H<sub>2</sub> de 0,15 MPa, visão ampliada (400x e barra de 50 μm), da liga Pr<sub>12,7</sub>Dy<sub>1,0</sub>Fe<sub>63,5</sub>Co<sub>16,7</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub> sendo: a) sem tratamento térmico e b) após tratamento térmico, ambas sem ataque químico.

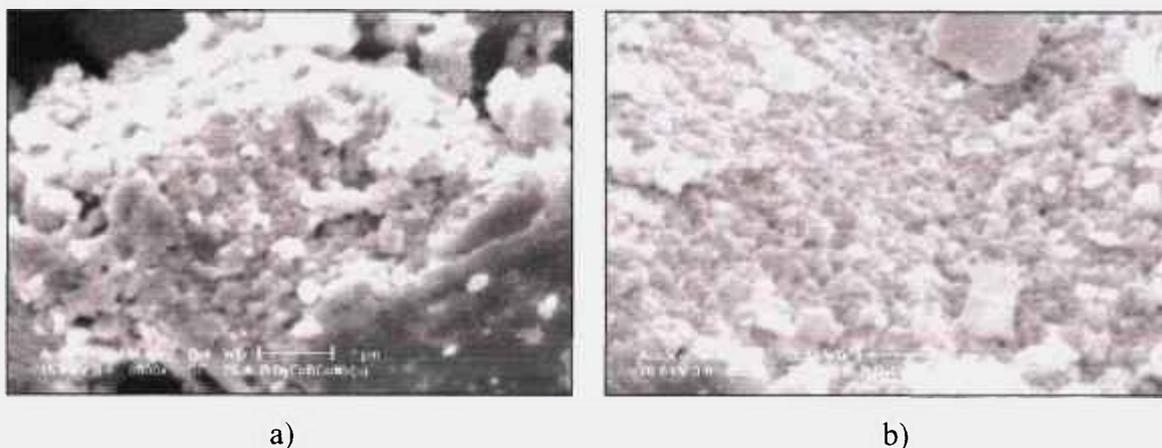


Figura 4.44 - Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados do pó HDDR, preparado com pressão inicial de H<sub>2</sub> de 0,15 MPa, da liga Pr<sub>12,7</sub>Dy<sub>1,0</sub>Fe<sub>63,5</sub>Co<sub>16,7</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub> (8000x e barra de 2 μm) sendo: a) sem tratamento térmico e b) após tratamento térmico, ambas sem ataque químico.

Na Figura 4.45 está mostrada a micrografia do pó HDDR (partícula < 106  $\mu\text{m}$ ) obtido com a liga  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , com pressão inicial de 0,093 MPa de  $\text{H}_2$ . O pó com este tamanho de partícula é utilizado na preparação de ímãs HDDR.

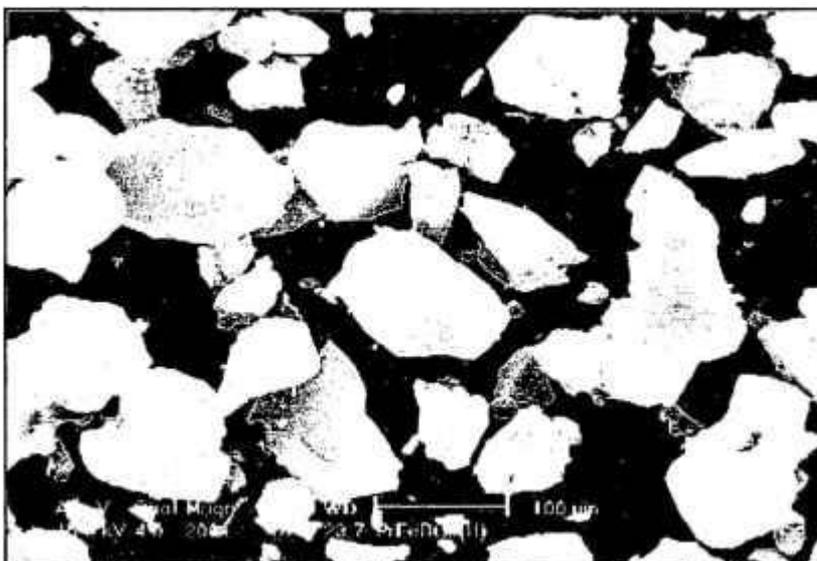


Figura 4.45 – Micrografia obtida por elétrons retro-espalhados de partículas do pó HDDR obtido com a liga  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , com pressão inicial de  $\text{H}_2$  de 0,093 MPa.

Para determinar as fases presentes no material após HDDR, preparado com pressão inicial de hidrogênio de 0,15 MPa, obtido com a liga  $\text{Pr}_{12,7}\text{Dy}_{1,0}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  sem tratamento térmico, realizou-se acabamento superficial (lixamento, polimento e ataque químico). Na Figura 4.46 está apresentada uma micrografia obtida por MEV deste material onde podemos observar duas fases, a fase matriz  $\phi$  e outra, escura, rica em (Fe,Co).

Na Tabela 4.19 estão apresentados os resultados da análise obtida por MEV (EDS) destas fases. A presença da fase rica em (Fe,Co) no pó HDDR obtido com a liga sem tratamento térmico, determina as baixas propriedades magnéticas dos ímãs HDDR, quando comparados com a liga após tratamento térmico.

Tabela 4.19 Análise das fases do material HDDR da liga  $\text{Pr}_{12,7}\text{Dy}_{1,0}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , sem tratamento térmico, obtidas por EDS.

Fases	Pr (%at.)	Fe (%at.)	Co (%at.)	(Pr,Dy):(Fe,Co)
$\phi$	$11,9 \pm 0,5$	$71,3 \pm 1,0$	$16,8 \pm 0,5$	2:14,8
Escura (Fe)	$0,8 \pm 0,3$	$85,5 \pm 1,0$	$13,7 \pm 0,5$	

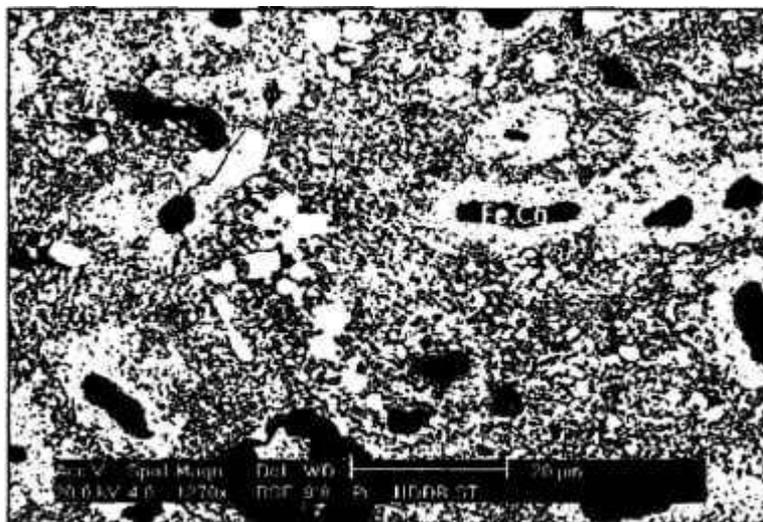


Figura 4.46 - Micrografia obtida por elétrons retro-espalhados do pó HDDR da liga  $\text{Pr}_{12,7}\text{Dy}_{1,0}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  sem tratamento térmico, após ataque químico (Reagente Vilella). Estão identificadas as fases  $\phi$  (matriz) e a rica em (Fe,Co).

Na Figura 4.47 (a e b) estão mostradas micrografias do pó HDDR da liga  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  após tratamento térmico e pressão inicial de  $\text{H}_2$  de 0,093 MPa (com dois aumentos diferentes), sem ataque químico e, na Tabela 4.20, o resultado da análise química realizada por EDS. Estão identificadas as fases  $\phi$  (matriz), a rica em Pr (R) e a região escolhida para análise química.

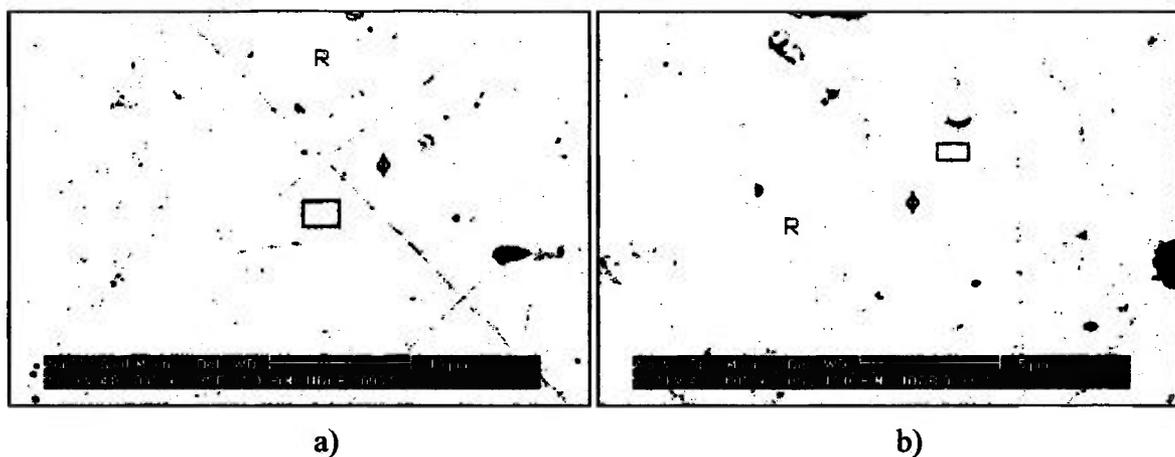


Figura 4.47 - Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados do pó HDDR da liga  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  após tratamento térmico, pressão inicial de  $\text{H}_2$  de 0,093 MPa, sem ataque químico, sendo: a) aumento de 3000x (10  $\mu\text{m}$ ) e b) aumento de 6.000x (5  $\mu\text{m}$ ). Estão identificadas as fases  $\phi$  (matriz), a rica em Pr (R) e a região escolhida para análise química.

Tabela 4.20 - Análise química das fases do pó HDDR obtido com a liga  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , após tratamento térmico e pressão inicial de  $\text{H}_2$  de 0,093 MPa, sem ataque químico obtida por EDS.

Fases	Pr (%at.)	Fe (%at.)	Co (%at.)	(Pr):(Fe,Co)
$\phi$	$14,5 \pm 1,0$	$67,0 \pm 1,0$	$18,5 \pm 0,5$	14,5 : 85,5
R (Branca)	$48,0 \pm 2,0$	$27,0 \pm 1,0$	$25,0 \pm 1,0$	48 : 52
Área (3 mm <sup>2</sup> ) □	$32,0 \pm 2,0$	$47,0 \pm 1,0$	$21,0 \pm 1,0$	32 : 68

Na Figura 4.48 estão mostrados os espectros de raios X obtidos por EDS das fases analisadas do pó HDDR da liga  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , após tratamento térmico e pressão inicial de  $\text{H}_2$  de 0,093 MPa, sendo: a) a fase matriz; b) fase rica em Pr e, c) de uma área aproximada de 3 mm<sup>2</sup> (a análise química está mostrada na Tabela 4.20).

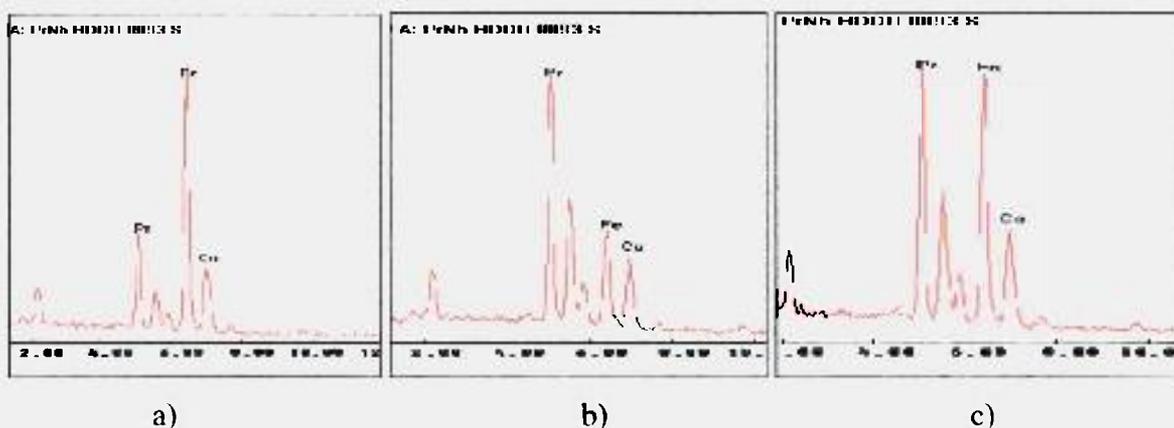


Figura 4.48 – Espectros de raios X obtidos por EDS do pó da liga  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , após tratamento térmico e pressão inicial de  $\text{H}_2$  de 0,093 MPa, sem ataque químico, sendo: a) fase matriz; b) fase rica em Pr; c) de uma área de 3 mm<sup>2</sup>.

Na Figura 4.49 (a e b) estão mostradas micrografias do pó HDDR da liga  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  após tratamento térmico com pressão inicial de  $\text{H}_2$  de 0,15 MPa (com dois aumentos diferentes), sem ataque químico e na Tabela 4.21 o resultado da análise química realizada por EDS.

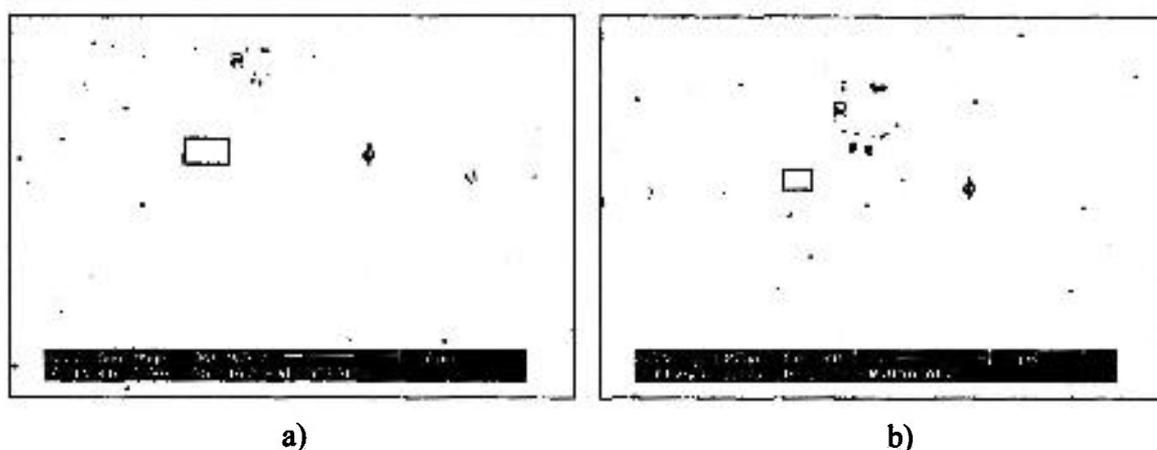


Figura 4.49 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados do pó HDDR da liga  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , após tratamento térmico, pressão inicial de  $\text{H}_2$  de 0,15 MPa, sem ataque químico, sendo: a) aumento de 3000x (10  $\mu\text{m}$ ) e b) aumento de 6.000x (5  $\mu\text{m}$ ). Estão identificadas as fases  $\phi$  (matriz), a rica em Pr (R) e a região escolhida para análise química.

Tabela 4.21 - Análise química do pó HDDR obtida com a liga  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , após tratamento térmico e pressão inicial de  $\text{H}_2$  de 0,15 MPa, sem ataque químico obtida por EDS.

Fases	Pr (%at.)	Fe (%at.)	Co (%at.)	(Pr):(Fe,Co)
$\phi$	$12,6 \pm 0,5$	$69,0 \pm 0,5$	$18,4 \pm 0,5$	12,5 : 87,5
R (Branca)	$44,5 \pm 2,0$	$31,0 \pm 1,0$	$24,5 \pm 1,0$	44 : 56
Área (3mm <sup>2</sup> ) □	$30,0 \pm 1,0$	$48,0 \pm 1,0$	$22,0 \pm 1,0$	30 : 70

Na Figura 4.50 (a e b) estão mostradas micrografias do pó HDDR da liga  $\text{Pr}_{12,7}\text{Dy}_{1,0}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  após tratamento térmico, pressão inicial  $\text{H}_2$  de 0,15 MPa, sem ataque químico, (com dois aumentos diferentes) e na Tabela 4.22 o resultado da análise química realizada por EDS.

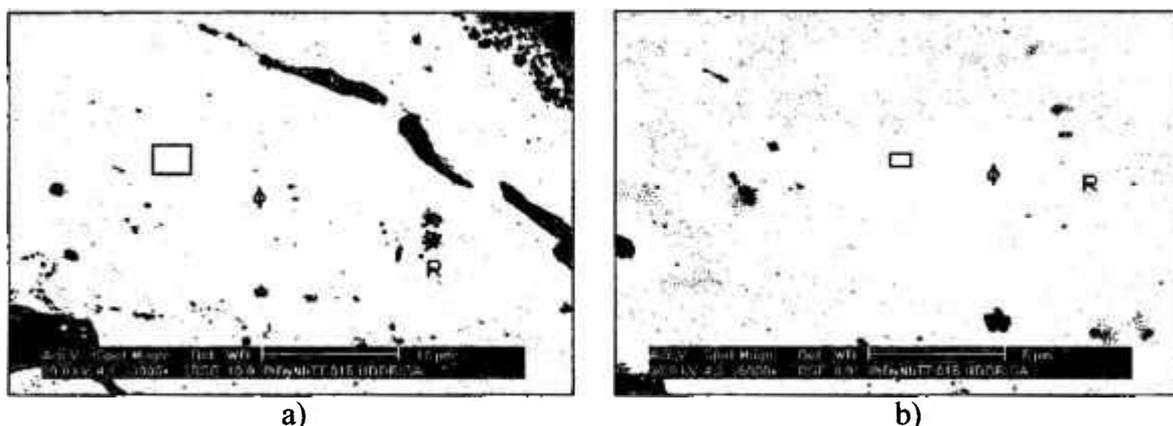


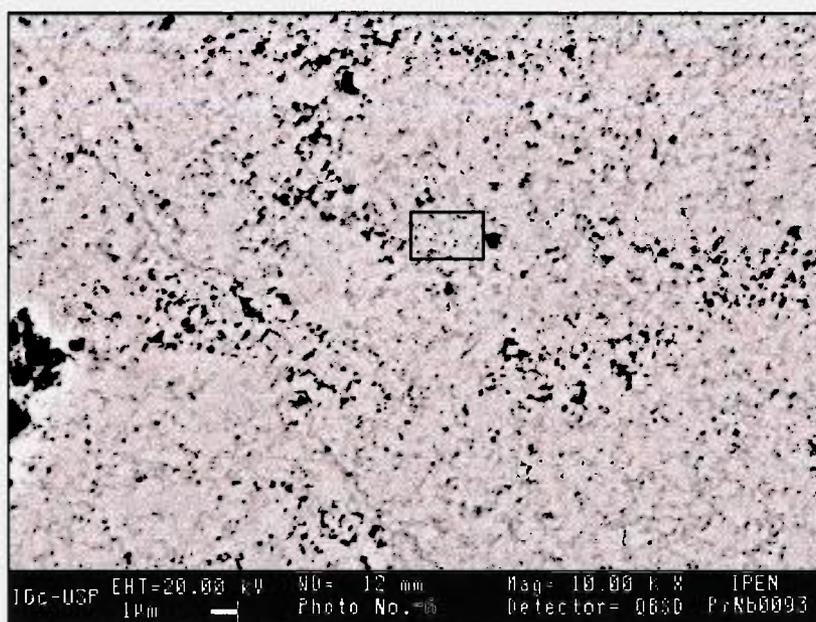
Figura 4.50 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados do pó HDDR da liga  $\text{Pr}_{12,7}\text{Dy}_{1,0}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , após tratamento térmico, pressão inicial de  $\text{H}_2$  de 0,15 MPa, sem ataque químico, sendo: a) aumento de 3000x (10  $\mu\text{m}$ ) e b) aumento de 6.000x (5  $\mu\text{m}$ ). Estão identificadas as fases  $\phi$  (matriz), a rica em Pr (R) e a região escolhida para análise química.

Tabela 4.22 - Análise química do pó HDDR da liga  $\text{Pr}_{12,7}\text{Dy}_{1,0}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , com tratamento térmico, obtida por EDS.

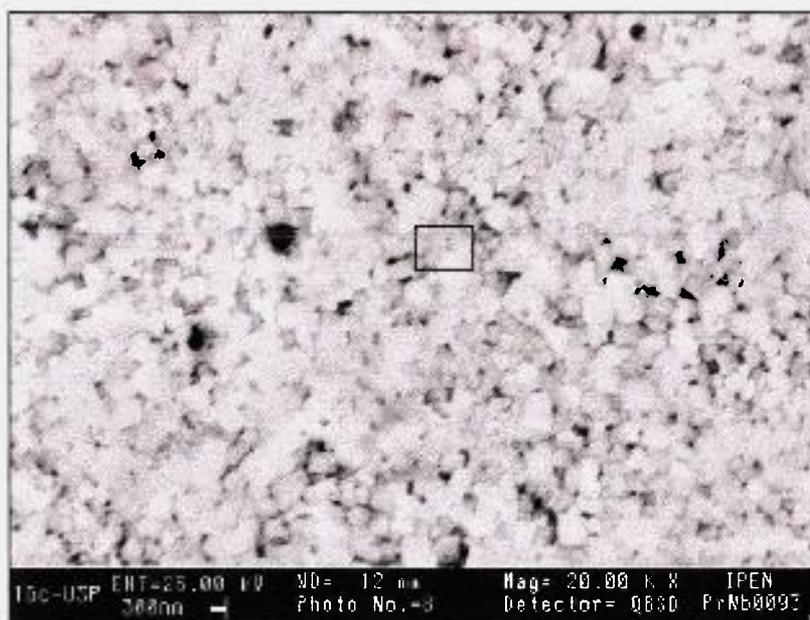
Fases	Pr (%at.)	Fe (%at.)	Co (%at.)	(Pr,Dy):(Fe,Co)
$\phi$	14,1 $\pm$ 1,0	67,2 $\pm$ 1,0	18,7 $\pm$ 0,5	14 : 86
R (Branca)	67,2 $\pm$ 1,0	5,5 $\pm$ 0,5	27,3 $\pm$ 0,5	67 : 33
Área (3mm <sup>2</sup> ) □	33,5 $\pm$ 0,5	26,5 $\pm$ 0,5	40,0 $\pm$ 0,5	33 : 67

Nas Figuras 4.51 e 4.52 (a e b) estão mostradas as micrografias obtidas por MEV dos pós HDDR obtidos com a liga  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  após tratamento térmico, variando-se a pressão inicial de hidrogênio, de 0,093 e 0,15 MPa respectivamente, com aumentos diferenciados (de 10.000 e 20.000 vezes).

Na Figura 4.53 (a e b) do pó HDDR obtido com a liga  $\text{Pr}_{12,7}\text{Dy}_{1,0}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  após tratamento térmico, com pressão inicial de 0,15 MPa, com aumentos de 10.000 e 20.000 vezes, respectivamente.

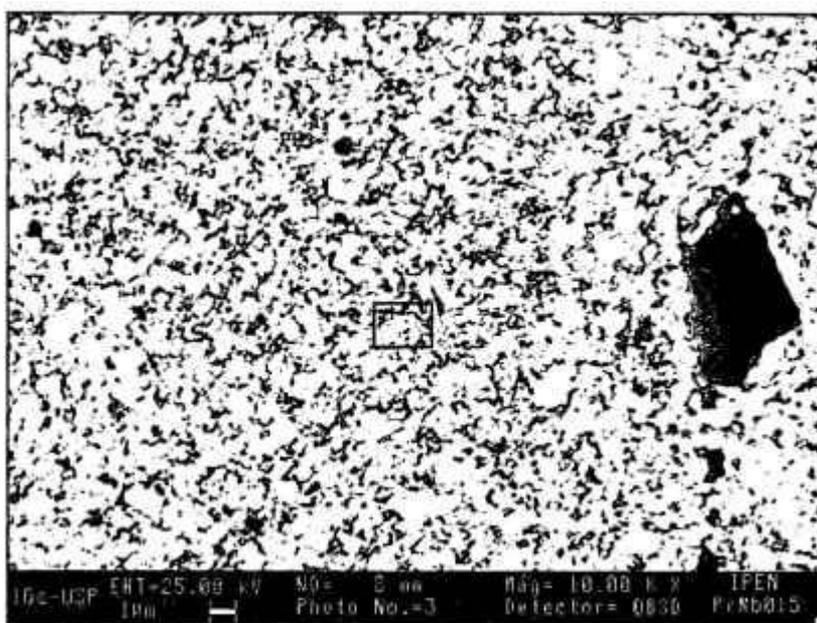


a)

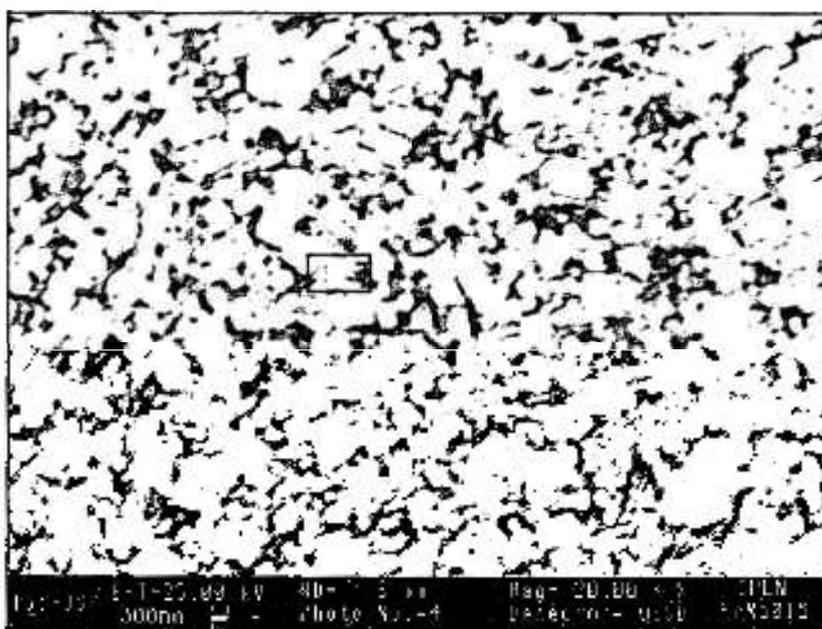


b)

Figura 4.51 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados do pó HDDR da liga  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  após tratamento térmico, com pressão inicial de hidrogênio de 0,093 MPa sendo a) com 10.000 e b) 20.000 vezes de aumento. Está identificada a região escolhida para análise química.

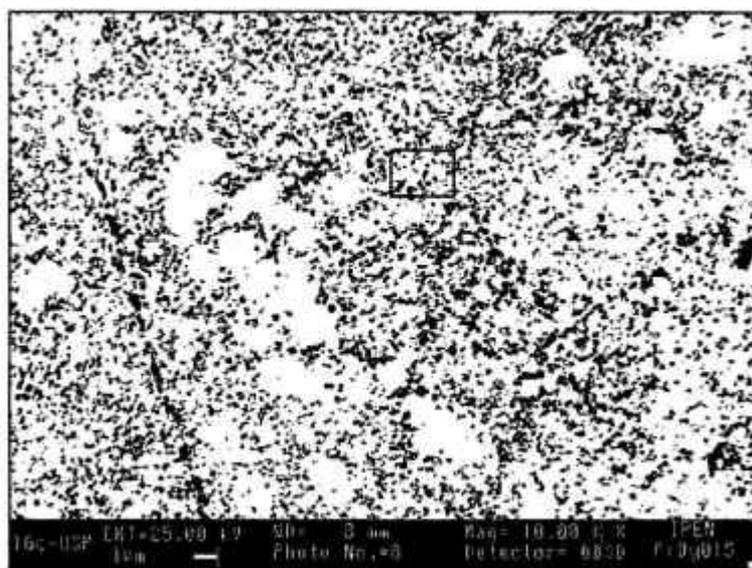


a)

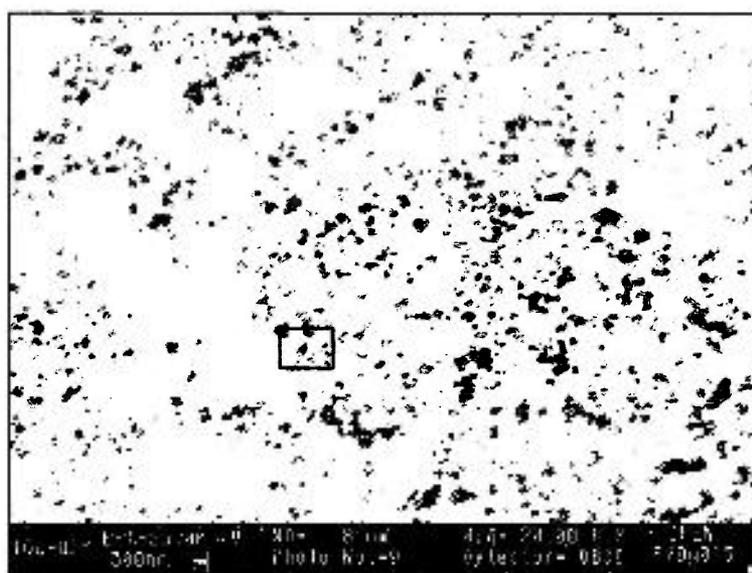


b)

Figura 4.52 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados do pó HDDR da liga  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  após tratamento térmico, com pressão inicial de hidrogênio de 0,15 MPa sendo a) com 10.000 e b) 20.000 x de aumento. Está identificada a região escolhida para análise química.



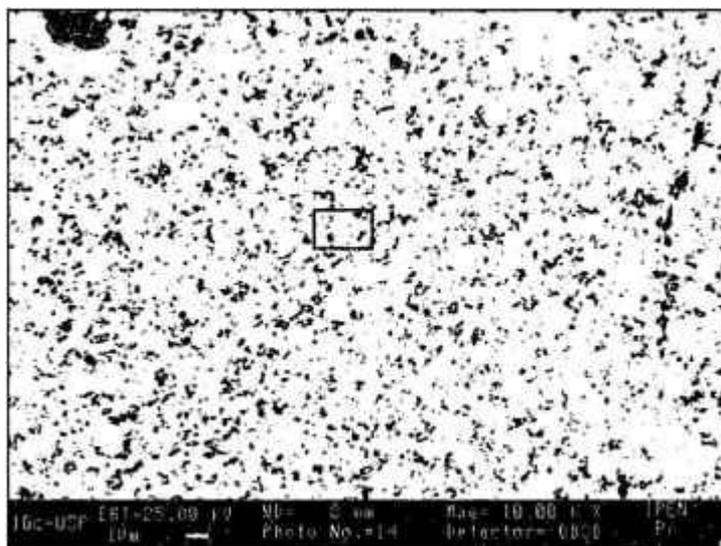
a)



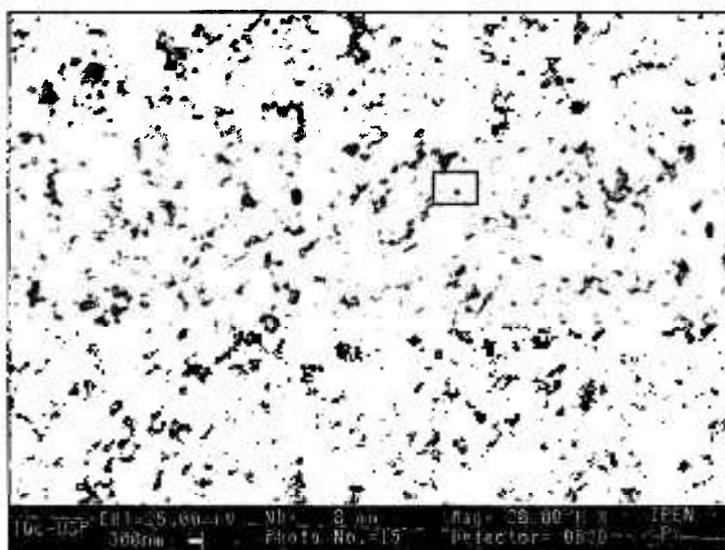
b)

Figura 4.53 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados do pó HDDR da liga  $\text{Pr}_{12,7}\text{Dy}_{1,0}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , após tratamento térmico, com pressão inicial de hidrogênio de 0,15 MPa sendo: a) com 10.000 e b) 20.000 vezes de aumento. Está identificada a região escolhida para análise química.

Na Figura 4.54 (a e b) está mostrada uma micrografia do pó HDDR com a liga sem Dy, onde se diminuiu o tempo de recombinação de 15 para 7 minutos, para verificar a influência desta etapa na microestrutura final do pó HDDR, mantendo a pressão inicial de hidrogênio de 0,15 MPa e comparar com as propriedades magnéticas obtidas para esta pressão de  $\text{H}_2$  mostradas na Tabela 4.14.



a)



b)

Figura 4.54 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados do pó HDDR da liga  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , após tratamento térmico, com pressão inicial de hidrogênio de 0,15 MPa e patamar de recombinação de 7 minutos, sendo: a) com 10.000 e b) 20.000 vezes de aumento. Está identificada a região escolhida para análise química.

Pode-se verificar que com o aumento da pressão inicial de hidrogênio do pó obtido com a liga  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  aumentou o tamanho de grão do pó HDDR (Figuras 4.51 e 4.52, com pressão inicial de  $\text{H}_2$  de 0,093 e 0,15 MPa, respectivamente) e este aumento, juntamente com o efeito do consumo de hidrogênio, que é superior para o caso da alta pressão inicial de hidrogênio, provavelmente podem ser os responsáveis pela diminuição das propriedades magnéticas observadas na Tabela 4.14.

Para o pó obtido com a liga  $\text{Pr}_{12,7}\text{Dy}_{1,0}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  na pressão inicial de hidrogênio de 0,15 MPa observou-se que há um aumento na coercividade intrínseca, devido à presença do Dy mas, a remanência manteve-se no mesmo patamar que o pó obtido com a liga sem Dy nas mesmas condições de processamento (Tabela 4.15). Ao verificar a micrografia do pó HDDR desta liga observou-se que também houve um aumento do tamanho de grão final (com grãos maiores que  $1\ \mu\text{m}$ ) e esta variação foi prejudicial à remanência dos ímãs HDDR.

Na tentativa de evitar o crescimento de grão do pó HDDR, diminuiu-se o tempo de desproporção da liga sem Dy no processamento HDDR. Pode-se observar pela Figura 4.54 que diminuindo o tempo de desproporção houve uma pequena alteração no tamanho de grão (com menor tamanho de grão), quando comparado com a Figura 4.52, mas, mantendo ainda grãos superiores a  $1\ \mu\text{m}$ . As propriedades magnéticas obtidas (Tabela 4.14) mostraram que o pó HDDR se tornou mais isotrópico com a diminuição do tempo de desproporção e que, provavelmente, a reação não se completou para esta amostra.

Na Tabela 4.23 está mostrada a análise química de uma região com área aproximada de  $3\ \text{mm}^2$  do pó HDDR obtido para as ligas sem e com Dy, variando-se a pressão inicial de hidrogênio sem considerar o teor de boro. Pode-se verificar que todas as ligas apresentaram mesma composição para a fase matriz  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , como os obtidos anteriormente para as ligas utilizadas na preparação dos ímãs HD sinterizados, mostrados na Tabela 4.10.

Tabela 4.23 - Análise química do pó HDDR da liga  $\text{Pr}_{12,7}\text{Dy}_{1,0}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , após tratamento térmico, obtida por EDS, com pressão inicial de hidrogênio de 0,15 MPa, área analisada de  $3\ \text{mm}^2$ .

Composição	$\text{PH}_2$ [MPa]	Pr (%at.)	Fe (%at.)	Co (%at.)
$\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	0,093	$12,9 \pm 0,5$	$68,0 \pm 1,0$	$19,1 \pm 0,6$
$\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	0,15	$12,6 \pm 0,5$	$69,1 \pm 0,5$	$18,3 \pm 0,3$
$\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	0,15/7min.	$12,6 \pm 0,3$	$69,8 \pm 0,5$	$17,6 \pm 0,4$
$\text{Pr}_{12,7}\text{Dy}_{1,0}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	0,15	$12,0 \pm 0,3$	$69,5 \pm 0,5$	$18,5 \pm 0,5$

### 4.3 – DETERMINAÇÃO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE DAS LIGAS MAGNÉTICAS

Na Figura 4.55 (a e b) está mostrado a variação do módulo de elasticidade em função da temperatura para a liga (a)  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  e (b)  $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,4}\text{B}_{5,8}$ . O módulo de elasticidade para a liga  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  diminuiu gradualmente com o aumento da temperatura até aproximadamente  $290\text{ }^\circ\text{C}$  e, em seguida, aumentou significativamente até temperatura próxima de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Durante o resfriamento, o módulo de elasticidade atingiu um mínimo outra vez em  $290\text{ }^\circ\text{C}$  mas, aumentou em 4 %, em relação ao valor inicial à temperatura ambiente.

A variação do módulo de elasticidade em função da temperatura para a liga estequiométrica  $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,4}\text{B}_{5,8}$  apresentada na Figura 4.55 (b) mostrou que o módulo diminuiu com o aumento da temperatura também até um mínimo em torno de  $290\text{ }^\circ\text{C}$  e no resfriamento, a curva apresentou um comportamento similar ao aquecimento, com um aumento próximo de 6 % no módulo de elasticidade à temperatura ambiente.

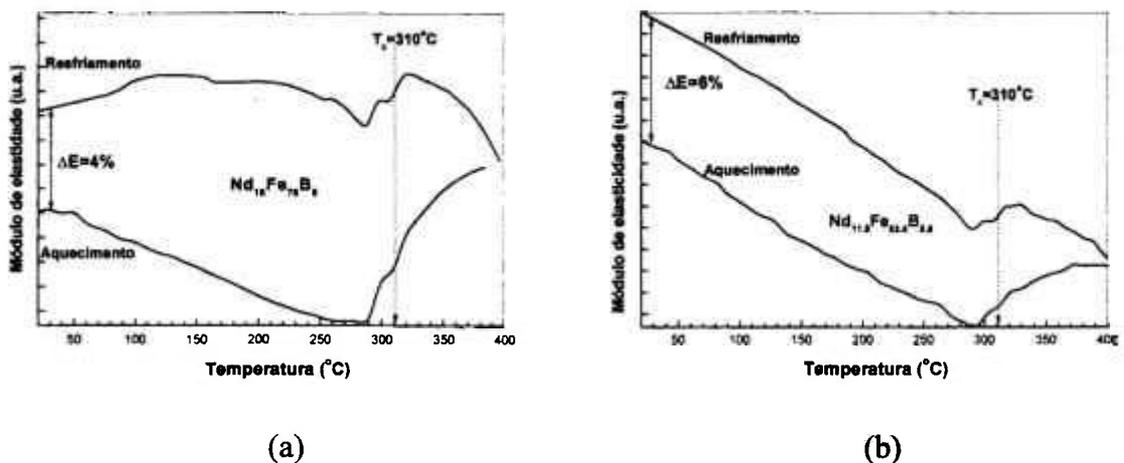


Figura 4.55 – Variação do módulo de elasticidade em função da temperatura durante aquecimento e resfriamento para: (a) liga  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  e (b) para a liga estequiométrica  $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,4}\text{B}_{5,8}$ .

Comparando o resultado da variação do módulo de elasticidade para as duas ligas pode-se verificar que durante o aquecimento a liga com maior teor de Nd exibiu uma diminuição nos valores de E menos pronunciada a temperaturas inferiores à  $T_C$ . Depois da

$T_C$ , as duas ligas aumentaram o módulo de elasticidade até 400 °C mas, foi substancialmente maior para a liga rica em Nd. No resfriamento, a liga estequiométrica apresentou uma curva similar àquela do aquecimento e a liga rica em Nd apresentou um desvio da curva padrão de aquecimento para temperaturas inferiores a 200 °C, mantendo-se em um patamar e diminuindo o módulo de elasticidade final à temperatura ambiente.

Na Figura 4.56 (a e b) está mostrada a variação do módulo de elasticidade para as duas ligas mas, que foram mantidas a 350 °C em um patamar de 5 horas (neste caso, a temperatura em que a amostra foi mantida neste patamar é superior à  $T_C$ ). As duas ligas foram aquecidas até a temperatura de patamar, mantidas por 5 horas e depois resfriadas até a temperatura ambiente.

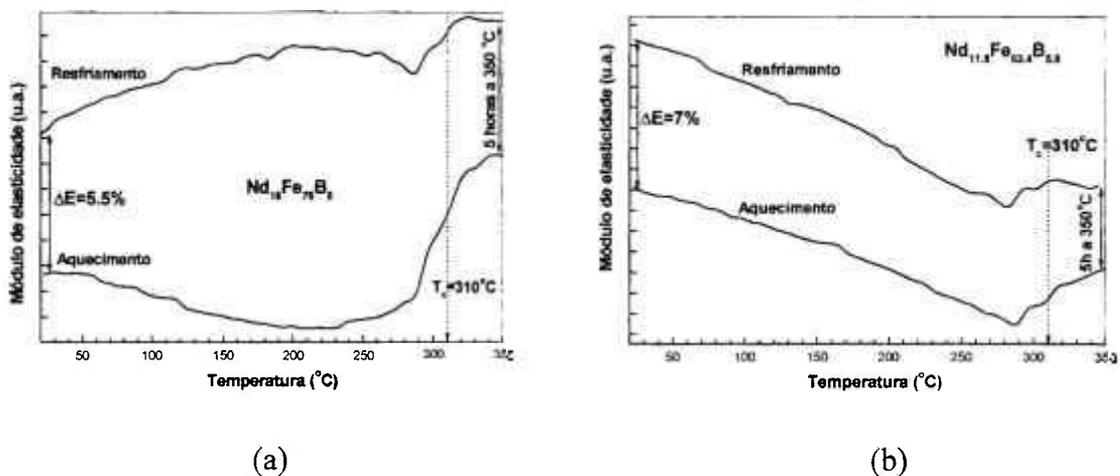


Figura 4.56 –Variação do módulo de elasticidade em função da temperatura para: (a) liga rica em Nd, com patamar de 5 horas a 350 °C e (b) liga estequiométrica, mantendo as mesmas condições.

Pode-se verificar que o tratamento térmico acima da  $T_C$  favoreceu um aumento irreversível no módulo de elasticidade para as duas ligas após o resfriamento à temperatura ambiente sendo, de 4 para 5,5 % para a liga rica em Nd e de 6 para 7% para a liga estequiométrica.

Outra temperatura estudada para verificar a variação do módulo de elasticidade, mantendo um patamar de 5 horas foi de 250 °C, inferior à  $T_C$ . Na Figura 4.57 (a e b) está mostrada variação de E em função da temperatura.

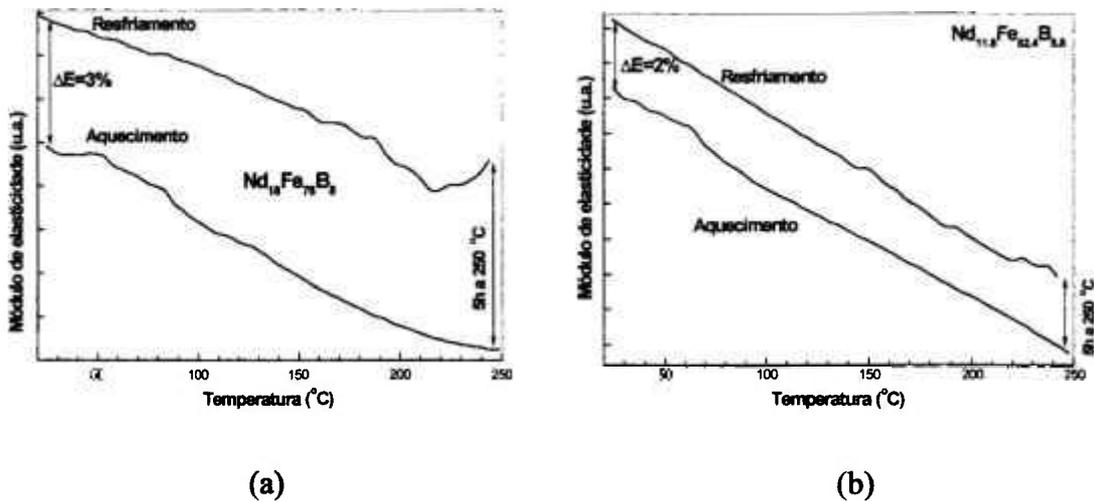


Figura 4.57 –Variação do módulo de elasticidade em função da temperatura para: (a) liga rica em Nd, com patamar de 5 horas a 250 °C e (b) liga estequiométrica, nas mesmas condições.

A variação do módulo de elasticidade, para a temperatura de 250 °C, foi similar para as duas ligas, tanto no aquecimento quanto no resfriamento mas, neste caso, a liga rica em Nd apresentou um aumento ligeiramente superior em relação à liga estequiométrica à temperatura ambiente. A variação do módulo de elasticidade durante o patamar de tratamento térmico a 250 e 350 °C está mostrada na Figura 4.58 (a e b).

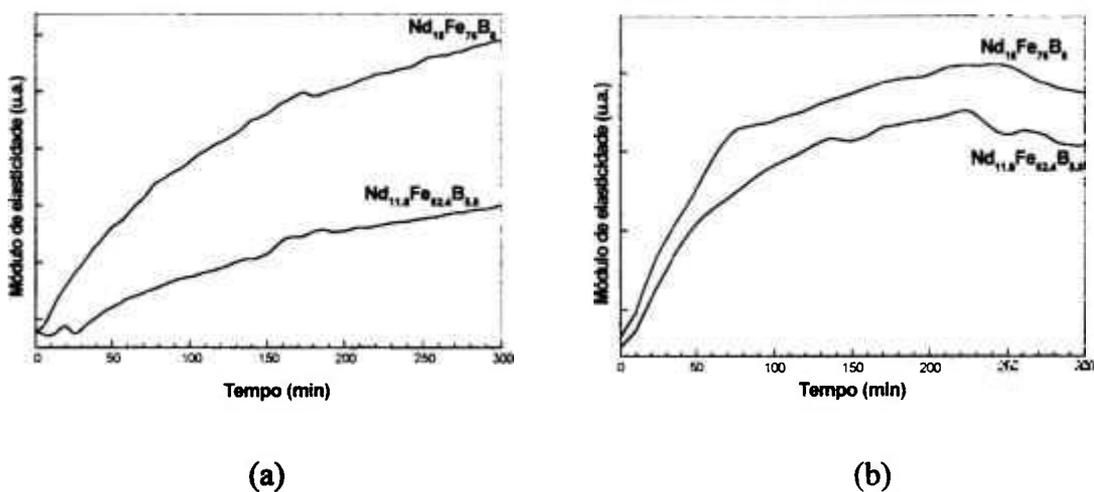


Figura 4.58 – Variação do módulo de elasticidade em função do tempo (min) para as duas ligas, sendo: (a) para a temperatura de 250 °C por 5 horas e (b) para a temperatura de 350 °C por 5 horas.

Na Tabela 4.24 está apresentada a propriedade magnética de um ímã  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  (HD) sinterizado a  $1160\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora sob vácuo, com tratamento térmico de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora e resfriamento rápido até à temperatura ambiente e, também, deste mesmo ímã após tratamento térmico a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  por 5 horas, com resfriamento rápido até à temperatura ambiente. Observou-se que, após o tratamento térmico, a baixa temperatura ( $350\text{ }^\circ\text{C}$ ), ocorreu uma diminuição da coercividade intrínseca, portanto, este tratamento foi prejudicial para a coercividade dos ímãs sinterizados obtidos com a liga rica em Nd.

Tabela 4.24 – Propriedades magnéticas dos ímãs  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  HD sinterizados antes e após tratamento térmico a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  por 5 horas.

Condição	$B_r$ (mT)	$iH_c$ (kA/m)
TT $650\text{ }^\circ\text{C}/1$ hora	$1180 \pm 5$	$912 \pm 5$
TT $650\text{ }^\circ\text{C}/1$ hora e $350\text{ }^\circ\text{C}/5$ horas	$1180 \pm 5$	$848 \pm 5$

MAGALAS et al. (1981) reportaram que o comportamento dos materiais metálicos em relação ao módulo de elasticidade é de diminuir uniformemente sob aquecimento e, que este comportamento é devido à expansão da rede cristalina, que foi também observado para as ligas Nd-Fe-B. Durante um tratamento isotérmico, o módulo de elasticidade dos metais normalmente permanece constante.

O módulo de elasticidade das ligas de Nd-Fe-B apresentou um aumento em relação a este tratamento isotérmico e foi superior para a liga com maior teor de Nd, que é um comportamento distinto da maioria dos metais. Os fatores que podem ter levado a este comportamento de E podem ser: i) alívio de tensões residuais nas ligas de terras raras (OHKI et al. 1989); ii) precipitação do excesso de Nd da rede para a fase matriz  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ou dissolução do Nd na rede da fase matriz (VASILYEVA e BRECHARYA 1998); iii) anomalias no atrito interno apresentado pelos materiais ferromagnéticos próximos da  $T_C$  (BELOV et al. 1960) e iv) oxidação da liga de terra rara (EDGLEY et al 1997).

Provavelmente, o aumento do módulo de elasticidade nas ligas Nd-Fe-B em função da temperatura é prejudicial às propriedades magnéticas devido aos fatores acima citados, por exemplo, anomalias no atrito interno próximo da temperatura de Curie.

## 5 – CONCLUSÕES

### 5.1 – Ímãs HD

1.1 - A adição de 1,5 % at. de Dy e 1 % at. de Nb à liga NdFeB, na obtenção de ímãs sinterizados, mostrou-se bastante efetiva na melhoria da coercividade intrínseca e no fator de quadratura, em relação aos ímãs sem estes elementos, preparados com a liga Neomax.

1.2 - A liga na forma lamelar (“flakes”) apresentou algumas vantagens no processamento, como a diminuição do tempo de moagem, em relação à liga na forma de lingote, podendo desta forma, diminuir custos de produção.

1.3 - Outra vantagem obtida pela liga na forma lamelar foi evitar, a ocorrência de oxidação e a introdução de defeitos superficiais no pó HD, na etapa de moagem, melhorando desta forma, a coercividade intrínseca dos ímãs produzidos.

1.4 - O melhor produto de energia foi obtido pela liga na forma de lingote, de  $285 \text{ kJ/m}^3$  (35,8 MGOe), em relação à liga na forma lamelar, que foi de  $245 \text{ kJ/m}^3$  (30,8 MGOe), ambas com tempo de moagem de 24 horas.

1.5 - A liga na forma lamelar apresentou melhor coercividade intrínseca ( $iH_c$ ), obtendo um máximo de 1313 kA/m (16,5 kOe) para o tempo de moagem de 8 horas. Já, para as ligas na forma de lingote e a Neomax, foram obtidos valores de 1240 kA/m (15,6 kOe), com tempo de moagem de 12 horas e de 1052 kA/m (13,2 kOe), com 27 horas de moagem, respectivamente.

1.6 - A liga Neomax apresentou melhor remanência [ $B_r = 1251 \text{ mT}$  (12,51 kG)] e produto de energia [ $(BH)_{\text{max}} = 297 \text{ kJ/m}^3$  (37,3 MGOe)], para o tempo de moagem de 18 horas, valores superiores às ligas nas formas lamelar e lingote.

1.7 - Tempos de moagem prolongados foram prejudiciais às propriedades magnéticas devido ao crescimento anormal de grão, de 48 horas para a liga na forma lamelar e 60 horas para o lingote, nas condições de processamento utilizadas.

1.8 - A etapa de decrepitação por hidrogênio (HD), também mostrou ser bastante efetiva no processamento de ímãs sinterizados, diminuindo o tempo de moagem, obtendo propriedades magnéticas comparáveis aos ímãs sem HD.

1.9 - O sistema de processamento desenvolvido para preparação de pós HD, etapa de moagem e separação do pó para prensagem, mostrou ser bastante efetivo para a obtenção de ímãs sinterizados.

## 5.2 – Ímãs HDDR

2.1 - Adições de Nb e Dy às ligas Pr-Fe-Co-B mostraram ser eficientes na obtenção de ímãs HDDR, obtendo-se alta coercividade intrínseca, de 1020 kA/m (12,8 kOe) para a pressão inicial de H<sub>2</sub> de 0,19 MPa.

2.2 - A adição de Nb (0,1 % at.) melhora todas as propriedades magnéticas em relação à liga sem Nb.

2.3 - O aumento da pressão inicial de H<sub>2</sub> (acima de 0,1 MPa) na preparação de ímãs HDDR à base de Pr-Fe-Co-B-Nb mostrou ser prejudicial à remanência, passando de 900 mT (9 kG) para 750 mT (7,5 kG).

2.4 - Foram obtidas boas propriedades magnéticas para o ímã HDDR preparado com a liga Pr-Fe-Co-B-Nb, com pressão inicial de H<sub>2</sub> de 0,093 MPa, sendo: B<sub>r</sub> = 920 mT (9,2 kG); iH<sub>c</sub> = 613 kA/m (7,7 kOe); (BH)<sub>max</sub> = 106 kJ/m<sup>3</sup> (13,3 MGOe) e FQ = 0,43.

2.5 - A adição de Dy às ligas Pr-Fe-Co-B aumenta a coercividade intrínseca dos ímãs HDDR, desde que sejam produzidos com pressão inicial de hidrogênio superior a 0,1 MPa.

2.6 - Ímãs HDDR isotrópicos podem ser produzidos pela adição de Dy às ligas Pr-Fe-B-Co.

2.7 - A adição de Nb mostrou ser mais efetiva nas propriedades magnéticas dos ímãs HDDR de Pr-Dy-Fe-Co-B que a adição do Zr, nas condições de processamento, após tratamento térmico da liga, com alinhamento do pó HDDR e pressão inicial de H<sub>2</sub> de 0,22 MPa.

2.8 - A pressão inicial de H<sub>2</sub> e a quantidade em massa de amostra utilizadas na reação mostraram ser de grande importância para a preparação de pós HDDR.

2.9 - O tratamento térmico realizado, de 20 horas a 1100 °C, mostrou ser eficiente na eliminação do ferro livre nas ligas à base de Pr-Fe-Co-B.

2.10 - O sistema de processamento desenvolvido para preparação de pós HDDR, retorta para hidrogenação, sistema de vácuo e forno, mostrou ser bastante eficiente para a obtenção de ímãs HDDR.

### **5.3 – Módulo de Elasticidade**

3.1 - O módulo de elasticidade (E) aumentou, à temperatura ambiente, após a realização de experimentos a temperaturas na faixa de 250 a 400 °C para as ligas à base de Nd-Fe-B. Esta variação foi mais importante para a liga Neomax quando comparado com a liga estequiométrica.

## **6 – PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS**

Estudar a influência do teor de hidrogênio nos ímãs permanentes preparados por HD.

Estudar a melhor relação entre tempo de moagem x temperatura de sinterização nos ímãs HD.

Nos ímãs HDDR, estudar o efeito da temperatura de recombinação nas propriedades magnéticas, variando a pressão inicial de hidrogênio.

Estudar a influência da velocidade de resfriamento nas propriedades magnéticas dos ímãs HDDR.

Continuar o estudo da variação do módulo de elasticidade nas ligas Nd-Fe-B com disprósio e nióbio (que já está em andamento) e para as ligas Pr-Fe-B, utilizadas neste trabalho.

## 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMED, F.M.; ATAIE, A.; HARRIS, I.R.. HDDR behaviour of Nb-containing Nd-Fe-B near-stoichiometric alloys. *J. Alloys and Compounds*, v. 237, p. 93-100,1996(A).
- AHMED, F.M.; ATAIE, A.; WILLIAMS, A.J.; HARRIS, I.R.. Effect of niobium on the HDDR behaviour of near-stoichiometric Nd-Fe-B alloys. *J. Alloys and Compounds*, v. 157/158, p. 59-60,1996(B).
- AHMED, F.M.; EDGLEY, D.S.; HARRIS, I.R.. Effect of the initial microstructure on the HDDR behaviour of the Nd-Fe-Nb-B stoichiometric alloys. In: 13<sup>th</sup> INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, September 11-14, Birmingham, UK, 1994. *Proceedings...* Birmingham: C. A. F. MANWARING, 1994(A), p. 463-472.
- AHMED, F.M.; EDGLEY, D.S.; HARRIS, I.R.. Effect of niobium addition on the Nd-Fe-B alloy and magnet. *J. Alloys and Compounds*, v. 209, p. 363-368,1994(B).
- ALLIBERT, C.H. Effect of Nb and Zr on the phases present in Nd-Fe-B alloys for permanent magnets. *J. Less-Common Metals*, v. 152, p. L1-L4, 1989.
- BELOV, K.P.; KATAYEV, G.I.; LEVITIN, R.Z. Internal friction anomalies in ferromagnets and antiferromagnets near the Curie point. *J. Appl. Phys.*, S. v. 31, n. 5, p. 153S-156S, 1960.
- BOLLERO, A.; GUTFLEISCH, O.; KUBIS, M.; MÜLLER, K. -H.; SCHULTZ, L. Hydrogen disproportionation by reactive milling and recombination of Nd<sub>2</sub>(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>14</sub>B alloys. *Acta Mater.*, v. 48, p. 4929-4934, 2000.
- BOOK, D. and HARRIS, I. R. The disproportionation of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B under hydrogen in Nd-Fe-B alloys. *IEEE Trans. Mag.*, v. 28, n. 5, p.2145-2147, 1992.

BUSCHOW, K.H.J.; DE MOOIJ, D.B.; DAAMS, J.L.C.; VAN NOORT, H.M. Phase relationships, magnetic and crystallographic properties of Nd-Fe-B alloys. *J. Less-Common Metals*, v. 115, p. 357-366, 1986.

CADOGAN, J.M.; COEY, J.M.D. Hydrogen absorption and desorption in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. *Appl. Phys. Lett.*, v. 48, no. 6, p. 442-444, 1986.

CHRISTODOULOU, C.N.; SCHLUP, J.; HADJIPANAYIS, G.C. Oxidation of Fe-R-B powders during preparation of permanent magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 61, n. 8, p. 3760-3762, 1987.

CLARKE, J. C.; AHMED, F. M.; HARRIS, I. R. Studies of the HDDR reaction in stoichiometric Nd-Fe-B alloys with and without Nb additions. In: 14<sup>th</sup> INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, September 1-4, 1996, São Paulo, Brazil. *Proceedings...* São Paulo: F.P. MISSEL, 1996, p. 482-491.

COEY, J.M.D.; O'DONNELL, K. New bonded magnet materials. *J. Appl. Phys.*, v. 81, n. 88, p. 4810-4815, 1997.

CROT, J.J. Current status and future outlook for bonded neodymium permanent magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 81, n. 88, p. 4804-4809, 1997.

CROAT, J. J.; HERBST, J. F.; LEE, R. W. AND PINKERTON, F. E. Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: A new class of high-performance permanent magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 55, n. 6, p. 2078-2082, 1984.

EDGLEY, D.S.; LE BRETON, J.M.; STEYAERT, S.; AHMED, F.M.; HARRIS, I.R.; TEILLET, J. Characterization of high temperature oxidation of Nd-Fe-B magnets. *J. Mag. Mag. Mat.*, v. 173, p. 29-42, 1997.

ENDO, M.; SHINDO, M. Material design and fabrication of high energy Nd-Fe-B sintered magnets. In: 13<sup>th</sup> INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, September 11-14, Birmingham, UK, 1994. *Proceedings...* Birmingham: C. A. F. MANWARING, 1994, p. 397-404.

FARIA, R.N.; ABELL, J.S.; HARRIS, I.R. High coercivity sintered Pr-Fe-B-Cu magnets using the hydrogen decrepitation process. *J. Alloys and Compounds*, v.177, p. 311-320, 1991.

FARIA, R.N.; ABELL, J.S.; HARRIS, I.R. The effect of ingot heat treatment on the magnetic properties of Pr-Fe-B-Cu hydrogen decrepitation sintered magnets. *J. Alloys and Compounds*, v.185, p. 81-88, 1992.

FARIA, R.N.; BROWN, D.N.; HARRIS, I.R. The influence of alloying additions and process parameters on the magnetic properties of PrFeB-based bonded magnets. *J. Alloys and Compounds*, v.296, p. 219-222, 2000-A.

FARIA, R.N.; DAVIES, B.E.; BROWN, D.N.; HARRIS, I.R. Microstructural and magnetic studies of cast and annealed Nd and PrFeCoBZr alloys and HDDR materials. *J. Alloys and Compounds*, v.296, p. 223-228, 2000-B.

FARIA, R.N.; WILLIAMS, A.J.; HARRIS, I.R. High anisotropy in Pr-Fe-Co-B-Zr HDDR powders. *J. Alloys and Compounds*, v.287, p. L10-L12, 1999(A).

FARIA, R.N.; WILLIAMS, A.J.; HARRIS, I.R. Permeameter measurements of anisotropic PrFeCoBZr hydrogenation disproportionation desorption and recombination (HDDR) magnets. *J. Mag. Mag. Mat.*, v.202, p. 349-353, 1999(B).

FIDLER, F. Analytical microscope studies of sintered Nd-Fe-B magnets. *IEEE Trans. Mag.*, v. 21, n. 5, p.1955-1957, 1985.

FREEMAN, R.J.; SWAIN, H.; HARRIS, I.R. The effect of aging at 500 °C on Nb-containing Nd-Fe-B magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 70, no. 10, p. 6606-6608, 1991.

FRUCHART, D.; BACMANN, M.; DE RANGO, P.; ISNARD, O.; LIESERT, S.; MIRAGLIA, S.; OBBADE, S.; SOUBEYROUX, J.-L.; TOMEY, E.; WOLFERS, P. Hydrogen in hard magnetic materials. *J. Alloys and Compounds*, v. 253-254, p. 121-127, 1997.

FUKUNO, A.; HIROSE, K.; YONEYAMA, T. Coercivity mechanism of sintered NdFeB magnets having high coercivities. *J. Appl. Phys.*, v. 67, no. 9, p. 4750-4752, 1990.

GAO, J-R.; SONG, X-P.; WANG, X-T. Effects of reduced hydrogen pressure on magnetic properties of HDDR-treated NdFeGaB alloy powders. *J. Alloys and Compounds*, v.267, p. 270-273, 1998.

GAUDER, D.R.; FRONING, M.H.; WHITE, R.J. RAY, A.E. Elevated temperature study of Nd-Fe-B-based magnets with cobalt and dysprosium additions. *J. Appl. Phys.*, v. 63, no. 8, p. 3522-3524, 1988.

GIVORD, D.; LI, H.S.; MOREAU, J.M. Magnetic properties and crystal structure of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. *Sol. St. Comm.*, v. 50, no. 6, p. 497-499, 1984.

GONG,W.; LI, Q.; YIN, L. Temperature feature of NdDyFeB magnets with ultrahigh coercivity. *J. Appl. Phys.*, v. 69, no. 8, p. 5512-5514, 1991.

GUTFLEISCH, O.; MATZINGER, M. FIDLER, J.; HARRIS, I.R. Characterisation of solid-HDDR processed Nd<sub>16</sub>Fe<sub>76</sub>B<sub>8</sub> alloys by means of electron microscopy. *J. Mag. Mag. Mat.*, v. 147, p. 320-330, 1995.

GUTFLEISCH, O.; SHORT, C.;VERDIER, M.; HARRIS, I.R. The effect of hydrogen pressure on the kinetics of the HDDR-process of bulk Nd-Fe-B-type alloys. *IEEE Trans. Mag.*, v. 30, n. 2, p.642-644, 1994.

HADJIPANAYIS, G.C.; HAZELTON, R.C.; LAWLESS, K.R. Cobalt-free permanent magnet materials based on iron-rare-earth alloys. *J. Appl. Phys.*, v. 55, no. 6, p. 2073-2077, 1984.

HARRIS, I. R. The potential of hydrogen in permanent magnet production. *J. Less-Common Metals*, v. 131, p. 245-262, 1987.

HARRIS, I.R.; McGUINNESS, P.J.; JONES, D.G.R.; ABELL, J.S. Nd-Fe-B permanent magnets: Hydrogen absorption/desorption studies (HADS) on  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  and  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . *Phys. Scripta*, v. T19, p. 435-440, 1987.

HARRIS, I.R.; NOBLE, C.; BAILEY, T. The hydrogen decrepitation of an  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  magnetic alloy. *J. Less-Common Metals*, v. 106, p. L1-L4, 1985.

HENIG, E.T.; SCHNEIDER, G.; STADELMAIER, H.H. Metastable solidification of Fe-rich iron-neodymium-boron alloys. *Z. Metallkde*, v. 78, p. 818-820, 1987.

HERBST, J.F.; CROAT, J.J.; PINKERTON, F.E.; YELON, W.B. Relationship between crystal structure and magnetic properties in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . *Phys. Review B*, v. 29, no. 7, p.4176-4178, 1984.

HERBST, J.F.; CROAT, J.J.; YELON, W.B. Structural and magnetic properties of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . *J. Appl. Phys.*, v. 57, no. 1, p. 4086-4090, 1985.

HERBST, J.F.; CROAT, J.J. Neodymium-iron-boron permanent magnets. *J. Mag. Mag. Mat.*, v. 100, p. 57-78, 1991.

HIROSAWA, S. On the dependence of intrinsic coercivity on grain size in the nucleation-controlled rare earth-iron-boron sintered magnets. *IEEE Trans. Mag.*, v. 25, n. 5, p.3437-3439, 1989.

HIROSAWA, S.; MATSUURA, Y.; YAMAMOTO, H.; FUJIMURA, S.; SAGAWA, M.; YAMAUCHI, H. Magnetization and magnetic anisotropy of  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  measured on single crystals. *J. Appl.Phys.*, v. 59, no. 3, p. 873-879, 1986.

HIROSAWA, S.; UEHARA, M.; MINO, S.; ISHIGAKI, N.; TOMIDA, T. New aspects of Nd-Fe-B based hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination powders and anisotropic bonded magnets made from them: Microstructure and magnetic properties. *J. Appl.Phys.*, v. 81, no. 8, p. 4821-4826, 1997.

HONGZU, X.; GIN, Z.; MEIJUAN, Y.; BINGLIN, G. Nd-Fe-B with low temperature coefficient. In: 9<sup>th</sup> INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, August 31 – September 2, 1987, Bad Soden, FRG. *Proceedings...*, Bad Soden: C. HERGET, 1987, p.569-573.

HU, J.; WANG, Y.; LI, X.; YIN, L.; FENG, M.; DAI, D.; WANG, T.; ZHAO, J.G.; WANG, Z. The effects of additions of Nb, Mo, and Ga on the magnetic properties of Nd-Fe-B alloys. *J. Phys.*, C8, v. 49, no. 12, p. 601-602, 1988.

ISHIKAWA, T.; HAMADA, Y.; OHMORI, K. Domain wall pinning by fine precipitates. *IEEE Trans. Mag.*, v. 25, n. 5, p.3434-3436, 1989.

ISNARD, O.; YELON, W.B.; MIRAGLIA, S.; FRUCHART, D. Neutron-diffraction study of the insertion scheme of hydrogen in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. *J. Appl. Phys.*, v. 78, n. 3, p. 1892-1898, 1995.

JILES, D. *Introduction to magnetism and magnetic materials*. New York, N. Y.: Chapman and Hall, 1989.

JINFANG, LIU; HELIE, LUO; JIANG, WAN. Magnetic properties and electron microscopy analysis of Nb-containing (NdDy)FeB sintered magnets. *J. Mag. Mag. Mater.*, v. 103, p. 65-72, 1992.

JURCZYK, M.; CHISTJAKOV, O.D. Crystallographic and magnetic properties of R<sub>2</sub>(Fe,Co,Nb)<sub>14</sub>B-based systems (R = Pr, Pr-Dy). *J. Mag. Mag. Mater.*, v. 78, p. 279-282, 1989.

KIANVASH, A.; HARRIS, I.R. The production of a Nd<sub>16</sub>Fe<sub>76</sub>B<sub>8</sub> sintered magnet by the hydrogen decrepitation/hydrogen vibration milling route. *J. Alloys and Compounds*, v. 282, p.213-219, 1999.

KIM, A.S. High coercivity Nd-Fe-B magnets with lower dysprosium content. *J. Appl. Phys.*, v. 63, n. 8, p. 3519-3521, 1988.

KIM, A.S.; CAMP, F.E. High performance NdFeB magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 79, n. 8, p. 5035-5039, 1996.

KIM, A.S.; CAMP, F.E. Microstructure of Zr containing NdFeB. *IEEE Trans. Mag.*, v. 33, n. 5, p.3823-3825, 1997.

KIM, Y.B.; JEUNG, W.Y. Hydrogen absorption and desorption behavior in Pr-Fe-B type alloys. *J. Appl. Phys.*, v. 83, n. 11, p. 6405-6407, 1998.

KIM, Y.B.; JEUNG, W.Y. The effects of additive elements and hydrogen pressure on the behaviour of hydrogen in Nd-Fe-B type alloys. *IEEE Trans. Mag.*, v. 33, n. 5, p.3829-3831, 1997.

LEGRAND, B.A.; PERRIER DE LA BATHIE, R.; TOURNIER, R. Oriented  $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{17}$  permanent magnets produced by solidification in a magnetic field. *J. Appl. Phys.*, v. 83, no. 9, p. 4843-4847, 1998.

LEMARCHAND, D.; VIAL, F.; HAUET, A.; LABULLE, B.; VIGIER, P. Microstructural study of as-cast Nd-Fe-B alloys. *IEEE Trans. Mag.*, v. 26, n. 1, p.253-256, 1990.

LIU, N.C.; KIM, A.S. Abnormal grain growth in sintered Nd-Fe-B magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 67, n. 9, p. 4629-4631, 1990.

LUO, Y.; ZANG, N. Origin of texture formation induced by hot pressing in Nd-Fe-B magnets. In: 10<sup>th</sup> INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, May 16-19, 1989, Kyoto, Japan. *Proceedings...* Kyoto, Japan: THE SOCIETY OF NON-TRADITIONAL TECHNOLOGY, 1989, part II, p. 275-282.

MA, B.-M.; NARASIMHAN, K.S.V.L. NdFeB magnets with higher Curie temperature. *IEEE Trans. Mag.*, v. MAG-22, n. 5, p.916-918, 1986.

MAGALAS, L.B.; DUFRESNE, J.F.; MOSER, P. The Snoek – Köster relaxation in iron. *J. Physique*, C5, no. 10, v. 42, p.127-132, 1981.

MANWARING, C.A.F.; KEEGAN, G.; NAGEL, H.; KRÖNERT, W.; VINCENT, J.H.; SANGAHA, S.P.S.; HARRIS, I.R. Critical factors in the bulk processing of isotropic Nd-Fe-B HDDR powder. In: 13<sup>th</sup> INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, September 11-14, Birmingham, UK, 1994. *Proceedings*... Birmingham: C. A. F. MANWARING, 1994, p. 553-561.

MATSUURA, Y.; HIROSAWA, S.; YAMAMOTO, H.; FUJIMURA, S.; SAGAWA, M.; OSAMURA, K. Phase diagram of the Nd-Fe-B ternary system. *Jap. J. Appl. Phys.*, v. 24, no. 8, p. L635-L637, 1985.

McGUINNESS, P.J. The Study of NdFeB hydrides and their application to the production of permanent magnets. Birmingham, 1989, PhD Thesis, University of Birmingham, UK, p. 159-160.

McGUINNESS, P. J.; DEVLIN, E.; HARRIS I. R.; ROZENDAAL, E.; ORMEROD, J. A study of Nd-Fe-B magnets produced using a combination of hydrogen decrepitation and jet milling. *J. Mat. Science*, v. 24, p. 2541-2548, 1989.

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

McGUINNESS, P. J.; HARRIS I. R.; SCHOLZ, U.D.; NAGEL, H. Hydrogen absorption and desorption in NdFeB alloys. *Z. Physik. Chemie N. F.*, v. 163, p. 687-692, 1989.

McGUINNESS, P.J.; SHORT, C.L.; HARRIS, I. R. Anisotropic HDDR epoxy bonded magnets from NdFeBZr. *IEEE Trans. Mag.*, v. 28, no. 5, p. 2160-2162, 1992.

McGUINNESS, P.J.; WILLIAMS, A.J.; HARRIS, I. R. Sintering behaviour of NdFeB magnets. *IEEE Trans. Mag.*, v. 25, no. 5, p. 3773-3775, 1989.

McGUINNESS, P. J.; ZHANG, X.J.; FORSYTH, H.; HARRIS I. R. Disproportionation in Nd<sub>16</sub>Fe<sub>76</sub>B<sub>8</sub> - type hydrides. *J. Less-Common Metals*, v. 162, p. 379-387, 1990(A).

McGUINNESS, P.J.; ZHANG, X.J.; YIN, X.J.; HARRIS I.R. Hydrogenation, disproportionation and desorption (HDD): an effective processing route for Nd-Fe-B-type magnets. *J. Less-Common Metals*, v. 158, p. 359-365, 1990(B).

MEISNER, G.P.; PANCHANATHAN, V. Study of desorbed hydrogen-decrepitated anisotropic Nd-Fe-B powder using x-ray diffraction. *J. Appl. Phys.*, v. 76, n. 10, p. 6259-6261, 1994.

MIZOGUCHI, T.; SAKAI, I.; NIU, H.; INOMATA, K. Nd-Fe-B-Co-Al based permanent magnets with improved magnetic properties and temperature characteristics. *IEEE Trans. Mag.*, v. MAG-22, n° 5, p. 919-921, 1986.

NAKAMURA, H.; SUEFUJI, R.; BOOK, D.; SUGIMOTO, S.; OKADA, M.; HOMMA, M. Microstructural changes in Nd-Fe-B magnet alloys during HDDR phenomena In: 14<sup>th</sup> INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, September 1-4, 1996, São Paulo, Brazil. *Proceedings...* São Paulo: F.P. MISSEL, 1996, p. 246-254.

NAKAMURA, H.; SUEFUJI, R.; SUGIMOTO, S.; OKADA, M.; HOMMA, M. Effects of HDDR treatment conditions on magnetic properties of Nd-Fe-B anisotropic powders. *J. Appl. Phys.*, v. 76, n. 10, p. 6828-6830, 1994.

NAKAYAMA, R.; TAKESHITA, T.; ITAKURA, M.; KUWANO, N.; OKI, K. Magnetic properties and microstructures of the Nd-Fe-B magnet powder produced by hydrogen treatment. *J. Appl. Phys.*, v. 70, n. 7, p. 3770-3774, 1991.

NAKAYAMA, R.; TAKESHITA, T. Nd-Fe-B anisotropic magnet powders produced by the HDDR process. *J. Alloys and Compounds*, v. 193, p.259-261, 1993-A.

NAKAYAMA, R.; TAKESHITA, T. Magnetic properties and microstructures of the Nd-Fe-B system during the hydrogenation-decomposition-desorption-recombination process. *J. Appl. Phys.*, v. 74, n. 4, p. 2719-2724, 1993-B.

NAKAYAMA, R.; TAKESHITA, T.; ITAKURA, M.; KUWANO, N.; OKI, K. Microstructures and crystallographic orientation of crystalline grains in anisotropic Nd-Fe-Co-B-(Ga or Zr) magnet powders produced by the hydrogenation-decomposition-desorption-recombination process. *J. Appl. Phys.*, v. 76, n. 1, p. 412-417, 1994.

NARASIMHAN, K.S.V.L. Higher energy product rare earth-cobalt permanent magnets. In: 5<sup>th</sup> INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, June, Dayton, USA, 1981. *Proceedings...* Dayton: 1981, p. 629-655.

NOTHNAGEL, P.; MÜLLER, K.-H; ECKERT, D.; HANDSTEIN, A. The influence of particle size on the coercivity of sintered NdFeB magnets. *J. Mag. Mag. Mat.*, v. 101, p. 379-381, 1991.

OESTERREICHER, K.; OESTERREICHER, H. Structure and magnetic properties of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>BH<sub>2,7</sub>. *Phys. Stat. Sol.*, v. 85 (a), p. K61-K64, 1984.

OHKI, T.; YURI, T. MIYAGAWA, M.; TAKAHASHI, Y.; YOSHIDA, C.; KAMBE, S.; HIGASHI, M.; ITAYAMA, K. A new method of producing Pr-Fe-B base hard magnetic materials. . In: 10<sup>th</sup> INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, May 16-19, 1989, Kyoto, Japan. *Proceedings...* Kyoto, Japan: THE SOCIETY OF NON-TRADITIONAL TECHNOLOGY, 1989, p. 399-408.

ORMEROD, J. Processing and physical metallurgy of Nd-Fe-B and other RE permanent magnets. In: Nd-Fe PERMANENT MAGNETS: THEIR PRESENT AND FUTURE APPLICATIONS, October 25, 1984, Brussels. *Proceedings...* Brussels: ELSEVIER, 1985, p.69-92.

PAN, W.; CUI, L.Y.; WANG, P.; ZHOU, S.X. Magnetic properties of HDDR processed (Pr<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>)<sub>13</sub>Fe<sub>81</sub>B<sub>6</sub> powders. In: 14<sup>th</sup> INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, September 1-4, São Paulo, Br, 1996. *Proceedings...* São Paulo: F.P. MISSEL, V. VILLAS BOAS, H.R. RECHENBERG, F.J.G. LANDGRAF, 1996, p. 467-472.

PAN, W.; WU, J.M.; WANG, P.; CUI, L.Y.; GUAN, X.D. The stability of R-Fe-B powder and bonded magnet by HDDR process. In: 13<sup>th</sup> INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, September 11-14, Birmingham, UK, 1994. *Proceedings...* Birmingham: C. A. F. MANWARING, 1994, p. 591-596.

PARETI, L.; MOZE, O.; FRUCHART, D.; L'HERITIER, Ph.; YAOUANC, A. Effects of hydrogen absorption on the 3d and 4f anisotropies in RE<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (RE= Y, Nd, Ho, Tm). *J. Less-Common Met.*, v. 142, p. 187-194, 1988.

PARKER, S.F.H.; GRUNDY, P.J.; FIDLER, J. Electron microscope study of precipitation in a niobium-containing (Nd,Dy)-Fe-B sintered magnets. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 66, p. 74-78, 1987.

PINTO, L.C.M. *Quantikov – Um analisador microestrutural para o ambiente Windows*. São Paulo: 1996. Tese (Doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/USP/SP.

POLLARD, R.J.; OESTERREICHER, H. Novel recording media: Fe<sub>14</sub>R<sub>2</sub>B particles. *IEEE Trans. Mag.*, v. MAG-22, n° 5, p. 735-737, 1986.

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

RAGG, O. M.; NAGEL, H.; KEEGAN, G.; HARRIS, I. R. Recent developments in the study of HDDR materials. In: 14<sup>th</sup> INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, September 1-4, 1996, São Paulo, Brazil. *Proceedings...* São Paulo: F.P. MISSEL, 1996, p. 8-27.

RAMESH, R.; THOMAS, G.; MA, B.M. Magnetization reversal in nucleation controlled magnets. II. Effect of grain size and size distribution on intrinsic coercivity of Fe-Nd-B magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 64, n. 11, p. 6416-6423, 1988.

RODEWALD, W.; WALL, B. Structure and magnetic properties of sintered Nd-Fe-Nb-B magnets. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 80, p. 57-60, 1989.

RODEWALD, W.; WALL, B.; FERNENGEL, W. Grain growth kinetics in sintered Nd-Fe-B magnets. *IEEE Trans. Mag.*, v. 33, no. 5, p. 3841-3843, 1997.

RONGHUA, X.; QUAN, L. Measurement of Curie temperature for Nd-Fe-B permanent magnets at low magnetic field. In: 9<sup>th</sup> INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, August 31 – September 2, 1987, Bad Soden, FRG. *Proceedings...*, Bad Soden: C. HERGET, 1987, p. 645-649.

SAGAWA, M.; FUJIMURA, S.; TOGAWA, N.; YAMAMOTO, H. AND MATSUURA, Y. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe. *J. Appl. Phys.*, v. 55, n. 6, p. 2083-2087, 1984(A).

SAGAWA, M.; FUJIMURA, S.; YAMAMOTO, H.; MATSUURA, Y.; HIRAGA, K. Permanent magnet materials based on the rare earth-iron-boron tetragonal compounds. *IEEE Trans. Mag.*, v. MAG-20, no. 5, p. 1584-1589, 1984(B).

SAGAWA, M.; HIROSAWA, S.; YAMAMOTO, H.; FUJIMURA, S.; MATSUURA, Y. Nd-Fe-B permanent magnet materials. *Jap. J. Appl. Phys.*, v. 26, n. 6, p. 785-800, 1987.

SAGAWA, M.; TENAUD, P.; VIAL, F.; HIRAGA, K. High coercivity Nd-Fe-B sintered magnet containing vanadium with new microstructure. *IEEE Trans. Mag.*, v. 26, no. 5, p. 1957-1959, 1990.

SCHNEIDER, G.; HENIG, E.T.; PETZOW, G.; STADELMAIER, H.H. Phase relations in the system Fe-Nd-B. *Z. Metallkde*, v. 77, p. 755-761, 1986.

SCHREY, P. TEM studies of sintered Nd-Fe-B magnets. *IEEE Trans. Mag.*, v. MAG-22, no. 5, p. 913-915, 1986.

SCHOLZ, U.D.; KRÖNERT, W.E.; NAGEL, H. The influence of Nd-Fe-B alloy hydrogen absorption on permanent magnet production. . In: 9<sup>th</sup> INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, August 31 – September 2, Bad Soden, FRG, 1987. *Proceedings...* Deutsche Phys. Gesel.: 1987, p. 267-274.

SCHREY, P. On the precipitation of intermetallic phases in Nb-containing Nd-Fe-B magnets. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 73, p. 260-262, 1988.

SCOTT, D.W.; MA, B.M.; LIANG, Y.L.; BOUNDS, C.O. The effects of average grain size on the magnetic properties and corrosion resistance of NdFeB sintered magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 79, no. 8, p. 5501-5503, 1996(A).

SCOTT, D.W.; MA, B.M.; LIANG, Y.L.; BOUNDS, C.O. Microstructural control of NdFeB cast ingots for achieving 50 MGOe sintered magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 79, no. 8, p. 5501-5503, 1996(B).

SEEGER, M.; BAUER, J.; KRONMÜLLER, H.; BERNARDI, J.; FIDLER, J. Magnetic and microstructural properties of sintered FeNdB-based magnets with Ga and Nb additions. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 138, p. 294-300, 1994.

STADELMAIER, H.H.; ELMASRY, N.A.; LIU, N.C.; CHENG, S.F. The metallurgy of the iron-neodymium-boron permanent magnet system. *Mat. Letters*, v. 2, no. 5A, p. 411-415, 1984.

STRNAT, R.M.W. New solder-bonded rare earth-cobalt magnets with improved energy density and thermal stability. In: 5<sup>th</sup> INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, June, Dayton, USA, 1981. *Proceedings...* Dayton: 1981, p. 609-619.

SU, L.C.; WANG, K.L.; HSU, S.E. Preparation of high coercivity magnets based on Nd-Fe-B system. In: 9<sup>th</sup> INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, August 31 – September 2, 1987, Bad Soden, FRG. *Proceedings...*, Bad Soden: C.HERGET, 1987, p. 553-560.

SUGIMOTO, S.; NAKAMURA, H.; KATO, K.; BOOK, D.; KAGOTANI, T.; OKADA, M.; HOMMA, M. Effect of the disproportionation and recombination stages of the HDDR process on the inducement of anisotropy in Nd-Fe-B magnets. *J. Alloys and Compounds*, v. 293-295, p.862-867, 1999.

TAKESHITA, T. Some applications of hydrogenation-decomposition-desorption-recombination (HDDR) and hydrogen-decrepitation (HD) in metals processing. *J. Alloys and Compounds*, v.231, p. 51-59, 1995.

TAKESHITA, T.; MORIMOTO, K. Anisotropic Nd-Fe-B bonded magnets made from HDDR powders. *J. Appl. Phys.*, v. 79, n. 8, p.5040-5044, 1996.

TAKESHITA, T.; NAKAYAMA, R. Magnetic properties and microstructure of the NdFeB magnet powder produced by hydrogen treatment. In: 10<sup>th</sup> INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, May 16-19, 1989, Kyoto, Japan. *Proceedings...* Kyoto, Japan: THE SOCIETY OF NON-TRADITIONAL TECHNOLOGY, 1989, p. 551-557.

TENAUD, P.; VIAL, F.; SAGAWA, M. Improved corrosion and temperature behaviour of modified Nd-Fe-B magnets. *IEEE Trans. Mag.*, v. 26, n° 5, p. 1930-1932, 1990.

TOKUNAGA, M.; HARADA, H.; TROUT, S. R. Effect of Nb additions on the irreversible losses of Nd-Fe-N type magnets. *IEEE Trans. Mag.*, v. 23, n° 5, p. 2284-2286, 1987-B.

TOKUNAGA, M.; KOGURE, H.; ENDOH, M.; HARADA, H. Improvement of thermal stability of Nd-Dy-Fe-Co-B sintered magnets by additions of Al, Nb and Ga. *IEEE Trans. Mag.*, v. 23, n° 5, p. 2287-2289, 1987-A.

TOKUNAGA, M.; MEGURO, N.; ENDOH, M.; TANIGAWA, S.; HARADA, H. Some heat treatment experiments for Nd-Fe-B alloys. *IEEE Trans. Mag.*, v. MAG-21, n° 5, p. 1964-1966, 1985.

TOMIDA, T.; CHOI, P.; MAEHARA, Y.; UEHARA, M.; TOMIZAWA, H.; HIROSAWA, S. Origin of magnetic anisotropy formation in the HDDR-process of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -based alloys. *J. Alloys and Compounds*, v.242, p. 129-135, 1996.

TOMIDA, T.; SANO, N.; UEHARA, M. Orientational memory site in hydrogenation disproportionation desorption recombination process of anisotropic  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -based magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 81, no.11, p. 7170-7174, 1997.

UEHARA, M.; CHOI, P.; TOMIZAWA, H.; HIROSAWA, S.; TOMIDA, T.; MAEHARA, Y. Structural studies of some hydrogen-treated materials related to the HDDR-process of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -based alloys. *IEEE Trans. Mag.*, v.31, no. 6, p. 3632-3634, 1995.

UEHARA, M.; TOMIZAWA, H.; HIROSAWA, S.; TOMIDA, T.; MAEHARA, Y. Origin of anisotropy in the HDDR process of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -based alloys. *IEEE Trans. Mag.*, v.29, no. 6, p. 2770-2772, 1993.

VASILYEVA, E.; BRECHARYA, G. Relation between the magnetic properties of  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  magnets and homogeneity of the  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  phase. *Mat. Lett.*, v. 35, 1998, p. 10-17.

WEI, L.; LONG, J.; JIAN, Z.; JINGHAN, Z. Temperature characteristics of some types of Nd-Fe-B magnets. In 9<sup>th</sup> INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, August 31 – September 2, 1987, Bad Soden, FRG. *Proceedings...* Bad Soden: C. HERGET, 1987, p. 503-510.

WEIZHONG, T.; SHOUZENG, Z.; BING, H. Grain size dependence of coercivity of sintered Nd-Fe-B permanent magnets. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 94, p. 67-73, 1991.

WIESINGER, G.; HILSCHER, G.; GRÖSSINGER, R. Effect of hydrogen absorption on the magnetic properties of  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ . *J. Less Common Metals*, v. 131, p. 409-417, 1987.

XIAO, Y.; STRNAT, K. J.; MILDRUM, H. F.; RAY, A.E. Effect of minor alloying substituents (Nb, Ti, Zr) on the temperature dependence of the permanent magnet properties of sintered (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B. In: 9<sup>th</sup> INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, August 31 – September 2, 1987, Bad Soden, FRG. *Proceedings...*, Bad Soden: C. HERGET, 1987, p. 467-476.

YAMAMOTO, H.; HIROSAWA, S.; FUJIMURA, S.; TOKUHARA, K.; NAGATA, H.; SAGAWA, M. Metallographic study on Nd-Fe-Co-B sintered magnets. *IEEE Trans.Mag.*, v. MAG-23, n° 5, p. 2100-2102, 1987.

YAN, G.; WILLIAMS, A.J.; FARR, J.P.G.; HARRIS, I.R. The effect of density on the corrosion of NdFeB magnets. *J. Alloys and Compounds*, v.292, p. 266-274, 1999.

YANG, J.-P.; KIM, Y.P.; KIM, Y.G. A microstructural investigation of sintered Nd<sub>15-x</sub>Dy<sub>x</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> magnets. *J. Mat. Sc. Letters*, v. 12, p. 880-882, 1993.

ZHANG, X.J.; McGUINNESS, P. J.; HARRIS I. R. The production of high coercivity cast magnets using the HDD process. *J. Appl. Phys.*, v. 69, n. 8, p. 5838-5840, 1991.

ZHOU, G.F.; SUN, X.K.; CHUANG, Y.C.; GAO, L.; YU, Z.; XIAO, C.L.; LIU, W. Microstructure and coercivity in (Nd, Dy)-(Fe, Co)-B based sintered permanent magnets with minor Nb and Ga additions. *J. Phys.*, C8, suppl. no.12, v. 49, p. 573-574, 1988.

## 8 – TRABALHOS PUBLICADOS

- 1) FARIA, R.N.; TAKIISHI, H.; LIMA, L.F.C.P. Dynamic mechanical analysis of magnetic rare earth-iron-boron alloys. *J. Mag. Mag. Mat.*, v. 234, 2001, p. 43-46.
- 2) COSTA, I.; OLIVEIRA, M.C.L.; TAKIISHI, H.; SAIKI, M.; FARIA, R.N. Corrosion behaviour of commercial NdFeB magnets – The effect of magnetization. *Key Eng. Mat.*, v. 189-191, 2001, p. 340-345.
- 3) FARIA, R.N.; TAKIISHI, H.; LIMA, L.F.C.P.; COSTA, I. Praseodymium-based HD sintered magnets produced using a mixture of cast alloys. *J. Magn. Magn. Mat.*, 2001, aceito para publicação.
- 4) TAKIISHI, H.; SOARES, E.P.; LIMA, L.F.C.P.; FARIA, R.N. Magnetic properties of Nd-Dy-Fe-B-Nb sintered magnets produced using the hydrogen decrepitation process. *Mat. Sci. Forum*, v. 302-303, 1999, p. 309-313.
- 5) TAKIISHI, H.; LIMA, L.F.C.P.; FARIA, R.N.; HARRIS, I.R. Magnetic properties of sintered Pr-Fe-B-Cu HD magnets. In: 53º CONGRESSO ANNUAL D ABM, 13 a 17 setembro, Belo Horizonte, MG, 1998, *Anais...SP*, ABM, p. 1490-1496.
- 6) TAKIISHI, H.; SOARES, E.P.; LIMA, L.F.C.P.; FARIA, R.N. Efeito do processo de obtenção das ligas nas propriedades magnéticas dos ímãs de Nd-Dy-Fe-B-Nb produzidos via HD. In: 13º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Curitiba, PR, 1998, *Anais...*, CBECIMAT, p. 798-808.
- 7) LOBO, R.M.; ANDRADE, A.H.P.; TAKIISHI, H.; FERREIRA, N. Preliminary observations of second phase particles in Zircaloy-4. *Acta Microsc.*, v. 8, S. A, 1999, p. 197-198.

- 8) FARIA, R.N.; TAKIISHI, H.; LIMA, L.F.C.P.; COSTA, I. The effect of zirconium addition on the magnetic properties of Pr-Fe-B HD sintered magnets. *Mat. Sci. Forum*, 2001, submetido.
- 9) FARIA, R.N.; BARBOSA, L.P.; TAKIISHI, H.; COSTA, I.; LIMA, L.F.C.P. The effect of zirconium addition on the magnetic properties of Pr-Fe-B HD sintered magnets, *Mat. Sci. Forum*, 2001, submetido.
- 10) TAKIISHI, H.; LIMA, L.F.C.P.; FARIA, R.N. The effect of hydrogen pressure on the magnetic properties of Pr-Dy-Fe-Co-B HDDR magnets with Nb and Zr additions, *J. Magn. Magn. Mat.*, 2001, submetido.
- 11) FARIA, R.N.; TAKIISHI, H.; CASTRO, A.R.M.; LIMA, L.F.C.P.; COSTA, I. Chemical microanalysis of rare earth-transition metal-boron alloys and magnets using scanning electron microscopy. *J. Magn. Magn. Mat.*, 2001, submetido.
- 12) RUIZ, I.R.; TAKIISHI, H.; FARIA, R.N.; LIMA, L.F.C.P.; BRESSIANI, J.C. Dynamic mechanical analysis of  $\beta$ -SiAlON ceramic with rare earth addition, *Mat. Sci. Forum*, 2001, submetido.