



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES E MICROESTRUTURA DE ÍMÃS
PERMANENTES DE Pr-Fe-B-(Co,Nb) PREPARADOS PELO
PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO, DESPROPORÇÃO,
DESSORÇÃO E RECOMBINAÇÃO (HDDR)**

LUZINETE PEREIRA BARBOSA

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
2005**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

ESTUDO DAS PROPRIEDADES E MICROESTRUTURA DE ÍMÃS PERMANENTES DE Pr-Fe-B-(Co,Nb) PREPARADOS PELO PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO, DESPROPORÇÃO, DESSORÇÃO E RECOMBINAÇÃO (HDDR)

LUZINETE PEREIRA BARBOSA



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

2005

*Idade da razão é quando a
gente faz as maiores besteiras sem
ficar preocupado*

Millôr

*O pior dos problemas da gente é que
ninguém tem nada com isso.*

Mario Quintana

Acc.V Spot Magn Det WD 20 μ m
EFD KV 4.8 1000x BSE 10.1 63.1

Agradecimentos

Agradeço ao PhD. Rubens Nunes de Faria Jr. pela orientação, amizade, respeito pelo meu trabalho e, também, pelas minhas limitações, que bem sei não são poucas.

Ao Dr. Hidetoshi Takiishi pela co-orientação, pela amizade e carinho que me dispensou durante todo o trabalho.

Ao Dr. Luiz Filipe C.P de Lima pela amizade e pela correção deste trabalho.

Aos colegas de grupo Edson, Suelanny, Gabriela, Alexandre, Lia, Éliner e ao Dr. Jonhson pela amizade e companheirismo.

Ao PhD. Jesualdo Luiz Rossi pela amizade de tantos anos, e por ter me abrigado na hora em que mais necessitava de calma e tranquilidade para finalizar este trabalho.

Ao Nildemar e Celso pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

À minha amiga Dra Clarice Kunioshi pelo apoio e incentivo durante a execução deste trabalho.

Ao Dr. Daniel Rodrigues pelas análises realizadas nos laboratórios de Metalurgia do Pó (IPT).

À Dra Susy Janasi pela amizade e também pela inestimável ajuda na realização das análises de Tc (IPT).

Ao Dr. Paulo Wendhausen pela amizade e pelas análises realizadas nos laboratórios da Universidade Federal de Santa Catarina.

Ao meu marido pela paciência e companheirismo com que me acompanhou durante este período e, também, pela elaboração das figuras apresentadas neste trabalho.

Aos amigos Baby, Marilene, e Hamilta pela amizade e carinho com que me receberam quando me mudei para o Anexo 6.

Ao Dr. Francisco Ambrozio Filho pela amizade e, também, pelas discussões que me ajudaram a esclarecer muitas dúvidas no decorrer deste trabalho.

Ao meu querido amigo Gilberto Marcondes pelo carinho, amizade e, também, pelas análises de imagem.

Ao meu amigo Davilson, que fez com que a animação apresentada fosse mais animada do que o previsto.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, pela oportunidade de realizar este trabalho em seus laboratórios.

À FAPESP pelo suporte financeiro deste trabalho.

E a todos que, direta ou indiretamente colaboraram para que este trabalho chegasse a bom termo.

Românticos

Românticos são poucos

Românticos são loucos desvairados

Que querem ser o outro

Que pensam que o outro é o paraíso

Românticos são limpos

Românticos são lindos e furados

Que choram com baladas

Que amam sem vergonha e sem julgo

São tipos populares

Que vivem pelos bares

E mesmo certos vão pedir perdão

E passam a noite em claro

Conhecem o gosto raro

De amar sem medo de outro desilusão

Romântico é uma espécie em extinção

Românticos são loucos

Românticos são poucos

Como eu

ESTUDO DAS PROPRIEDADES E MICROESTRUTURA DE ÍMÃS PERMANENTES DE Pr-Fe-B-(Co,Nb) PREPARADOS PELO PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO, DESPROPORÇÃO, DESSORÇÃO E RECOMBINAÇÃO (HDDR)

Luzinete Pereira Barbosa

RESUMO

Neste trabalho, estudaram-se as propriedades magnéticas de ímãs moldados com resina, preparados com pós de ligas magnéticas do tipo PrFeB, usando o processo HDDR e, a mudança microestrutural das ligas utilizadas em função da variação na composição. As ligas foram obtidas por metalurgia convencional, na forma de lingotes. As composições químicas foram as seguintes: $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9-x}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_x$, $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_x\text{Nb}_{0,1}$ e $\text{Pr}_x\text{Fe}_{77,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$. O cobalto tem um efeito significativo sobre o comportamento magnético e na temperatura de Curie destas ligas. Para os ímãs HDDR produzidos com ligas variando o teor de cobalto, o melhor produto de energia e fator de quadratura, foi obtido para o ímã com 8 % at de cobalto, embora a melhor coercividade intrínseca tenha sido conseguida com 4 % at de cobalto. A adição de nióbio aumentou a coercividade indutiva mas não foi benéfica em termos de coercividade intrínseca. Altos teores de Nb (0,5 % at) mostraram ser prejudicial a todas as propriedades magnéticas dos ímãs produzidos. A redução do teor de boro para 4% at, mostrou ser prejudicial às propriedades magnéticas e, este fato, pode estar relacionado ao aparecimento da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$, pela diluição da fase matriz. Esta fase desaparece com o aumento do teor de boro para 6 % at. Altos teores de boro, mostraram uma queda acentuada na remanência dos ímãs e notou-se a presença da fase $\text{Pr}_{1-x}\text{Fe}_4\text{B}_4$ na liga homogeneizada, a partir de 7 % at de boro. Esta fase está presente na liga no estado bruto de fusão, para a liga com 8 % at de boro e se mantém após tratamento de homogeneização. As fases $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ e $\text{Pr}_{1-x}\text{Fe}_4\text{B}_4$ afetam consideravelmente as propriedades magnéticas dos ímãs, pela diluição da matriz e pela nucleação de domínios reversos. Para a variação no teor de praseodímio, o melhor resultado foi para o ímã com 13,5 % at de praseodímio, com remanência de 1020 mT na condição homogeneizada. Neste trabalho, observou-se que a composição mais adequada apresentando, em média, boas propriedades magnéticas foi a da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$.

**STUDY OF THE PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF Pr-Fe-B-(Co,Nb)
PERMANENT MAGNETS PREPARED BY THE HYDROGENATION,
DISPROPORTIONATION, DESORPTION AND RECOMBINATION (HDDR)
PROCESS**

Luzinete Pereira Barbosa

ABSTRACT

In this work, the magnetic properties of bonded magnets prepared using the HDDR process with powders of PrFeB-type magnetic alloys, and the microstructural variations on the alloys as a function of the composition have been studied. The alloys were obtained by conventional metallurgy cast ingots. The chemical compositions are given by the formulae: $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79.9-x}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}$, $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_x$, $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69.9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_x\text{Nb}_{0.1}$ and $\text{Pr}_x\text{Fe}_{77.9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}$. Cobalt had a significant effect upon the magnetic behaviour and in the Curie temperature of these alloys. For the HDDR magnets produced with alloys of various cobalt content, the best energy product was obtained for the magnet with 8 at% Co although the best intrinsic coercivity was achieved with 4 at% Co. The addition of niobium increased the inductive coercivity but was detrimental to the intrinsic coercivity. High Nb contents (0.5 at%) showed to be detrimental to all magnetic properties of the magnets produced. The reduction of the boron content to 4 at% showed to be detrimental to the magnetic properties and this could be related with the appearance of the $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ phase and with the dilution of the matrix phase. This phase disappears with the increase in boron content to 6 at%. High boron contents showed a substantial decrease in remanence with the presence of the $\text{Pr}_{1-e}\text{Fe}_4\text{B}_4$ phase in the homogenized alloy above 7 at% B. This phase is present in the as-cast alloy for the alloy with 8 at% B and remains after the homogenization treatment. The phases $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Pr}_{1-e}\text{Fe}_4\text{B}_4$ affected considerably the magnetic properties of the magnets by the dilution of the matrix phase and by the nucleation of reverse domains. For the variations in the praseodymium content, the best result was for the magnet with 13.5 at% Pr, with a remanence of 1020 mT in the homogenized condition. In this work, it has been observed that the optimum composition with overall good magnetic properties was the magnet prepared with the alloy $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}$.

*O tolo pensa que sempre está certo, mas
os sábios aceitam conselhos*

Provérbios 12:15

*Assim como os perfumes alegrem a
vida, a amizade sincera do amigo para
se viver.*

Provérbios 27:9

50µm

ÍNDICE

	página
AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
ÍNDICE DE TABELAS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
1. INTRODUÇÃO	1
1.2 Processo HDDR	4
1.3 Aplicações	7
2. OBJETIVO	8
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
3.1 Utilização de hidrogênio	9
3.2. Processamento de ligas à base de Terras Raras	16
3.3 Influência da pressão de hidrogênio	21
3.4 Efeitos da adição de elementos de liga na anisotropia	23
3.5 Ímãs PrFeB	35
3.6 Influência do cobalto sobre o parâmetro da rede cristalina.	40
3.7 Mecanismos de coercividade	43
4. MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1 - Processamento dos ímãs HDDR	49
4.2 – Caracterização microestrutural das ligas magnéticas e pó HDDR	51
4.3 – Medidas de temperatura de Curie	52
4.4 – Grau de alinhamento	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1 - Composição química das ligas magnéticas	54
5.2 - Efeito do teor de cobalto	56
5.2.1 – Caracterização microestrutural das ligas magnéticas variando-se o teor de cobalto	58
5.2.2 - Influência do cobalto na temperatura de Curie	69
5.2.3 – Influência do cobalto na absorção de hidrogênio, no processo HDDR	75

5.3 - Efeito do teor de nióbio	76
5.3.1 - Caracterização microestrutural das ligas magnéticas variando-se o teor de nióbio	80
5.3 2 – Influência do nióbio na absorção de hidrogênio	92
5.4 - Efeito do teor de boro	93
5.4.1 - Caracterização microestrutural das ligas magnéticas variando-se o teor de boro	96
5.4 2 – Influência do boro na absorção de hidrogênio	102
5.5 - Efeito do teor de praseodímio	105
5.5.1 - Caracterização microestrutural das ligas magnéticas variando-se o teor de praseodímio	108
5.5 2 – Influência do praseodímio na absorção de hidrogênio	119
6. CONCLUSÕES	121
7 TRABALHOS PUBLICADOS	123
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	124
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125

ÍNDICE DE TABELAS

	página
Tabela 1 – Desenvolvimento histórico do magnetismo.	3
Tabela 2 - Posições atômicas e número de átomos por posição; dados obtidos por difração de nêutrons para a liga $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.	10
Tabela 3 - Parâmetros de rede, propriedades magnéticas e temperatura de Curie de compostos $\text{TR}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.	11
Tabela 4 - Principais variáveis do processo HDDR.	20
Tabela 5 - Propriedades magnéticas de ímãs permanentes anisotrópicos produzidos com pós HDDR do tipo $\text{Nd}_{12,6}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{11,5}\text{B}_{6,0}\text{M}_x$.	29
Tabela 6 – Solubilidade do Nb na fase matriz.	31
Tabela 7 – Propriedades magnéticas de pós HDDR de ligas à base de Pr e da liga comercial MQA-T, à base de Nd (erro $\pm 2\%$).	37
Tabela 8 - Propriedades magnéticas e T_c para ligas variando o teor de cobalto.	42
Tabela 9 – Composição química das ligas magnéticas utilizadas como padrões.	54
Tabela 10 – Composição química das ligas magnéticas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9-x}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ como recebidas.	54
Tabela 11 – Composição química das ligas magnéticas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64-y}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_y$ como recebidas.	55
Tabela 12– Composição química das ligas magnéticas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9-z}\text{Co}_{16}\text{B}_z\text{Nb}_{0,1}$ como recebidas.	55
Tabela 13 – Composição química das ligas magnéticas $\text{Pr}_w\text{Fe}_{77,9+w}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ como recebidas.	55
Tabela 14 - Propriedades Magnéticas dos Ímãs HDDR.	58
Tabela 15 – Composição química determinada por EDX, das fases encontradas na liga magnética $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$. (não considerando o teor de boro).	66
Tabela 16 – Medidas de tamanho de grão das ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9-x}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ homogeneizadas.	69
Tabela 17 – Medidas de temperatura de Curie.	70
Tabela 18 – Propriedades Magnéticas dos Ímãs HDDR.	79
Tabela 19 - Composição química determinada por EDX, das fases encontradas na liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6$.	82

Tabela 20 – Composição química, determinada por EDX, das fases encontradas na liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,99}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,01}$.	86
Tabela 21 – Composição química, determinada por EDX, das fases encontradas na liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,95}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,05}$.	86
Tabela 22 – Composição química, determinada por EDX, das fases encontradas na liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,85}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,15}$.	87
Tabela 23 – Composição química determinada por EDX, das fases encontradas na liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,50}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,5}$.	89
Tabela 24 – Propriedades Magnéticas dos Ímãs HDDR com variação no teor de boro.	95
Tabela 25 – Composição química determinada por EDX, das fases encontradas na liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_4\text{Nb}_{0,1}$.	97
Tabela 26 – Composição química determinada por EDX, das fases encontradas na liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{62,9}\text{Co}_{16}\text{B}_7\text{Nb}_{0,1}$.	100
Tabela 27 - Composição química determinada por EDX, das fases encontradas na liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{61,9}\text{Co}_{16}\text{B}_8\text{Nb}_{0,1}$.	101
Tabela 28 - Propriedades magnéticas dos Ímãs HDDR, variando-se o teor de Pr, obtidos com ligas no estado bruto de fusão e após homogeneização.	107
Tabela 29 – Composição química determinada por EDX, das fases presentes na liga $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$.	109
Tabela 30 – Fração volumétrica das fases das ligas, variando o teor de Pr no estado bruto de fusão.	113
Tabela 31 – Fração volumétrica das fases das ligas, variando o teor de Pr após homogeneização.	113
Tabela 32 – Grau de alinhamento dos ímãs HDDR obtidos com as ligas no estado bruto de fusão.	114
Tabela 33 – Grau de alinhamento dos ímãs HDDR obtidos com as ligas homogeneizadas.	114

ÍNDICE DE FIGURAS

	página
Figura 1 - Colher de material magnético que aponta para o Sul utilizada para adivinhação na China antiga.	1
Figura 2 - Esquema da primeira bússola de navegação.	3
Figura 3 - Desenvolvimento de ímãs permanentes (evolução do BH_{max}) a partir de 1900.	4
Figura 4 - Representação esquemática do processo HDDR.	6
Figura 5 - Célula unitária da estrutura tetragonal $Nd_2Fe_{14}B$.	10
Figura 6 - Curva de comportamento de absorção e dessorção de hidrogênio para liga do tipo $Pr_{13}Fe_{bal}B_6$.	14
Figura 7 - Curvas isotérmicas da cinética de decomposição da liga $Nd_2Fe_{14}B$ induzida por hidrogênio.	15
Figura 8 - Modelo de formação de textura no sistema $Nd_2(Fe,M)_{14}B$ durante o processo HDDR. O centro é um modelo proposto de diagrama de fase do sistema temperatura-pressão de H_2. A área cinza representa o campo das fases $NdH_2 + (Fe,M)_2B + (Fe,M) + Nd_2(Fe,M)_{14}B + H_2$.	25
Figura 9 - Ilustração esquemática mostrando anisotropia do pó HDDR com tamanhos diferentes de partícula.	27
Figura 10 - Ilustração esquemática mostrando anisotropia do pó HDDR com tamanhos diferentes de partícula.	34
Figura 11 - Orientação hipotética da posição de memória: (esquerda) antes do processo (centro) estrutura desproporcionada com Fe_2B alinhado e (direita) grãos finos com textura após d-HDDR.	35
Figura 12 - Difratoograma de pós recombinados $Pr_{13,7}Fe_{63,5}Co_{16,7}B_6Zr_{0,1}$ com diferentes tempos de recombinação.	38
Figura 13 - Variação do parâmetro de rede para ligas do tipo $PrCo_{4-x}Fe_xB$ em função da composição.	40
Figura 14 - Variação do parâmetro de rede no sistema $Pr_2Fe_{14-x}Co_xB$.	41
Figura 15 - Variação da magnetização de saturação em função da composição no sistema $Pr_2Fe_{14-x}Co_xB$.	42
Figura 16 - Curvas de histerese segundo os dois mecanismos de coercividade: (a) nucleação e (b) ancoramento (pinning).	44
Figura 17 - Material na forma como recebido.	49
Figura 18 - Sistema para preparação de pós HDDR – (1) retorta e forno para tratamento HDDR, (2) sistema de vácuo mecânico e (3) cilindro de gás H_2.	50

Figura 19 - Esquema do ciclo de tratamento térmico para obtenção de pós via HDDR.	50
Figura 20 - Pó HDDR utilizado na preparação dos ímãs HDDR(< 74µm).	51
Figura 21 - Imagem utilizada e imagem da análise.	52
Figura 22 - Esquema do analisador termo-magnético.	53
Figura 23 - Remanência versus teor de cobalto para ímãs HDDR produzidos com ligas do tipo $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9-x}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$.	56
Figura 24 - Coercividade intrínseca versus teor de cobalto para os ímãs HDDR produzidos com ligas do tipo $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9-x}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$.	57
Figura 25 - Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ (a) bruto de fusão e (b) após homogeneização.	58
Figura 26 - Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (a) bruto de fusão e (b) homogeneizada.	60
Figura 27 - Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (a) bruto de fusão e (b) após homogeneização.	61
Figura 28 - Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{Co}_8\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (a) bruto de fusão e (b) após homogeneização.	62
Figura 29 - Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{Co}_{10}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (a) bruto de fusão e (b) após homogeneização.	63
Figura 30 - Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (a) bruto de fusão e (b) homogeneizada.	64
Figura 31 - Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (a) bruto de fusão e (b) homogeneizada.	65
Figura 32 - Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ após homogeneização.	67
Figura 33 - Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{Co}_8\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ após homogeneização.	67
Figura 34 - Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{Co}_{10}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ após homogeneização.	67
Figura 35 - Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ após homogeneização.	68
Figura 36 Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ após homogeneização.	68
Figura 37 - Temperatura de Curie versus teor de cobalto para ligas magnéticas do tipo $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9-x}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$.	71
Figura 38 - Curva termomagnética da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$.	72

Figura 39 - Curva termomagnética da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$.	72
Figura 40 - Curva termomagnética da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{Co}_8\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$.	73
Figura 41 - Curva termomagnética da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{Co}_{10}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$.	73
Figura 42 - Curva termomagnética da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$.	74
Figura 43 - Curva termomagnética da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$.	74
Figura 44 - Variação da pressão de H_2 no processo HDDR, para ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9-x}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ no estado bruto de fusão.	75
Figura 45 - Variação da pressão de H_2 no processo HDDR, para ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9-x}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ após homogeneização.	76
Figura 46 - Remanência versus teor de nióbio para ímãs HDDR produzidos com ligas do tipo $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_x$ no estado bruto de fusão e após homogeneização.	77
Figura 47 - Coercividade intrínseca versus teor de nióbio para ímãs HDDR produzidos com ligas do tipo $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_x$ no estado bruto de fusão e após homogeneização.	78
Figura 48 – $(\text{BH})_{\text{máx}}$ versus teor de Nb dos ímãs HDDR obtidos com as ligas do tipo $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_x$, no estado bruto de fusão e após homogeneização.	80
Figura 49 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6$, (a) no estado bruto de fusão, (b) após homogeneização e (c) bruto de fusão identificando a presença do boreto.	82
Figura 50 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, no estado bruto de e após homogeneização.	83
Figura 51 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,99}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,01}$ (a) no estado bruto de fusão e (b) após homogeneização.	84
Figura 52 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,95}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,05}$ (a) no estado bruto de fusão e (b) após homogeneização.	85
Figura 53 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,85}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,15}$ (a) no estado bruto de fusão e (b) após homogeneização.	87
Figura 54 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,5}$ (a) no estado bruto de fusão e (b) após homogeneização.	88
Figura 55 - Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ homogeneizada.	89
Figura 56 – Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ homogeneizada.	90
Figura 57 – Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6$ homogeneizada.	90
Figura 58 – Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,99}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,01}$ homogeneizada.	91
Figura 59 - Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,05}$ homogeneizada	91

Figura 60 - Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,85}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,15}$ homogeneizada	91
Figura 61 - Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,5}$ homogeneizada.	92
Figura 62 – Variação da pressão de H_2 no processo HDDR, para ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_x$ no estado bruto de fusão	92
Figura 63 – Variação da pressão de H_2 no processo HDDR, para ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_x$ após homogeneização	93
Figura 64 – Remanência versus teor de boro para ímãs HDDR produzidos com ligas do tipo $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_x\text{Nb}_{0,1}$ no estado bruto de fusão e após homogeneização.	94
Figura 65 – Coercividade intrínseca versus teor de boro para ímã HDDR produzidos com ligas do tipo $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_x\text{Nb}_{0,1}$ no estado bruto de fusão e após homogeneização.	95
Figura 66 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_4\text{Nb}_{0,1}$ (a) no estado bruto de fusão e (b) após homogeneização.	96
Figura 67 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64,9}\text{Co}_{16}\text{B}_5\text{Nb}_{0,1}$ (a) no estado bruto de fusão e (b) após homogeneização.	98
Figura 68 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{62,9}\text{Co}_{16}\text{B}_7\text{Nb}_{0,1}$ (a) no estado bruto de fusão e (b) após homogeneização.	99
Figura 69 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{61,9}\text{Co}_{16}\text{B}_8\text{Nb}_{0,1}$ (a) no estado bruto de fusão e (b) após homogeneização.	101
Figura 70 – Variação da pressão de H_2 e temperatura em função do tempo durante o processo HDDR, para ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_x\text{Nb}_{0,1}$ no estado bruto de fusão	102
Figura 71 – Variação da pressão de H_2 e temperatura em função do tempo durante o processo HDDR, para ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_x\text{Nb}_{0,1}$ no estado bruto de fusão	103
Figura 72 - Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_4\text{Nb}_{0,1}$ homogeneizada	103
Figura 73 - Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64,9}\text{Co}_{16}\text{B}_5\text{Nb}_{0,1}$ homogeneizada.	104
Figura 74 – Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{62,9}\text{Co}_{16}\text{B}_7\text{Nb}_{0,1}$ homogeneizada.	104
Figura 75 – Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{61,9}\text{Co}_{16}\text{B}_8\text{Nb}_{0,1}$ homogeneizada.	105
Figura 76 - Remanência versus teor de praseodímio para ímãs HDDR produzidos com ligas do tipo $\text{Pr}_x\text{Fe}_{77,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$.	106
Figura 77 - Coercividade intrínseca versus teor de praseodímio para ímãs HDDR produzidos com ligas do tipo $\text{Pr}_x\text{Fe}_{77,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$.	107

Figura 78 - Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (a) bruto de fusão e (b) homogeneizada.	108
Figura 79 - Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{12,5}\text{Fe}_{65,4}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (a) bruto de fusão e (b) homogeneizada.	110
Figura 80 - Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{13}\text{Fe}_{64,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (a) bruto de fusão e (b) homogeneizada	111
Figura 81 - Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{13,5}\text{Fe}_{64,4}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (a) bruto de fusão e (b) homogeneizada.	112
Figura 82 - Micrografia obtida por elétrons retro-espalhados (MEV) do pó HDDR obtido da liga $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ homogeneizada.	114
Figura 83 - Micrografia obtida por elétrons retro-espalhados (MEV) do pó HDDR obtido da liga $\text{Pr}_{12,5}\text{Fe}_{65,4}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ homogeneizada.	115
Figura 84 - Micrografia obtida por elétrons retro-espalhados (MEV) do pó HDDR obtido da liga $\text{Pr}_{13}\text{Fe}_{64,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ homogeneizada.	115
Figura 85 - Micrografia obtida por elétrons retro-espalhados (MEV) do pó HDDR obtido da liga $\text{Pr}_{13,5}\text{Fe}_{64,4}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ homogeneizada.	116
Figura 86 - Micrografia obtida por elétrons retro-espalhados (MEV) do pó HDDR obtido da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ homogeneizada.	116
Figura 87 - Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ homogeneizadas.	117
Figura 88 - Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{12,5}\text{Fe}_{65,4}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ homogeneizadas.	118
Figura 89 - Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{13}\text{Fe}_{64,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ homogeneizadas.	118
Figura 90 - Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{13,5}\text{Fe}_{64,4}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ homogeneizadas.	118
Figura 91 – Variação da pressão de H_2 no processo HDDR, para ligas $\text{Pr}_x\text{Fe}_{77,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ após homogeneização	119
Figura 92 – Variação da pressão de H_2 no processo HDDR, para ligas $\text{Pr}_x\text{Fe}_{77,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ após homogeneização	120

1 INTRODUÇÃO

1.1 - Desenvolvimento Histórico do Magnetismo

A história do magnetismo teve início com a descoberta de um mineral conhecido como magnetita (Fe_3O_4), o primeiro material magnético conhecido pelo homem. Sua propriedade de atrair e repelir partículas de ferro, era conhecida muitos séculos antes de Cristo^[1].

O minério foi descoberto em uma região da Ásia Menor conhecida como Magnésia (Turquia)^[1]. Foi chamado magnetita, provavelmente, por ser encontrado em abundância nesta região. O material processado a partir deste minério ficou conhecido como magneto ou ímã. A palavra “ímã” significa “pedra que ama”^[2]. O nome magnetismo foi dado à propriedade física da magnetita^[1].

O magnetismo é um dos mais antigos ramos da ciência estudado continuamente. As origens do magnetismo estão perdidas na antiguidade mas, na China, séculos antes da nossa era, uma pseudociência do magnetismo foi desenvolvida em um contexto de práticas secretas da geomancia e adivinhação. A Figura 1 mostra a colher que aponta para o Sul, uma das formas utilizadas na China para adivinhação^[3].

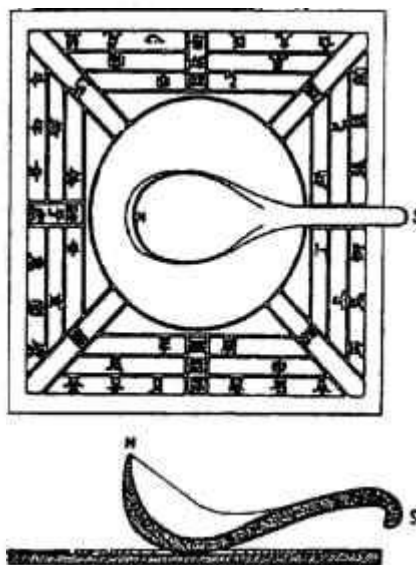


Figura 1 – Colher de material magnético que aponta para o Sul utilizada para adivinhação na China antiga^[3].

Posteriormente , mas em data não conhecida, observou-se que uma peça produzida com magnetita se adequadamente sustentada, se movimentaria sobre a água até apontar aproximadamente o norte e o sul. Assim nascia a bússola de navegação, (Figura 2) a primeira aplicação tecnologia de um material magnético^[1,3].

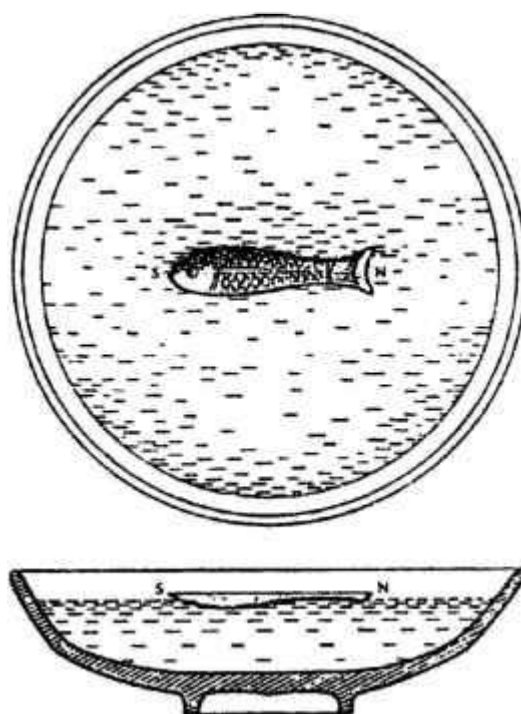


Figura 2 – Esquema da primeira bússola de navegação^[1,3].

Como em várias outras áreas da física o magnetismo teve um grande avanço na época da segunda guerra mundial. As pesquisas de guerra também mostraram que alguns elementos de terras raras eram magnéticos, abrindo assim a possibilidade de uma grande ampliação no universo dos materiais magnéticos^[4].

A Tabela 1 mostra alguns dos passos importantes da história do desenvolvimento do magnetismo.

Tabela 1 – Desenvolvimento histórico do magnetismo.

Thales de Mileto (600 a.C)	Acreditava que a magnetita tinha vida própria ^[4,5]
Platão (427-347 a.C)	Conhecia o poder de atração do ferro magnetizado ^[4,5,6,7]
Aristóteles (384-322 a.C) Lucrecio (98-55 a.C)	Mostram seu conhecimento de magnetismo no poema “ <i>De Natura Rerum</i> ” ^[4,5,6,7]
Alexandre Neckma (1157-1217)	Primeira referência sobre a Bússola . Primeira aplicação tecnológica de material magnético (Fig. 2). Alguns historiadores afirmam que seu surgimento foi na China entre 2637 a.C e 1100 d.C. ^[3]
Petrus Peregrinus Pierre Perlim Maricourt (1240-?)	Primeira tentativa experimental do entendimento do magnetismo. “ <i>Epistola ad Sygrum de Foucaucourt Militem de Magnete</i> ” (1269) ^[4,5,6]
William Gilbert de Colchester (1544-1603)	Primeiro estudo científico sobre magnetismo. “ <i>De Magnete Magneticisque Corporibus et de Magno Magnete Tellure Physiologia Nova</i> ” (1600) ^[1,2,3,4,5,6,7]
Galileu Galilei (1564-1642)	Novo conceito do que é científico. “ <i>Diálogo dos Grandes Sistemas</i> ” (1632) e “ <i>Diálogos das Novas Ciências</i> ” (1638) ^[7]
Charles Augustin de Coulomb (1736-1806)	Forças magnéticas de atração e repulsão. Lei de Coulomb (1784) ^[1,8,9]
Luigi Galvani (1737-1790)	Arco metálico entre dois metais diferentes produzia energia elétrica ^[10]
Alessandro Volta (1745-1827)	Primeira pilha elétrica . Pilha voltaica ou pilha galvânica (1790) ^[10]
Hans Christian Oersted (1777-1851)	Corrente elétrica passando por um fio também produzia efeitos magnéticos, mudando a orientação de uma bússola ^[1,4,5,7,8,9]
André Marie Ampère (1775-1836)	Relaciona campo magnético gerado, com intensidade de corrente em um fio ^[4,7,8]
Joseph Henry (1797-1878) Michel Faraday (1791-1867)	Trabalhos independentes. Indução eletromagnética (1830) ^[8]
Johan Karl Friedrich Gauss (1777-1855)	Teoria magnetostática ^[3,4,7,8]
James Clerk Maxwell (1831-1879)	Formulou a relação entre eletricidade e magnetismo “ <i>Treatise on Electricity and Magnetism</i> ” (1873) ^[3,4,7,8]
Pierre Curie (1859-1906)	Temperatura de Curie . Final do século XIX ^[4]
Paul Langevin (1872-1946)	Teoria do Diamagnetismo ^[4]
Pierre Weiss (1865-1940)	Primeira teoria moderna sobre ímãs permanentes. Domínios magnéticos ^[1,3,4,7]
Niels Henrik David Bohr (1885-1962)	Teoria Quântica (1913) ^[3,5,9]
Erwin Schrodinger (1887-1961) Werner Heisenberg (1901-1962)	Descreveram matematicamente o comportamento de onda para o elétron de um átomo de hidrogênio ^[9,11]
Fabricação efetiva de materiais magnéticos	Aços magnéticos . (Aço cromo-cobalto 1921) ^[8]
Década de 30	Alnico, Cunife e Alnico V de grão orientado
Philips Co. produz 1º ímã não metálico (1950)	Ferrites que utilizam compostos como Estrôncio e Bário, com óxido de ferro ^[4]
Década de 70 →	São colocados no mercado ímãs da família das terras raras , produzidos inicialmente com Samário ou Neodímio ^[8]
1989 →	Início do desenvolvimento de ímãs HDDR ^[12]

Ímãs com terras raras possibilitaram a fabricação de ímãs com tamanhos menores mas com maior produto de energia ^[8]. A Figura 3 mostra o desenvolvimento dos ímãs permanentes a partir de 1900, em relação ao aumento do produto de energia dos ímãs.

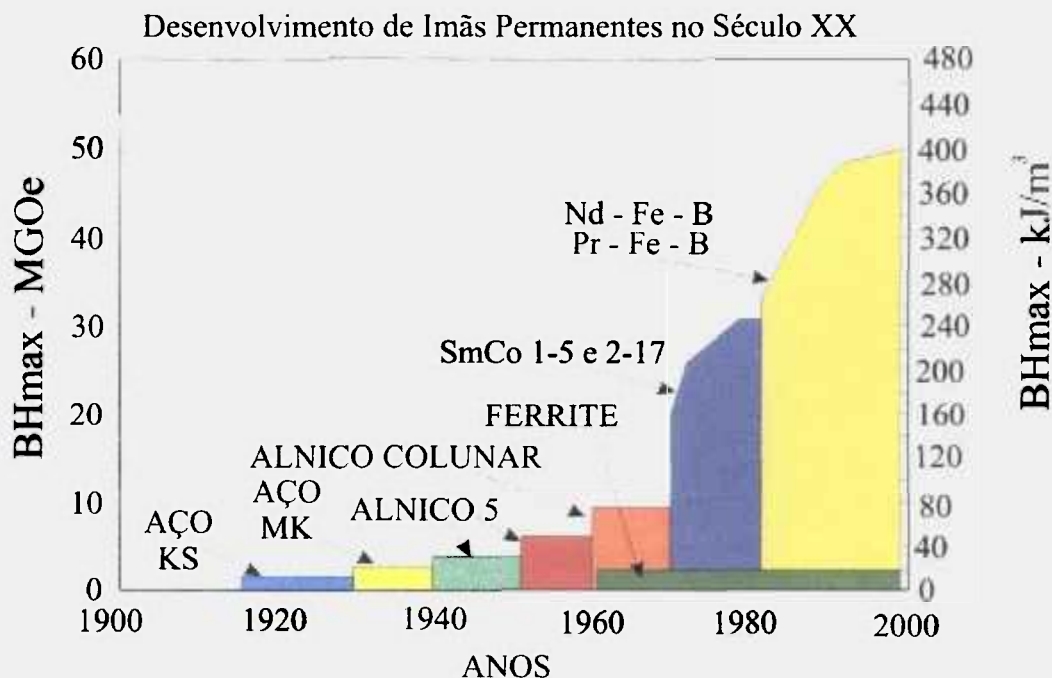


Figura 3 – Desenvolvimento de ímãs permanentes (evolução do BH_{max}) a partir de 1900^[8].

1.2 - Processo HDDR

Ímãs modernos com alto desempenho são baseados em terras raras (TR) e metais de transição, que se combinam com boro formando uma mistura de compostos intermetálicos compostos intermetálicos do tipo $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ e $Pr_{16}Fe_{76}B_8$. Ligas com estas composições têm sido amplamente estudadas em termos de microestrutura e propriedades magnéticas^[13].

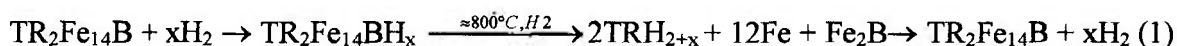
Ímãs do tipo NdFeB sinterizados são caracterizados por suas excelentes propriedades magnéticas.

O Praseodímio é similar ao Neodímio em seu estado elementar e em compostos do tipo TRFeB. Ambos têm estrutura tetragonal e temperaturas de Curie 586 K (NdFeB) e 569 K (PrFeB). A magnetização de saturação (M_s) (da fase ϕ $TR_2Fe_{14}B$) para ambas as ligas é de 1,56 T para o Pr e de 1,60 T para o Nd^[14].

Em 1989, o tratamento de hidrogenação e desidrogenação da liga magnética NdFeB foi avaliado por Takeshita e Nakayama^[12]. O tratamento consistia em aquecimento da liga a temperaturas entre 750 e 900 °C por 1 a 3 horas, sob atmosfera de hidrogênio^[12,15]. Este processo foi, subseqüentemente, denominado hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (HDDR), que é baseado na transformação de fase de uma liga intermetálica, induzida pelo hidrogênio^[16].

A temperaturas na faixa de 600 a 900 °C, sob atmosfera de hidrogênio, os compostos TRFeB absorvem hidrogênio e se decompõem nas fases TRH_x, αFe e Fe₂B^[16,17,18].

A transformação de fase, induzida pelo hidrogênio, em ligas do tipo TRFeB ocorre como mostrado na equação 1^[16,17,18,19]:



A absorção de hidrogênio pela fase rica em TR e pela matriz (ϕ) acontece rapidamente à temperatura ambiente (hidrogenação). Na etapa de hidrogenação, o material gerado pela absorção intersticial do hidrogênio, sofre uma expansão da rede cristalina gerando tensões que levam a decrepitação da liga (HD)^[20,21,22]. Após a decrepitação do material, ocorre a desproporção da fase matriz, formando uma mistura de TRH_x, Fe e Fe₂B à temperatura de ~ 800 °C. Este processo é seguido por uma dessorção contínua de hidrogênio que corresponde a dessorção da matriz e dessorção parcial do hidreto de TR^[15]. Na dessorção a mistura de FeB, Fe e TR, que é termodinamicamente instável se recombina em sua forma mais estável, TR₂Fe₁₄B^[15]. Esta fase nucleia em regiões do grão original como cristais muito finos e, com orientação ao acaso^[15]. O valor de x (eq. 1), depende da temperatura e pressão de hidrogênio. Este processo converte materiais com grãos grosseiros (~ 100 μm) na liga inicial, em pós constituídos por grãos ultra finos (~ 0,3 μm)^[15]. O tamanho de grão resultante é, aproximadamente, do tamanho de um domínio magnético, o que torna o pó magneticamente coercivo^[18]. O processo HDDR é utilizado para a preparação de materiais magnéticos duros, altamente coercivos.

O grande interesse no processo HDDR, para o processamento de ligas à base de terras raras é o mecanismo que produz elevada anisotropia magnética, pela manutenção do alinhamento cristalográfico do grão original^[19]. A Figura 4 mostra uma representação esquemática do processo HDDR^[15].

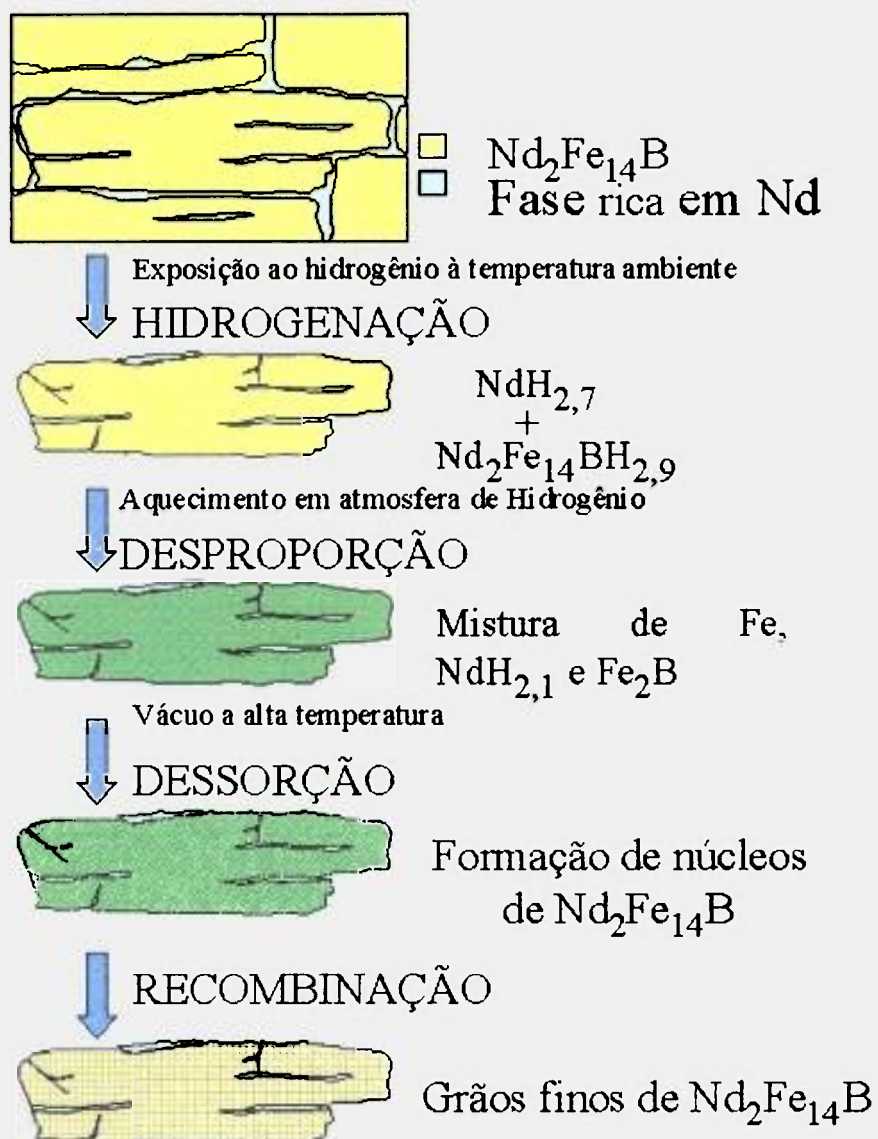


Figura 4 - Representação esquemática do processo HDDR^[15].

1.3 – Aplicações

Ímãs permanentes tornaram-se componentes chave em muitos equipamentos. Ímãs permanentes à base de terras raras (TR), são capazes de impulsionar pequenos motores em relógios, assim como, motores em veículos elétricos ou grandes máquinas elétricas na propulsão de navios. Atualmente, ímãs permanentes são utilizados em um grande número de acessórios em automóveis, aumentando segurança e conforto aos usuários. Nos anos 50 um automóvel, provavelmente, possuía apenas dois ímãs permanentes, um no velocímetro e outro no alto-falante (supondo-se que o veículo possuísse um rádio)^[23]. Além de serem utilizados em uma grande variedade de motores, ímãs de alto desempenho são usados no posicionamento da cabeça leitora em discos rígidos, para o alinhamento de feixes de partículas carregadas em aplicações médicas, ou na conversão de sinal elétrico em força mecânica e vice e versa. São utilizados também, em fontes de luz com comprimento de onda ultracurto, isoladores ópticos para controle de transmissão de dados e nas unidades de suspensão e propulsão para veículos magneticamente levitáveis (Maglev)^[24].

Ímãs à base de terras raras – metais de transição (TR-MT) são utilizados industrialmente na produção de peças miniaturizadas, tais como, servos motores, (motores de passo), em instrumentação e detecção eletrônica (radares), em aplicações aeroespaciais (giroscópios). E, na área nuclear, são utilizados na suspensão magnética de ultracentrífugas para enriquecimento isotópico do urânio.

2 OBJETIVOS

Este trabalho visou especificamente

1 - Estudar o desempenho magnético de ímãs produzidos a partir de pós destas ligas utilizando o processo de hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (HDDR).

2 - Avaliar, também, a absorção do hidrogênio nas etapas de processamento (HDDR) e sua influência nas propriedades magnéticas.

3 - Otimizar as propriedades magnéticas de ímãs HDDR, em um estudo sistemático, variando-se a quantidade dos principais componentes da liga e, também, a caracterização microestrutural da ligas magnéticas utilizadas no processo, ainda não publicadas na literatura.

Justifica-se assim o presente estudo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Utilização de hidrogênio

Por muitos anos o hidrogênio foi utilizado como atmosfera de sinterização, na fabricação de ímãs do tipo Alnico (Al, Ni, Co – 1935). Com o desenvolvimento de ímãs à base de Terras Raras, novas possibilidades se apresentaram para a sua utilização^[25].

Ligas metálicas tais como RES 190 ($\text{Sm}_{18}\text{Co}_{82}$), REC 26 ($\text{Sm}_{12}\text{Co}_{60}\text{Cu}_7\text{Zr}_2$) e Neomax 35 ($\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$), possuem uma propriedade em comum, elas absorvem quantidades significativas de hidrogênio quando expostas a este gás^[25].

A produção de ímãs à base de terras-raras-metals de transição pelo processo de decrepitação por hidrogênio (HD) foi patenteada por Harris et al em 1978. Esta patente referia-se, principalmente, aos ímãs do tipo SmCo_5 e $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$.

Desta forma, logo que os ímãs do tipo NdFeB foram anunciados em 1983, alguns pesquisadores iniciaram estudos sobre o comportamento de absorção de hidrogênio nestes materiais^[16].

A estrutura cristalina do composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ foi determinada por Herbst et al^[26] e Givord et al^[27] pela técnica de difração de nêutrons. Sagawa et al^[28] também apresentaram a estrutura deste composto obtida por difração de raios X. O $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ é um composto tetragonal, do grupo espacial $\text{P4}_2/\text{mmn}$ e cada célula unitária contém 68 átomos (quatro fórmulas unitárias de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$).

A Figura 5 mostra a célula unitária apresentada por Herbst^[26] e a Tabela 2 mostra as posições atômicas ocupadas pelos átomos na rede.

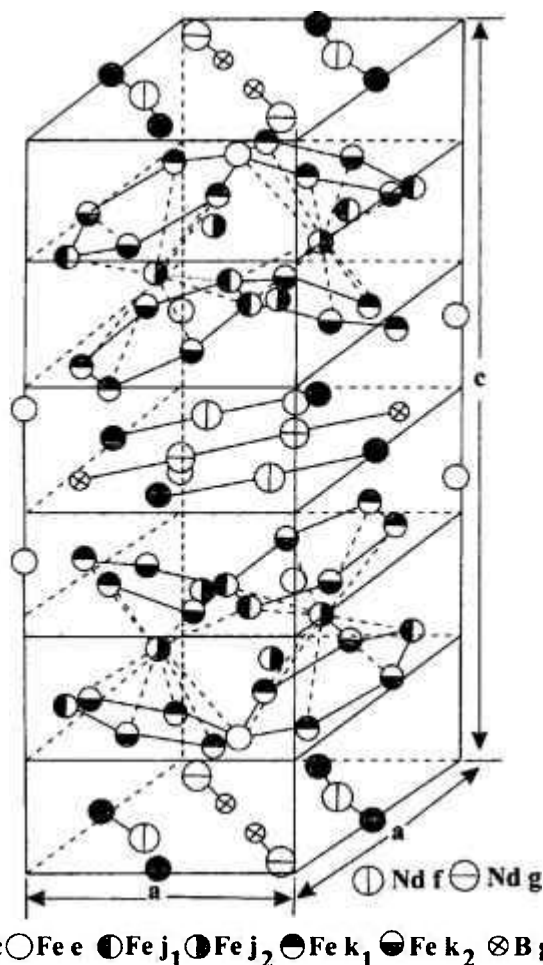


Figura 5 – Célula unitária da estrutura tetragonal Nd₂Fe₁₄B^[26].

Tabela 2 – Posições atômicas e número de átomos por posição; dados obtidos por difração de nêutrons para a liga Nd₂Fe₁₄B^[26].

Átomo	Posição	nº de átomos
Nd	f	4
Nd	g	4
Fe	k ₁	16
Fe	k ₂	16
Fe	j ₁	8
Fe	j ₂	8
Fe	e	4
Fe	c	4
B	g	4

Nesta rede, o Fe ocupa seis posições cristalográficas distintas, a terra-rara duas e o boro apenas uma. A Tabela 3 mostra os parâmetros de rede e algumas características de compostos do tipo $\text{TR}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, observados por Herbst et al^[29] e Hirosawa et al^[30].

Tabela 3 – Parâmetros de rede, propriedades magnéticas e temperatura de Curie de compostos $\text{TR}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Composto	Herbst		Hirosawa		M_s (T)	H_A (KOe)	T_c (K)
	a (nm)	c (nm)	a (nm)	c (nm)			
$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0,880	1,223	0,881	1,227	1,56	87	569
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0,880	1,220	0,881	1,221	1,60	67	586

Metais elementares tais como Pd, Ti e Zr também expandem sua rede cristalina quando submetidos ao hidrogênio, mas não se desintegram em pós finos. Eles tornam-se mais duros que o metal puro mas, ainda mantém sua integridade (no caso do Pd) ou transformam-se em pós grosseiros (Ti, Zr). A diferença entre os compostos intermetálicos e metais elementares é que os compostos intermetálicos decrepitam em pós finos com menor expansão da rede cristalina, enquanto que os metais elementares mantêm sua integridade mesmo que a rede cristalina dos mesmos sofra maior expansão. Esta diferença no comportamento destes elementos com respeito à desintegração por hidrogênio é, presumidamente, devido à elasticidade do retículo cristalino dos metais elementares^[31].

Em 1989, um tratamento de hidrogenação desidrogenação a altas temperaturas, em ligas magnéticas do tipo NdFeB foi descrito por Takeshita e Nakayama^[12]. Neste estudo os autores mostraram que o processamento das ligas com hidrogênio, produzia pós com grãos muito finos em relação aos grãos originais e que estes pós apresentavam alta coercividade^[12].

O fenômeno HDDR foi observado, primeiro em compostos intermetálicos do tipo $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, durante estudos sobre a sinterização destes sob atmosfera de hidrogênio^[31].

Nakayama et al^[32], ao sinterizar ímãs do tipo NdFeB sob atmosfera de hidrogênio, verificaram que os ímãs não possuíam boas propriedades magnéticas, por exemplo, a remanência era muito baixa ao contrario das expectativas, baseadas nos resultados dos ímãs do tipo SmCo_5 . Os autores atribuíram este fato a mudanças ocorridas na microestrutura durante a

sinterização (mudança no tamanho de grão da fase ϕ). Outro problema foi a mudança na orientação magnética, ou seja, os ímãs se tornavam isotrópicos, embora os compactados a verde fossem anisotrópicos, pois eram processados sob campo magnético. Desta forma, concluíram que a sinterização sob atmosfera de hidrogênio não é um bom método para a produção de ímãs à base de NdFeB.

As medidas magnéticas destes ímãs sinterizados mostraram, ao contrário das expectativas dos pesquisadores, baixa coercividade, quando comparados aos ímãs SmCo₅. A textura dos ímãs sinterizados também foi considerada muito abaixo do esperado. Os resultados obtidos em termos de propriedades magnéticas e microestruturais, do sistema NdFeB eram bastante diferentes do SmCo₅ e outros sistemas metálicos já estudados. Detalhes destes estudos mostraram que o sistema NdFeB sob atmosfera de hidrogênio se comportava da seguinte maneira:

- i) Quando aquecido sob pressão constante de hidrogênio (1 atm.), absorvia hidrogênio ($\sim 100^\circ\text{C}$) para formar Nd₂Fe₁₄BH_x (hidrogenação),
- ii) Com o contínuo aquecimento, o Nd₂Fe₁₄BH_x se decompunha em hidreto de Nd (NdH₂), ferro-boro (Fe₂B) e ferro (αFe) (decomposição),
- iii) Sob vácuo, havia liberação de hidrogênio (dessorção), e
- iv) Os componentes, formados na etapa de decomposição (NdH₂, Fe₂B, αFe), se recombinavam, sob vácuo, para formar o composto original Nd₂Fe₁₄B (recombinação).

O ímã sinterizado (sob atmosfera de H₂) apresentou grãos muito pequenos e alguns extremamente grandes. É conhecido o fato de que grãos finos e cristalinos muito pequenos ou pequenas partículas, têm a tendência a sofrer um crescimento anormal, tornando-se grãos extremamente grandes, principalmente quando se utiliza a técnica de metalurgia do pó. Para que isto não ocorra, os parâmetros de processamento, tais como atmosfera, velocidade e temperatura de aquecimento, devem ser adequadamente controlados. Estas observações mostraram que, uma dessorção forçada do material decomposto, poderia produzir um produto com uma textura controlada em sistemas do tipo NdFeB^[31].

O sistema metal-hidrogênio, que é exotérmico, induz mudanças morfológicas no material metálico original. Os dois principais fenômenos associados à introdução de hidrogênio são:

1 – Variação da magnetização (M_s), temperatura de Curie (T_c) e, anisotropia magnética devido a alterações no parâmetro de rede, provocada pela ocupação das posições intersticiais pelo hidrogênio^[31,33,34,35].

2 – Decrepitação induzida pela grande expansão da rede cristalina, um processo que facilita a produção de pós magnéticos muito finos^[35]. A decomposição de $Nd_2Fe_{14}B$ em ferro puro, hidreto de Nd (NdH_2) e ferro-boro (Fe_2B), que ocorre quando a liga é aquecida sob atmosfera de hidrogênio a temperatura acima de $650\text{ }^{\circ}C$ ^[33].

O primeiro fenômeno, permite o controle da concentração de H_2 para que se obtenha características magnéticas ótimas em compostos do tipo $Nd_2Fe_{14}B$ ^[33]. O segundo, proporciona uma recombinação posterior da liga sob vácuo, que fornece pós altamente coercivos^[33,12,36].

Estudos realizados sobre as reações de absorção de hidrogênio pelas ligas magnéticas do tipo $NdFeB$, mostraram que a fase intergranular que é rica em Nd, reage primeiro. Esta reação, que é exotérmica, se faz necessária caso a ativação da liga como um todo tenha que ser obtida^[37]. A primeira reação no processo HDDR que corresponde à absorção de hidrogênio pela fase rica em Nd e pela matriz $Nd_2Fe_{14}B$, inicia-se aproximadamente a $80\text{ }^{\circ}C$ ^[38]. Átomos de hidrogênio ocupam posições intersticiais da rede cristalina da fase ϕ ($Nd_2Fe_{14}B$) e o hidreto de Nd é produzido pela fase rica em Nd. Os materiais tornam-se friáveis e decrepitam, formando um pó, resultado da grande expansão de volume, tanto da matriz quanto da fase intergranular (HD)^[39].

Liszkowski et al.^[40] demonstraram que o aumento da superfície específica devido à decrepitação, que foi medido pelo ganho de peso, é resultante da alta velocidade de difusão do hidrogênio. Os autores mostraram também, que este aumento é de cinco ordens de magnitude maior do que em ligas que não passaram por desintegração. Outra reação de absorção de hidrogênio, que corresponde à desproporção, ocorre aproximadamente a $620\text{ }^{\circ}C$ ^[41]. O hidrogênio intersticial na fase ferromagnética $Nd_2Fe_{14}B$ reduz significativamente seu campo anisotrópico H_A . Por isto a remoção do hidrogênio se faz necessária para a recuperação dos

altos valores da coercividade intrínseca dos ímãs, visto que, a coercividade está relacionada com o campo anisotrópico H_A [39].

De acordo com Pan et al. [41], o hidrogênio não pode ser removido completamente do pó HDDR. Quando o teor remanescente de hidrogênio for maior que 60 ppm, algumas vezes “pits” aparecem na superfície do ímã após o envelhecimento do pó. Isto acarreta na diminuição das propriedades magnéticas. Portanto, é necessário que o teor de hidrogênio nos pós HDDR esteja abaixo de 60 ppm.

Na Figura 6, estão apresentadas as curvas da temperatura de aquecimento e da pressão de hidrogênio em função do tempo de exposição do processo HDDR para a liga $\text{Pr}_{13}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{B}_6$. A curva de mudança de pressão, consiste de três regiões, duas de absorção de hidrogênio designadas como a e c e uma região de dessorção, designada como b. Os dois picos exotérmicos na curva de temperatura correspondem às reações de absorção de hidrogênio [38].

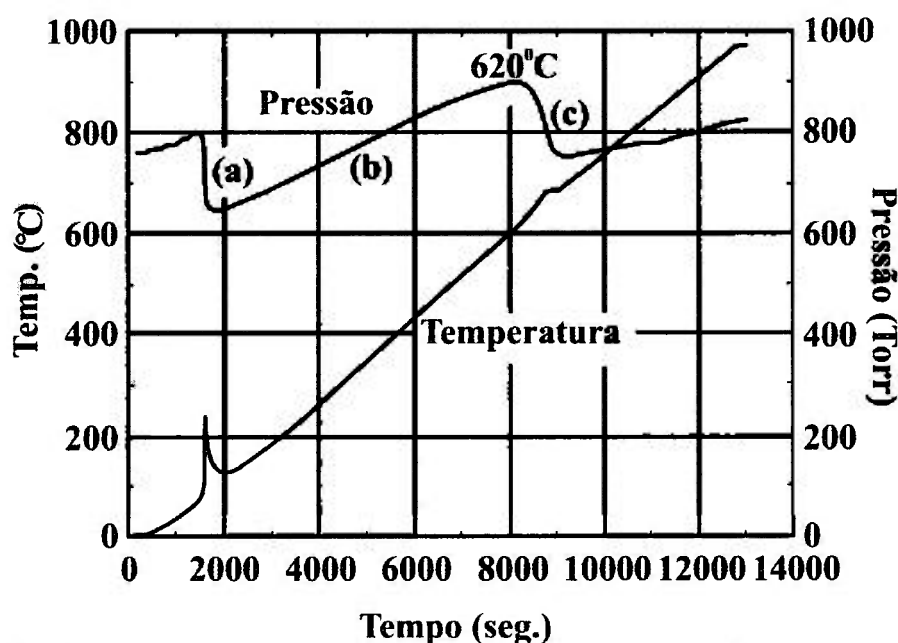


Figura 6 – Curva de comportamento de absorção e dessorção de hidrogênio para liga do tipo $\text{Pr}_{13}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{B}_6$ [38].

Goltsov et al. [17] estudaram a transformação de fase induzida por hidrogênio em uma liga industrial do tipo $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ sob pressão de 0,1 MPa de H_2 . A liga foi homogeneizada por

20 horas a 1120 °C sob atmosfera de argônio. Para a determinação do grau de decomposição foram utilizadas temperaturas que variaram de 600 a 750 °C. As transformações induzidas por hidrogênio, podem ocorrer de duas formas: decomposição espinoidal e transformação de fase por nucleação e crescimento. A decomposição espinoidal é um caso especial de decomposição, pois não requer uma nucleação como pré-requisito para a decomposição da solução sólida. A decomposição espinoidal ocorre por transferência difusiva dos átomos da liga, em pequenas distâncias. Este tipo de decomposição ocorre a temperaturas relativamente baixas e sua velocidade é alta^[17]. A transformação de fase por nucleação e crescimento, que demanda a transferência difusiva de átomos a longas distâncias (maior que distâncias atômicas), necessita de temperaturas elevadas e longos tempos para que ocorra^[17]. A Figura 7 mostra as curvas isotérmicas da cinética de decomposição da liga Nd₂Fe₁₄B induzida por hidrogênio. Neste caso, a transformação se faz pela transferência de átomos grandes (Nd = 1,82 Å, Fe=1,26 Å e B= 0,98 Å). A diminuição da temperatura provoca a diminuição da velocidade de decomposição das fases^[17].

No caso de ligas do tipo PrFeB a adição de cobalto e gálio diminui a temperatura de recombinação. Esta diminuição é notável, quando os dois elementos são adicionados simultaneamente^[38].

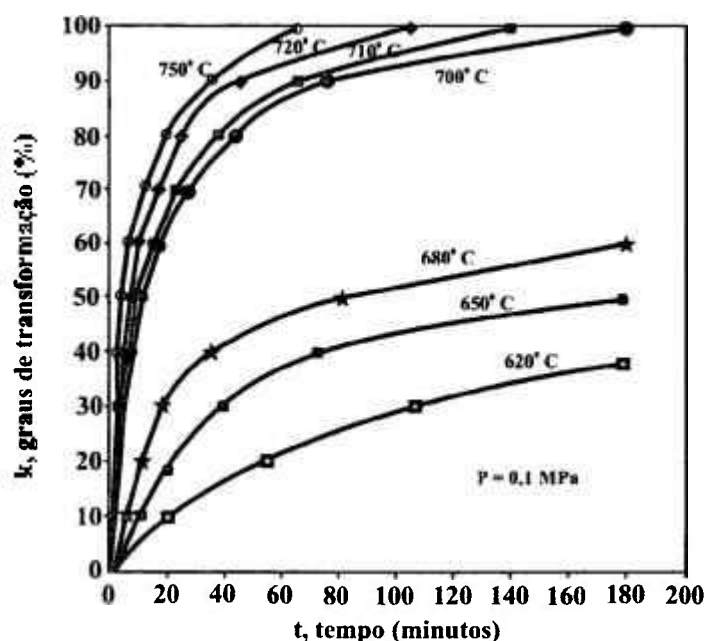


Figura 7 – Curvas isotérmicas da cinética de decomposição da liga Nd₂Fe₁₄B induzida por hidrogênio^[17].

3.2 Processamento de ligas à base de Terras Raras

Pós magnéticos produzidos a partir de ligas ternárias do tipo NdFeB pelo processo HDDR convencional, são magneticamente isotrópicos. Para que se obtenham pós anisotrópicos com alta coercividade e produto de energia elevado, adicionam-se Ga, Nb, Hf, Ta e Zr aos sistemas NdFeB^[42].

Nos últimos anos, vários trabalhos se concentraram no estudo do processo de hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (HDDR), utilizando ligas magnéticas do tipo NdFeB na obtenção de pós para fabricação de ímãs à base de resinas e polímeros^[12, 43]. Recentemente, o interesse em utilizar ligas à base de PrFeB cresceu, em relação ao processo HDDR, para a obtenção de pós magnéticos. Isto se deve ao fato de que estas ligas exibem um elevado grau de anisotropia após seu processamento^[43, 44]. Outro fato, também de interesse é que as ligas com praseodímio não apresentam reorientação de spins a baixas temperaturas, quando comparadas às ligas à base de Nd^[45] e, conseqüentemente, exibem melhores propriedades magnéticas a baixas temperaturas^[44,45].

Ímãs permanentes devem ser compostos de duas fases: uma ferromagnética e outra, não magnética, que deverá isolar os grãos magnéticos uns dos outros por meio de um filme fino^[46]. A fase ferromagnética ϕ (Nd₂Fe₁₄B) é a portadora da alta magnetização de saturação do material magnético. A fração volumétrica máxima da fase ϕ (Nd₂Fe₁₄B), supondo-se que, não haja oxigênio, porosidade e fase (η)TR_{1+ε}Fe₄B₄, é estimada em 98 %^[47]. A fase ϕ (Nd₂Fe₁₄B) contém 85 % do volume ocupado por material magnético e está essencialmente acompanhada por duas fases paramagnéticas, uma fase rica em Terra Rara (~ 10 % vol.) e um boreto (η) TR_{1+ε}Fe₄B₄ (~ 2 % vol.). As fases paramagnéticas, juntamente com a fase ϕ (Nd₂Fe₁₄B) produzem uma microestrutura ótima, que aumenta consideravelmente a coercividade dos ímãs^[39].

Book et al.^[48] analisaram a influência da microestrutura inicial (tamanho de grão) e da composição (quantidade das fases Nd₂Fe₁₄B e rica em Nd), na etapa de desproporção do processo HDDR, variando o teor de Nd e parâmetros de processamento. Os autores

concluíram que a porcentagem em volume da fase ϕ ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), fase rica em Nd e boreto $\text{TR}_{1+x}\text{Fe}_4\text{B}_4$, presente na liga influencia a magnetização de saturação (M_s) e aumenta a faixa de temperatura em que ocorre a reação. Além disto, quando a liga inicial apresenta menor tamanho de grão, ocorre uma diminuição substancial da temperatura de desproporção, que pode ser devido ao aumento da difusão ao longo do contorno de grão.

Actis et al^[49] estudaram a distribuição de tamanho de partícula em diferentes estágios do processo HDDR utilizando ligas do tipo NdFeB. Os autores observaram que pós muito finos obtidos após a decrepitação sofriam um rápido crescimento. Um aumento significativo na coercividade intrínseca pode ser conseguido pelo controle cuidadoso da reação de recombinação. O crescimento descontínuo dos grãos tem início nas regiões onde a fase ϕ ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) recristalizada está em contacto com a fase rica em Nd.

Liesert et al^[50] estudaram a variação da anisotropia e coercividade de pós NdFeB preparados pelo processo HDDR com aplicação de um campo magnético. De modo diferente do controle químico, que envolve a adição de elementos, tais como Zr, Ga, Co e outros, para induzir anisotropia, foi proposta uma rota física para indução de textura nas amostras. Este método consistiu na aplicação de um campo magnético elevado, acima de 8 T ou um gradiente de campo elevado, durante o processo térmico ($T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$). Em uma série de experimentos realizados, não foi observado nenhum aumento da anisotropia. Entretanto, os autores verificaram que, no estado paramagnético, a anisotropia magnetocristalina era fraca perdendo seu caráter uniaxial e portanto, a textura desejada não foi obtida. Foram obtidos pós altamente coercivos (14 kOe) mas, estes permaneciam isotrópicos.

O aumento da coercividade também pode ser obtido pelo processo s-HDDR (s = sólido), quando H_2 é introduzido no sistema, a temperaturas elevadas, resultando na desproporção do material sem passar pela etapa de decrepitação^[51].

Outro método para obtenção de pós anisotrópicos é o d-HDDR (d = dinâmico) que, está baseado na cinética de reação entre NdFeB e H_2 sem adição de cobalto sob condições

controladas. O produto obtido por esta rota exibe um produto de energia máximo de 25 MGOe (MAGFINE 25) conhecido comercialmente como MF25^[52].

Outro fator que pode influenciar as propriedades magnéticas dos ímãs é sua microestrutura inicial. É bem conhecido o fato de que ligas magnéticas no estado bruto de fusão são compostas de regiões com diferentes microestruturas e isto pode afetar as propriedades magnéticas dos ímãs HDDR. Desta forma, deverá ser feita uma homogeneização do material para que se atenua a influência da microestrutura inicial nas propriedades magnéticas^[53].

A remanência tem valores diferentes pois depende da temperatura de processamento. Sugimoto et al.^[54] avaliando amostras obtidas pelo processo HDDR convencional e s-HDDR, observaram que a remanência das amostras obtidas pelo processo s-HDDR diminuía com o aumento da temperatura, enquanto que, nas obtidas pelo processo convencional a remanência aumentava gradativamente com o aumento da temperatura.

Nakamura et al.^[55] estudaram pós obtidos pelo processo HDDR em ligas do tipo $\text{Nd}_{12,6}\text{Fe}_{81,4-x}\text{Co}_x\text{B}_6$ ($x = 0; 5,8; 11,6; 17,4$) homogeneizadas a 1100 °C por 20 hs. O processamento das ligas foi feito variando a temperatura de recombinação. Foi observado que os pós tratados a baixas temperaturas tinham baixa remanência e eram anisotrópicos. O aumento da temperatura mostrou um aumento na remanência e anisotropia magnética. A temperatura para a completa reação de recombinação diminui com o aumento do teor de cobalto. Com isto, os autores concluíram que a presença de cobalto torna a reação de desproporção menos estável na presença de hidrogênio e tende a formar $\text{Nd}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ a temperaturas mais baixas.

Ragg et al.^[56] produziram pós HDDR de ligas do tipo NdFeB com baixos teores de Nd ($\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{79}\text{B}_7$ e $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{80,5}\text{B}_{6,5}$). Foi observado que com o aumento no teor de Fe (menor teor de Nd), houve um aumento na remanência e uma discreta variação na coercividade. A vantagem de se utilizar ligas com baixo teor de Nd é que há um aumento na resistência à corrosão, tanto

dos pós, quanto dos ímãs. Somando-se a isto, há uma diminuição no custo da liga. Outra observação feita é que, o tempo de recombinação do processo é reduzido com o aumento do teor de Fe, com isto tem-se uma diminuição do custo final de produção.

Kawashita et al^[57] estudaram as propriedades magnéticas e microestruturais de ímãs permanentes do tipo NdFeB, variando o teor de Terra Rara, utilizando o processo HDDR. As ligas foram: $\text{Nd}_{12,6}\text{Fe}_{63,1}\text{Co}_{17,4}\text{Zr}_{0,1}\text{Ga}_{0,3}\text{B}_{6,5}$ e $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_{65,0}\text{Co}_{17,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Ga}_{0,3}\text{B}_{5,8}$. Os pós HDDR processados, apresentaram tamanho de grão entre 400 – 500 nm para ambas as ligas e, estas mantinham características magnéticas anisotrópicas. Contudo, a redução no teor de Terra Rara, reduziu drasticamente a coercividade e a liga com 11% at de Nd não apresentou propriedades magnéticas. As observações microestruturais mostraram que a diminuição da coercividade foi devido à diminuição na concentração da fase rica em Nd no contorno de grão da fase 2:14:1.

Forças coercivas estão diretamente relacionadas com a microestrutura e, para evitar a propagação das paredes de domínio, o tamanho dos cristalitos primários deve ser controlado, assim como, a composição da fase intergranular rica em Nd / Pr. Com isto, se os grãos possuírem textura (estão orientados ao longo de uma direção comum), a remanência do ímã será aumentada^[58].

A microestrutura dos ímãs HDDR é diferente das microestruturas dos ímãs sinterizados e dos ímãs obtidos por solidificação rápida. Ímãs sinterizados são constituídos de grãos cristalinos da fase ϕ que variam de 10 a 50 μm de diâmetro, isolados por uma fase não magnética rica em terra rara. O pó solidificado rapidamente, é constituído de grãos cristalinos com diâmetro em torno de 50 nm isolados por uma fase amorfa. A microestrutura de um ímã HDDR como visto anteriormente é constituída de grãos cristalinos com cerca de 0,3 μm que são comparáveis a um domínio magnético e, no caso de ligas estequiométricas, as mesmas são virtualmente livres da fase rica em terra rara nos contornos de grãos^[15,42,56]. Esta microestrutura única dos pós HDDR, pode afetar suas propriedades magnéticas, assim como, seu mecanismo de coercividade^[42].

A Tabela 4 mostra as principais variáveis do processo que influenciam as propriedades magnéticas e microestruturais de pós HDDR.

Tabela 4 - Principais variáveis do processo HDDR ^[15,56]

Variáveis do processo HDDR	Efeito sobre
Estado inicial da liga: Bruto de fusão ou após homogeneização, tamanho de grão, distribuição da fase rica, orientação, precipitados de segunda fase e composição.	Propriedades magnéticas e reprodutibilidade de propriedades para o pó re combinado
Quantidade de material processado	Propriedades magnéticas do pó re combinado, absorção e emissão do calor envolvido na reação e absorção de hidrogênio.
Pressão de hidrogênio durante a decrepitação e desproporção.	Propriedades magnéticas dos pós re combinados, pó HD, temperatura e tempo de desproporção e calor envolvido nas reações e velocidade de recombinação.
Temperatura na qual o hidrogênio é introduzido no sistema.	Pó HD, quantidade de calor envolvido na reação e possibilidade de se obter pós pelo processo HDDR(sólido).
Ciclo térmico: Tempo de permanência a uma temperatura, patamar de temperatura de decrepitação e completa recombinação.	Absorção de calor e grau de decrepitação / desproporção.
Temperatura de permanência no patamar.	Propriedades magnéticas do pó re combinado, taxa de desproporção, grau de homogeneidade do pó re combinado.
Tempo do patamar.	Propriedades magnéticas do pó re combinado, grau de homogeneização / desproporção e custos de produção.
Temperatura durante a retirada do hidrogênio.	Propriedades magnéticas do pó re combinado e na distribuição do tamanho de grão do pó re combinado.
Tempo de redução da pressão a 10^{-1} bar, (velocidade de bombeamento) pressão no final do processo e taxa de resfriamento.	Propriedades magnéticas do pó e distribuição do tamanho de grão

Manwaring et al^[59] observaram que, as propriedades magnéticas do pó HDDR são afetadas pela quantidade de massa inicial. Com um aumento na massa inicial eles obtiveram, utilizando a mesma liga, pós com características magnéticas diferentes.

Todas as variáveis de processamento influenciam o pó HDDR final e, para se obter melhores propriedades dos ímãs, é necessário um controle bastante rígido de todas as etapas envolvidas no processo.

3.3 Influência da pressão de hidrogênio

Nakayama et al^[32] estudaram as propriedades magnéticas e microestruturais de ligas NdFeB e NdFeCoB utilizando o processo HDDR, em função da temperatura e da pressão de hidrogênio. Observaram que até uma temperatura de aproximadamente de 600 °C, obtém-se o hidreto de Nd ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ com $x \sim 2,5$) e que, acima desta temperatura a liga se decompõe nas fases NdH_2 , Fe e Fe_2B . Os pós obtidos apresentaram boas propriedades magnéticas mas mantiveram-se isotrópicos. Boas propriedades magnéticas foram obtidas para as temperaturas de 800 °C e 900 °C, com $(\text{BH})_{\text{max}}$ de 56 kJ/m³ para os ímãs NdFeB e 64 kJ/m³ para o ímã NdFeCoB. Para temperaturas acima de 900 °C houve uma degradação das propriedades magnéticas, que pode ser atribuída ao crescimento exagerado dos grãos recombinados ou da transformação de fase do Fe ($\text{Fe } \alpha$ para $\text{Fe } \gamma$ $T_{\text{trans}} = 912$ °C). Os melhores resultados quanto às propriedades magnéticas, foram obtidos para composições próximas da estequiométrica ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ou $\text{Nd}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$).

A influência da pressão de hidrogênio sobre a cinética de reação no processo HDDR foi estudada por Gutfleisch et al^[60]. Ligas do tipo $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, no estado bruto de fusão e, liga $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ estequiométrica, após homogeneização, foram avaliadas por meio de medidas de resistividade elétrica, à temperatura de 800 °C e p_{H_2} de 0,7 bar. Os autores observaram que, a velocidade de reação de desproporção e recombinação diminuiu significativamente no caso da liga estequiométrica ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) enquanto que, para a liga $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ a velocidade era bem maior. Os autores atribuíram esta diferença na velocidade de reação, à ausência de fase rica em Nd nos contornos de grão na liga estequiométrica. A fase rica, além de atuar como um caminho para o transporte de hidrogênio, faz com que a reação de desproporção tenha início na interface da fase rica em Nd com a fase matriz $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e, caminhe para o centro do grão original. No caso da liga estequiométrica, este caminho não existe, o que pode explicar a baixa velocidade de reação deste material.

A influência da pressão de hidrogênio sobre a absorção e dessorção também foi estudada por Kim et al^[38] para ligas do tipo NdFeB com adição de Co e Ga. A temperatura inicial de absorção de hidrogênio, pela fase rica e pela matriz, é deslocada para altas temperaturas pela adição de Co e Ga. O efeito mais nítido da adição de Co e Ga no comportamento de absorção e dessorção de ligas do tipo NdFeB é a diminuição da temperatura da reação de recombinação para temperaturas inferiores a 1000 °C. A temperatura de reação para a liga $\text{Nd}_{12,6}\text{B}_6\text{Zr}_{0,1}\text{Ga}_1\text{Co}_{11,6}\text{Fe}_{\text{bal}}$ foi de 910 °C. A reação de desproporção ocorre lentamente para baixas pressões de hidrogênio e a temperatura de recombinação é menor quando se diminui a pressão inicial de hidrogênio.

Gao et al^[61] estudaram o efeito da redução da pressão de hidrogênio nas propriedades magnéticas de pós preparados com a liga $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{79}\text{Ga}_1\text{B}_7$ variando a pressão de hidrogênio, de 0,02 MPa a 0,08 MPa. Foi observado que, quando a pressão de hidrogênio era diminuída, o grau de anisotropia diminuía significativamente, embora, a coercividade aumentasse. Alto grau de anisotropia (1,62 u.a.) foi obtido para pós tratados com pressão de hidrogênio de 0,08 MPa. Alta coercividade, 724 kA/m foi atingida para pós HDDR tratados com pressão de hidrogênio de 0,04 MPa.

Hirosawa et al^[62] estudaram, por análise térmica diferencial (DTA), os efeitos da substituição de Nd por Dy e adição de Ga em ligas do tipo NdFeB, na reação de desproporção, variando a pressão de hidrogênio. Eles observaram que, ao substituir Nd por Dy, nas ligas do tipo $(\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, a reação de desproporção ocorria acima de 0,2 MPa de hidrogênio. Esta observação indica que a fase hydrogenada $(\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_y$ torna-se mais estável em relação ao estado desproporcionado $(\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x)\text{H}_2 + \text{Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$ com o aumento do teor de Dy. Isto significa que, a presença de Dy diminui a cinética de reação em relação à desproporção da liga e que, a reação de desproporção torna-se mais difícil com o aumento do teor de Dy.

Takiishi^[63] estudou a influência da massa em relação à pressão de H_2 utilizada no processamento. O autor observou que o aumento de massa de 9 para 11 gramas, diminuía as propriedades magnéticas dos ímãs, mostrando que a relação entre a quantidade inicial da liga e a pressão de H_2 utilizada no processamento HDDR é importante na obtenção de boas propriedades magnéticas.

3.4 Efeitos da adição de elementos de liga na anisotropia

Os compostos metálicos e de Terras Raras, que são usados no processamento de ímãs permanentes são aqueles de composição 1:5 e 2:17 à base de cobalto e, o 2:14:1 à base de ferro. Numerosas tentativas têm sido feitas para que se obtenha uma melhoria das propriedades magnéticas destes materiais pela substituição, das Terras Raras ou dos metais de transição, por vários elementos químicos. Algumas substituições aumentaram certas propriedades mas, normalmente, existe uma troca, por exemplo: o aumento em uma propriedade acarreta na diminuição de outra^[64].

Nakayama et al.^[65] obtiveram pós utilizando ligas do tipo NdFeB com boas propriedades magnéticas, por hidrogenação a altas temperaturas, variando o teor de boro e neodímio e, substituindo o ferro por cobalto. As composições usadas foram as seguintes: $\text{Nd}_{14,5}\text{Fe}_{85,5-x}\text{B}_x$ ($x = 5,5; 6,5; 8$), $\text{Nd}_{12,5}\text{Fe}_{76,1}\text{Co}_{5,5}\text{B}_{5,9}$, $\text{Nd}_{14,8}\text{Fe}_{77,1}\text{B}_{8,1}$ e $\text{Nd}_{12,2}\text{Fe}_{82,0}\text{B}_{5,8}$. Os autores observaram que a força coerciva varia com o teor de boro, mantendo-se o teor de Nd constante. Observaram também que quando o Co substitui o ferro, as propriedades magnéticas dos pós obtidos são comparáveis às das fitas amorfas de composição similar.

Os ímãs produzidos com as composições $\text{Nd}_{14,8}\text{Fe}_{77,1}\text{B}_{8,1}$ e $\text{Nd}_{12,2}\text{Fe}_{82}\text{B}_{5,8}$ tinham tamanho de grão de 0,3 μm e não foi observada outra fase no contorno de grão. Isto pode ser explicado pois esta liga é essencialmente estequiométrica. Para o pó da liga $\text{Nd}_{12,5}\text{Fe}_{76,1}\text{Co}_{5,5}\text{B}_{5,9}$ as propriedades magnéticas obtidas foram $B_r = 780 \text{ mT}$, $iH_c = 796 \text{ kA/m}$ e $BH_{\text{max}} = 94 \text{ kJ/m}^3$. Para o ímã HDDR as propriedades obtidas foram $B_r = 620 \text{ mT}$, $iH_c = 915 \text{ kA/m}$ e $BH_{\text{max}} = 65 \text{ kJ/m}^3$. Os autores concluíram que a coercividade dos ímãs produzidos por tratamento com hidrogênio está relacionada com o tamanho dos grãos cristalinos obtidos no processo.

McGuinness et al.^[66] estudaram o efeito da adição de Zr à liga do tipo NdFeB com composição nominal $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{75,9}\text{B}_8\text{Zr}_{0,1}$. As ligas foram processadas a temperaturas entre 770 °C e 840 °C. A coercividade máxima obtida foi de 800 kA/m para a liga com 0,1 % at. Zr, processada a 795 °C. A liga contendo 0,3 % at. Zr não exibiu coercividade maior que 120 kA/m, para uma ampla faixa de temperatura de processamento.

De acordo com a literatura^[62, 67], ligas contendo aditivos, tais como Ga, Co ou Zr, que são utilizados para induzir anisotropia, desenvolvem nestes materiais, uma estrutura com uma textura fina (submicrométrica) durante o processo HDDR. Esta textura é considerada como pré-requisito para a obtenção de pós anisotrópicos para produção de ímãs permanentes.

Hirosawa et al^[62] estudaram pós desproporcionados da liga do tipo Nd-Fe-Co-Ga-Zr-B por microscopia eletrônica de transmissão. Eles observaram a existência de cristalitos finos de $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co,Ga})_{14}\text{B}$ que tinham uma orientação cristalográfica igual à da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Os pesquisadores propuseram então que, após a remoção do hidrogênio, a estrutura desproporcionada se recombinaria a partir destes cristalitos, mantendo a textura submicrométrica da fase 2:14:1. Com base nestas considerações os pesquisadores propuseram um modelo para a formação de textura para o sistema $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B-H}_2$ e, sua mudança microestrutural durante o processo HDDR (três estágios) que é mostrado esquematicamente na Figura 8 e descrito a seguir ^[62, 67].

1 – Quando $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co,Ga})_{14}\text{B}$ é submetido ao hidrogênio ($p_{\text{H}_2} = 0,1 \text{ MPa}$), próximo à temperatura ambiente, o sistema absorve hidrogênio intersticialmente (Estágio I da Fig. 8). A fase 2:14:1 hidrogenada é metaestável, com isto tem-se uma mistura de NdH_2 , $\alpha(\text{Fe,Co})$ e $(\text{Fe,Co})_2\text{B}$.

2 – No estado desproporcionado uma fração da fase original $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co,Ga})_{14}\text{B}$ não se decompõe e mantém a orientação cristalográfica original (Estágio II).

3 – Na dessorção, o NdH_2 se decompõe em Nd e H_2 e o sistema inteiro se recombina voltando à estrutura original $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Estágio III). Os autores sugerem que a recombinação tenha início principalmente nos cristalitos de $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co,Ga})_{14}\text{B}$ dispersos e com orientação original, resultando em uma microestrutura com textura.

De qualquer forma, ainda não se estabeleceu um mecanismo que explique satisfatoriamente este fenômeno^[53, 62].

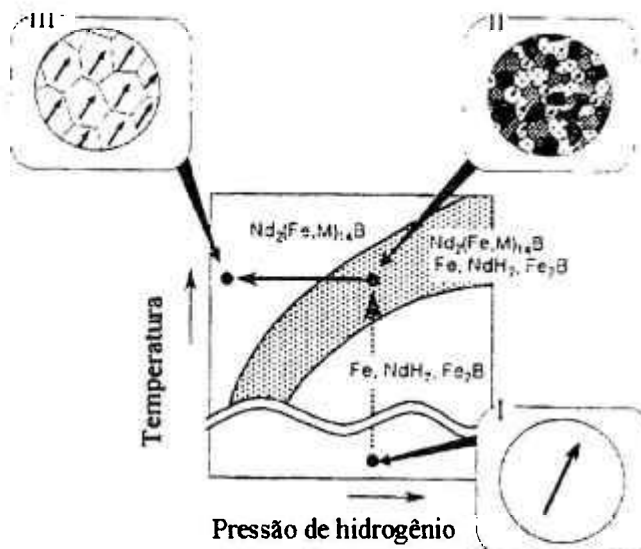


Figura 8 – Modelo de formação de textura no sistema $\text{Nd}_2(\text{Fe,M})_{14}\text{B}$ durante o processo HDDR. O centro é um modelo proposto de diagrama de fase do sistema temperatura-pressão de H_2 . A área cinza representa o campo das fases $\text{NdH}_2 + (\text{Fe,M})_2\text{B} + (\text{Fe,M}) + \text{Nd}_2(\text{Fe,M})_{14}\text{B} + \text{H}_2$ [62, 67].

Pedziwiatr et al. [64] estudaram o efeito da substituição de Ga nas propriedades magnéticas para os compostos do tipo $\text{R}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Ga}_x\text{B}$ onde, $\text{R} = \text{Pr/Nd}$ ($x = 0,0; 1,5; 2,0$ e 3), para o sistema $\text{PrCo}_{5-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5$ e 3). Os autores observaram um aumento no parâmetro de rede quando o Ga substitui elementos em materiais de fase simples. Um aumento na T_c também foi observado quando o ferro é substituído por Ga. No sistema $\text{PrCo}_{5-x}\text{Ga}_x$, a T_c cai acentuadamente com o aumento no teor de Ga. A magnetização de saturação diminui nos sistemas 2:14:1 e 1:5. A redução no momento magnético destes sistemas, provavelmente, é devido à diluição dos sub retículos 3d com átomos não magnéticos de Ga. Foi observado também que, o campo anisotrópico aumentou com a adição de Ga no sistema $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Ga}_x\text{B}$ mas diminuiu para o sistema $\text{PrCo}_{5-x}\text{Ga}_x$.

Matzinger et al [51] estudaram a microestrutura de ímãs s-HDDR, produzidos com pós da liga do tipo NdFeBZr . De acordo com o autores, Zr induz um efeito memória em ligas do tipo NdFeB . Após tratamento HDDR, os grãos magnéticos observados eram da ordem de $5 \mu\text{m}$. O Zr eliminou as dendritas de ferro livre formando plaquetas de ZrB_2 , precipitadas na região intergranular rica em Nd. As plaquetas de ZrB_2 , apresentaram diâmetro entre $0,3$ a $2 \mu\text{m}$ e espessura de 50 a 300 nm . Como resultado da formação destas plaquetas o boro é removido da matriz. Os autores observaram que o Zr, além de eliminar as dendritas de αFe ,

também inibe o crescimento de grãos e, que durante a hidrogenação as plaquetas não são afetadas pela ação do hidrogênio, e também, não há a formação de outra fase contendo Zr. A adição de 0,5 % at. de Zr diminui, a temperatura de Curie de 594 K para 587 K, a temperatura de reorientação de spin e, diminui também o parâmetro de rede da fase magneticamente dura. Isto mostra que poucos átomos de Zr ao substituírem o Nd, tornam a fase 2:14:1 mais estável em relação à etapa de desproporção e, também, preservam parcialmente a orientação cristalográfica dos grãos originais da fase magneticamente dura.

MacGuiness et al^[18] estudaram ligas do tipo $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, no estado bruto de fusão, com adição de Dy e Zr. O Zr foi adicionado à liga, em duas formas, Zr e ZrO_2 . Estas ligas foram processadas utilizando-se o processo HDDR, para obtenção de uma microestrutura fina, necessária para obtenção de alta coercividade. Medidas magnéticas dos ímãs HDDR produzidos, revelaram que, o Zr não afeta a temperatura de recombinação para a qual o material começa a desenvolver alta coercividade mas, foi observada uma ampliação da faixa de temperatura em que um material altamente coercivo pode ser produzido.

Nakamura et al^[68], estudaram os efeitos da adição de Zr, Co e Ga na liga $\text{Nd}_{12,6}\text{Fe}_{81,4}\text{B}_6$. Os autores observaram que, com a adição de Zr, a temperatura de absorção de hidrogênio correspondente à reação de desproporção mudou para valores elevados. Já adições de Co e Ga mostraram que na reação de recombinação, as temperaturas são inferiores às observadas para as ligas sem adição destes elementos. Eles concluíram que, a adição de 0,1 % at Zr torna a reação de desproporção mais lenta durante o processo de hidrogenação, e a adição de Co ou Ga diminui a temperatura da reação de recombinação.

Kwon^[69] estudou o grau de alinhamento nos ímãs HDDR produzidos de ligas do tipo $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76-x}\text{Zr}_x\text{B}_8$ ($x = 0; 0,1$). Após o processamento HDDR, o material foi moído por 15 horas. O autor observou que a coercividade intrínseca diminui com a diminuição do tamanho de partícula e, este fato, foi atribuído a defeitos estruturais induzidos nas partículas e, também, pela oxidação das mesmas durante o processo de moagem. Enquanto isto, o grau de alinhamento, que representa o grau de anisotropia do material, aumenta gradativamente com a diminuição do tamanho de partícula. Esta variação pode ser explicada pelo fato de que partículas grosseiras são constituídas provavelmente por um grande numero de grãos finos recombinados, que são formados por diferentes grãos da liga original, como é mostrado na

Figura 9. O autor observou também que, as ligas contendo Zr exibiam um grau maior de alinhamento em relação às ligas sem Zr. Neste trabalho o maior grau de alinhamento foi observado para a liga com 0,1 % at de Zr.

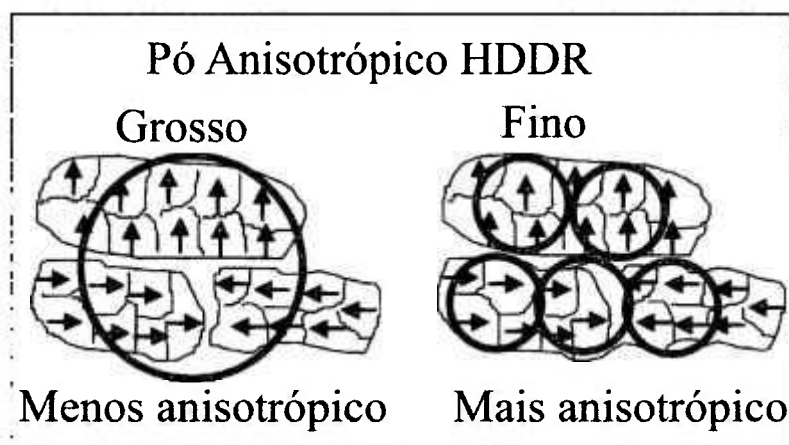


Figura 9 - Ilustração esquemática mostrando anisotropia do pó HDDR com tamanhos diferentes de partícula.

Burkhardt et al^[70] estudaram o comportamento de pós HDDR obtidos com ligas do tipo $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ e $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77-x}\text{Ga}_x\text{B}_8$ ($x = 0,5; 1,0; 2,0; 4,0$). Estas ligas foram produzidas por redução calciotérmica. Os pesquisadores observaram pequenas áreas da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, com diâmetro aproximado de 10 μm não decompostas, nos pós HDDR obtidos das ligas $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{76}\text{Ga}_1\text{B}_8$ e $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{75}\text{Ga}_2\text{B}_8$, após vários tempos de permanência no estado desproporcionado. Quanto ao pó HDDR da liga Ga 4% at., foram observadas grandes áreas da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ não decompostas. Nos pós HDDR das ligas com 1 e 2 % at de Ga as áreas não decompostas estavam localizadas no centro dos grãos originais, com a desproporção iniciando na extremidade dos grãos. Os autores concluíram que a adição de Ga reduz a velocidade de reação de desproporção. Desta forma, com o aumento do teor de Ga observou-se uma redução no volume da fase rica, assim como, um aumento na quantidade de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ não desproporcionado.

Gao et al^[71] estudaram os efeitos da adição de Co e Zr, na microestrutura e anisotropia de pós obtidos pelo processo HDDR, com ligas do tipo NdFeB . Medidas magnéticas mostraram que, pós HDDR obtidos com a liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{66,9}\text{Co}_{11}\text{Zr}_{0,1}\text{B}_7$, eram anisotrópicos, ao passo que, pós da liga $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{80,4}\text{Zr}_{0,1}\text{B}_{6,5}$ eram basicamente isotrópicos. Após tratamento de

homogeneização, da liga sem Co, quase todo o α Fe foi eliminado, mas uma nova fase foi observada. Esta fase era rica em Zr, com teor de aproximadamente 57 % at Zr. Esta fase rica em Zr também foi observada após homogeneização, na liga com Co. Os autores observaram também que a fase rica em Zr, com ou sem adição de Co, permanecia estável durante o processo HDDR. No caso da liga sem Co, uma grande quantidade de Zr foi consumida na formação da fase rica em Zr. Isto significa que, há um limite de átomos de Zr na fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Vários pesquisadores^[51,62,67,70] em seus estudos sugerem que a adição de átomos de Co ou Ga na fase matriz pode aumentar localmente a estabilidade da fase, deixando partículas residuais de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, não decompostas na liga desproporcionada, com orientação original. Como resultado, na liga $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{80,4}\text{Zr}_{0,1}\text{B}_{6,5}$ há partículas de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ residuais suficientes no material decomposto, para que se obtenha um material anisotrópico. A adição de Co causou algumas alterações com relação às fases presentes, por exemplo: a fração volumétrica da fase rica em Zr foi reduzida. Com isto, mais partículas de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, não decompostas, estarão presentes na liga desproporcionada. Estas partículas são tidas como capazes de nuclear grãos submicrométricos orientados na direção cristalina original, no estágio de recombinação^[61].

Forças coercivas estão diretamente relacionadas com a microestrutura e, para evitar a movimentação das paredes de domínio, o tamanho dos cristalitos primários e partículas livres devem ser controlados, assim como a composição da fase intergranular rica em Nd/Pr. Desta forma, se os grãos apresentam textura (estão orientados em uma direção comum), a remanência do ímã será aumentada. Coercividade elevada pode ser obtida graças a uma microestrutura homogênea obtida no processo HDDR. Liesert et al.^[72] observaram que pós essencialmente isotrópicos poderiam ter um crescimento orientado dos grãos cristalinos devido à adição de Zr, Ga e Nb (mecanismo epitaxial). E os grãos finos de NdFeB não desproporcionados atuam como centros de nucleação durante a etapa de recombinação no processo HDDR.

Nakayama et al.^[73] estudaram a microestrutura e orientação cristalográfica dos grãos cristalinos de pós magnéticos anisotrópicos, produzidos com ligas do tipo NdFeCoB (Ga ou Zr) obtidos por HDDR. A Tabela 5 mostra os resultados das propriedades magnéticas dos

ímãs HDDR produzidos com estas ligas. A coercividade intrínseca aumentou com a adição de Ga (13 kOe), enquanto que a adição de Zr causou uma diminuição desta propriedade.

Tabela 5 – Propriedades magnéticas de ímãs permanentes anisotrópicos produzidos com pós HDDR do tipo $\text{Nd}_{12,6}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{11,5}\text{B}_{6,0}\text{M}_x$.

Metal (% at)	Br (kG)	iH_c (kOe)	bH_c (kOe)	BH $_{\text{máx}}$ (MGOe)
Ga 0,5	8,9	13,3	7,5	17,6
Zr 0,1	9,3	8,2	6,4	18,2
-	8,6	8,6	5,7	11,9

Com relação à microestrutura, os pós HDDR anisotrópicos eram semelhantes aos pós isotrópicos de NdFeB em termos de tamanho de grão, forma do grão e estrutura do contorno de grão. Nenhuma diferença microestrutural foi observada após a adição de Ga ou Zr. No caso dos ímãs sinterizados ou obtidos por solidificação rápida e deformação a quente, a coercividade aumenta com a adição de Co e Ga. Nestes casos, o aumento da coercividade pode estar ligado à fina camada, rica em Nd contendo Ga, presente no contorno de grão. Já para os ímãs produzidos com pós HDDR, a fase de contorno de grão, está praticamente ausente. De acordo com a literatura Ga é solúvel em compostos $\text{Nd}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ e, no caso da substituição de 3 % a 7 % at de Fe por Ga, o campo anisotrópico aumenta cerca de 10 %^[64].

Takeshita e Morimoto^[74] estudaram a influência do tamanho de partícula dos pós anisotrópicos, obtidos pelo processo HDDR, sobre as propriedades magnéticas de ímãs do tipo NdFeB. As composições estudadas próximas da estequiométrica $(\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B})$, foram $\text{Nd}_{12,13}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{10-20}\text{B}_{5-8}\text{M}_{0,1-1}$ (M = Ga, Zr). As ligas foram homogeneizadas a 1120 °C por 20 h. sob atmosfera de Ar. Após o processo HDDR, o pó foi moído e classificado, com diâmetro de partícula abaixo de 420 μm . A coercividade permaneceu em torno de 14 kOe, para pós magnéticos com diâmetro de partícula entre 50-420 μm . Os maiores valores de remanência foram obtidos para os ímãs com tamanho de partícula entre 50 e 200 μm . O tamanho destas partículas é, aproximadamente, o mesmo dos grãos cristalinos $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})$ da liga antes do processamento. Isto sugere que a orientação cristalina dos grãos possa ser mantida durante o

processo HDDR. Contudo, os autores verificaram que as propriedades magnéticas diminuem para os ímãs produzidos com pós de diâmetro abaixo de 50µm. Esta queda foi atribuída ao aumento da oxidação do pó e também a tensões introduzidas durante o processo de moagem.

Tomida et al.^[75] estudaram a orientação cristalográfica no pó no estado desproporcionado, obtido com liga $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{11}\text{Ga}_{1,0}\text{Zr}_{0,1}\text{B}_7$ utilizando microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. Os autores observaram que, na etapa de desproporção, os produtos desproporcionados da liga com Ga e Zr não guardavam relação de orientação com a liga original NdFeB. Embora, os produtos desproporcionados não exibissem uma relação de orientação cristalográfica com a liga original NdFeB, os autores verificaram a presença de partículas muito finas de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, orientadas cristalograficamente, com diâmetro entre 10 e 100 nm. Estas partículas finas, estavam dispersas na mistura desproporcionada dentro dos grãos grosseiros de αFe , Fe_2B e, seus eixos cristalográficos, tinham direção quase paralela à do grão de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ original, sugerindo com isto a formação de textura na etapa de recombinação do pó HDDR.

Yi et al.^[76] estudaram, pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão, dois tipos de pós HDDR obtidos com ligas do tipo $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$. As composições utilizadas foram: (A) = $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{67,3}\text{B}_{16,6}\text{Zr}_{1,1}$ e (B) = $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{70}\text{B}_{15}$. Teores elevados de B foram introduzidos na liga, na tentativa de aumentar a interação entre Zr – B e evitar a formação de αFe nas ligas, no estado bruto de fusão. Os pós HDDR foram prensados a quente à temperatura de 900 °C. Os autores observaram que, a adição de Zr teve pouco efeito sobre as propriedades magnéticas dos pós das ligas, sendo, (A) $B_r = 575 \text{ mT}$; $iH_c = 985 \text{ kAm}^{-1}$ e (B) $B_r = 590 \text{ mT}$; $iH_c = 990 \text{ kA/m}^{-1}$. Observaram também que a adição de Zr não teve influência sobre a forma dos grãos da fase ϕ e, também, não introduziu anisotropia ao pó obtido, mesmo com uma redução de $\sim 1/3$ no tamanho médio de grão.

Rango et al.^[77] estudaram o efeito da adição de Zr e Ga no processo de hidrogenação de ligas $\text{Nd}_{11,76}\text{Fe}_{82,36}\text{B}_{5,88}$ (estequiométrica $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), $\text{Nd}_{11,75}\text{Fe}_{82,25}\text{B}_{5,85}\text{Zr}_{0,15}$, $\text{Nd}_{11,7}\text{Fe}_{81,8}\text{B}_{5,8}\text{Zr}_{0,7}$ e $\text{Nd}_{11,5}\text{Fe}_{80,2}\text{B}_{5,7}\text{Ga}_{2,6}$. As ligas foram tratadas termicamente a 1000 °C por 6 horas. Nas amostras sem Zr, foi observado que a difusão de H_2 pelos contornos de grão é muito mais rápida do que na região intragranular, de modo que, a difusão de hidrogênio é

dependente do tamanho dos grãos na liga original. A adição de Zr induziu a formação de plaquetas de ZrB_2 , observadas anteriormente por Matzinger^[51], que atuam como barreiras, limitando a difusão de hidrogênio para o contorno dos cristalitos, impedindo a completa reação de desproporção. Então, a adição de Zr permite uma reação de desproporção incompleta, com a produção de partículas de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nanométricas na mistura desproporcionada. Com isto, o efeito memória do Zr no crescimento orientado, pode ser explicado em termos da cinética da reação de desproporção. Uma reação incompleta de desproporção se faz necessária para a preservação de partículas de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ que não se decompõe, mantendo, desta forma, a orientação da liga original. Os autores concluíram que, a indução de anisotropia magnética, que depende fortemente das condições de processamento na aplicação de hidrogênio, ainda permanece confusa no processo HDDR. Com a adição de Ga a velocidade de desproporção teve um leve aumento, portanto, a indução de anisotropia não pode ser explicada em termos de reação parcial de desproporção. Desta forma, o papel do Ga, como elemento que favoreça a indução de anisotropia nestes sistemas ainda não está explicado.

Ahmed et al.^[78] estudaram os efeitos da adição de Nb em ligas do tipo NdFeB com composição $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Nb}_x\text{B}$ (onde $x = 0; 0,17; 0,34; 0,51; 0,85$). A adição de Nb resultou na formação das fases $\text{Nb}_{26}\text{Fe}_{32}\text{B}_{42}$ e $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$. Foi observado que, o aumento do teor de Nb na liga diminui a intensidade da reação de desproporção, devido ao aumento da quantidade das fases rica em Nd e Nb, que não se desproporcionam (análise por DTA). Os autores observaram também que, a solubilidade do Nb na fase matriz aumentou ligeiramente com o aumento do teor de Nb, como é mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 – Solubilidade do Nb na fase matriz

Liga	Teor de Nb na fase matriz
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{13,83}\text{Nb}_{0,17}\text{B}$	$0,31 \pm 0,23$
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{13,66}\text{Nb}_{0,34}\text{B}$	$0,36 \pm 0,48$
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{13,15}\text{Nb}_{0,85}\text{B}$	$0,43 \pm 0,17$

De acordo com Ahmed et al.^[79] a substituição de Fe por Nb em ligas estequiométricas, mostrou uma redução considerável no tempo de homogeneização, que também, impedia o crescimento de grão da fase matriz. O autor utilizou ligas com composições $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{81,3}\text{Nb}_1\text{B}_{5,9}$ e $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{80,3}\text{Nb}_2\text{B}_{5,9}$ e observou que, após a recombinação o tamanho médio de grão era $< 0,2 \mu\text{m}$, enquanto que, para a maioria das ligas do tipo NdFeB após tratamento HDDR, o tamanho de grão da estrutura recombinada é da ordem de $0,3 \mu\text{m}$. As melhores propriedades magnéticas foram observadas para os pós HDDR contendo 1 % at Nb ($B_r = 690 \text{ mT}$ e $iH_c = 449 \text{ kA/m}$). A liga com 2 % at Nb mostrou uma discreta diminuição na remanência, mas sua coercividade foi bastante afetada com o aumento do teor de Nb ($B_r = 640 \text{ mT}$ e $iH_c = 270 \text{ kA/m}$).

Clarke et al.^[80] estudaram a influência da reação HDDR em ligas NdFeB com e sem adição de Nb, na condição bruto de fusão. As ligas estequiométricas contêm uma quantidade significativa de dendritas de αFe e, a presença destas dendritas influencia a reação HDDR, isto porque, a reação de desproporção tem início na interface αFe / matriz. Para ligas com a presença de Nd no contorno de grão (fase rica) e sem αFe , a reação de desproporção teve início na interface rica em Nd / matriz. Verificaram também que, a etapa de recombinação não é sensível à presença de dendritas de αFe . Após a recombinação, o volume de dendritas de αFe foi reduzido drasticamente, assim como, notaram a ausência da fase rica em Nd. Ligas com pequenas adições de Nb na composição estequiométrica, produziram pós com altos teores de fase matriz, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e, sem dendritas de αFe . Estes pós HDDR apresentaram boas propriedades magnéticas isotrópicas ($B_r = 667 \text{ mT}$ e $iH_c = 1019 \text{ kA/m}$).

Em estudos utilizando microscopia eletrônica de transmissão, realizados por Tomida et al.^[81], em ligas do tipo $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{11}\text{B}_7\text{Ga}_1\text{Zr}_{0,1}$ na etapa de hidrogenação, eles observaram o aparecimento de uma fase tetragonal Fe_3B (t- Fe_3B) em um estágio anterior à desproporção. Esta fase possui retículo cristalino coerente e uma relação de orientação de um para um com a fase ϕ ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). Dentro da fase (t- Fe_3B), existem grãos finos de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ que coexistem com partículas de NdH_2 . O diâmetro das partículas de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ observadas tinha o tamanho aproximado de 50 nm e com orientação próxima da fase original $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Os autores concluíram que, a fase t- Fe_3B possui eixo cristalográfico comum e paralelo com a fase

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. As partículas de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ dentro da fase $t\text{-Fe}_3\text{B}$ preserva a orientação original. Partículas de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ similares às encontradas dentro da fase $t\text{-Fe}_3\text{B}$ também foram observadas embebidas pelos grãos das fases αFe e Fe_2B , o que indicou que a fase intermediária $t\text{-Fe}_3\text{B}$ se decompõe, na etapa de desproporção, nas fases αFe e Fe_2B , que são termodinamicamente mais estáveis. Desta forma, a coerência do retículo da fase $t\text{-Fe}_3\text{B}$ com a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e sua metaestabilidade, representa um papel significativo no mecanismo de indução de anisotropia no processo HDDR.

Materiais com elevada textura podem ser produzidos quando ligas do tipo $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ reagem com hidrogênio a altas temperaturas ($\approx 800^\circ\text{C}$). De acordo com Honkura et al.^[82] o aparecimento da anisotropia ou isotropia em pós magnéticos é determinado pela velocidade da reação entre $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e hidrogênio, que tem sido formulada em um processo dinâmico de hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (d-HDDR). Paralelamente ao desenvolvimento dos ímãs a indução da textura magnética continuou sendo investigada e vários mecanismos de anisotropia foram propostos. As posições de memória sugeridas atualmente são: grãos de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ não decompostos; grãos de Fe_2B ; tensões localizadas e grãos de Fe_3B ^[81,82,83]. Na hipótese de regiões de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ não decomposto o mecanismo de anisotropia é construído com base no fato de que a anisotropia aparece com a adição de cobalto em pós de liga do tipo NdFeB . Esta hipótese foi rejeitada porque textura também foi observada em pós de liga do tipo NdFeB sem Co ^[52]. Honkura et al.^[82] observaram que o aparecimento da anisotropia ou isotropia é determinado pela velocidade de reação entre o H_2 e NdFeB que comanda o processo d-HDDR. Com isto os autores propuseram a hipótese da fase Fe_2B para o mecanismo de anisotropia.

Gutfleisch et al.^[84] estudaram a indução de textura na liga $\text{Nd}_{16,2}\text{Fe}_{78,2}\text{B}_{5,6}$, por meio de um processo HDDR modificado, que é constituído de (a) desproporção sólida (s-HD) e (b) recombinação sob baixa pressão parcial de hidrogênio. O resultado que chamou a atenção dos pesquisadores foi a presença da fase tetragonal Fe_3B , com parâmetro de rede $a = 0,862\text{ nm}$ e $c = 0,426\text{ nm}$ para determinados tempos de desproporção (15; 30 e 180 min) como pode ser visto na Figura 10. A desproporção a 900°C , permite inicialmente a formação da fase metaestável, que se transforma em Fe e Fe_2B , enquanto que, após o processo convencional a fase Fe_3B não foi encontrada.

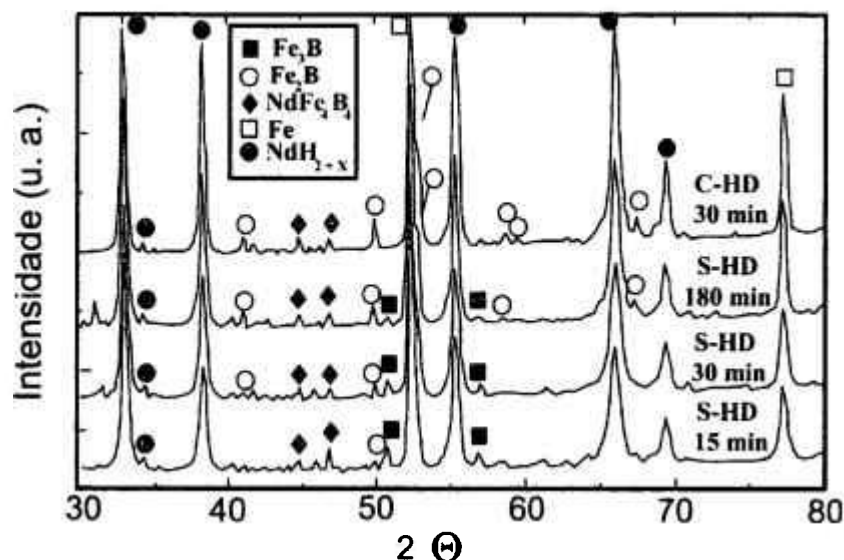


Figura 10 – Difração de RX de liga $\text{Nd}_{16,2}\text{Fe}_{78,12}\text{B}_{5,6}$ s-desproporcionada (s-HD), por 15, 30 e 180 min e desproporcionada convencionalmente (c-HD) por 30 min ($T = 900^\circ\text{C}$)^[84].

Os autores^[84] também não encontraram nenhuma evidência de nano partículas de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ dentro da mistura desproporcionada. O aumento do tempo de permanência do material a altas temperaturas transforma a fase Fe_3B em uma estrutura granular composta de Fe e Fe_2B . Eles concluíram que, a formação de uma fase tetragonal intermediária (Fe_3B) após a desproporção é vital para a indução de textura em ligas ternárias do tipo NdFeB pelo processo HDDR.

Na desproporção, o $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ que é tetragonal se decompõe em três fases, NdH_2 (cúbica) Fe (cúbica) e Fe_2B (tetragonal). Na recombinação o $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ se recristaliza a partir destas três fases. Dentre as três fases, somente o Fe_2B apresenta estrutura cristalina anisotrópica, indicando que esta fase pode ser crucial para o efeito memória. Os autores concluíram que o grau de alinhamento da fase Fe_2B depende da velocidade da reação. A fase Fe_2B memoriza suficientemente a direção da fase inicial $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, se a velocidade de reação entre a fase ϕ e o hidrogênio for baixa, e como resultado, na recombinação o $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ será anisotrópico. A fase Fe_2B precipita ao acaso, se a reação for à temperatura mais alta e, devido à elevação da pressão parcial de hidrogênio, o $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ será anisotrópico. A Figura 11 mostra esquematicamente a hipótese do efeito memória proposta.^[82]

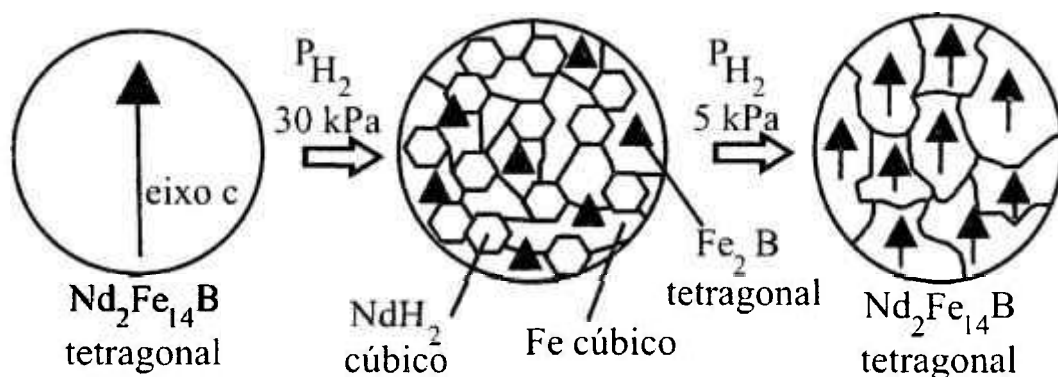


Figura 11 – Orientação hipotética da posição de memória: (esquerda) antes do processo (centro) estrutura desproporcionada com Fe_2B alinhado e (direita) grãos finos com textura após d-HDDR^[82].

3.5 Ímãs PrFeB

Kim et al^[85] utilizaram pequenas quantidades de Tb, para substituir o Pr e, também, Fe, Cr e Mn, para substituir o Co, visando aumentar a temperatura de reorientação dos spins de ligas do tipo $\text{Pr}_2\text{Co}_{14}\text{B}$, que é de aproximadamente 395 °C. As análises foram feitas por medidas de magnetização vs temperatura. Os resultados mostraram que a temperatura de reorientação de spins é aumentada com a substituição de Co por Fe, atingindo um máximo de 575 °C, em amostras com 25 % Fe $\text{Pr}_{13}(\text{Co}_{0,75}\text{Fe}_{0,25})_{80}\text{B}_7$. Os autores observaram entretanto que a temperatura de Curie das amostras diminuía continuamente com o aumento do teor de Fe.

Kim et al^[38] estudaram o comportamento de absorção, dessorção, desproporção e recombinação, de ligas do tipo PrFeB , com adições de Co, Ga e Zr. Segundo os autores, a reação de absorção de H_2 para a liga PrFeB , tem início aproximadamente à temperatura de 80 °C. Com adição de cobalto, de 6-24 % at., a temperatura de absorção de hidrogênio variou de 70 a 100 °C. Para ligas com teor de Co de 12 % at., a reação de desproporção ocorreu a 955 °C, que corresponde à temperatura de recombinação no processo HDDR. Os autores verificaram que o efeito mais significativo da adição de cobalto ao sistema PrFeB , é a diminuição da temperatura de recombinação em comparação com a liga $\text{Pr}_{13}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$. A

decomposição da mistura, pela adição de Co, é considerada como sendo menos estável e, então, a reação de recombinação tem início a temperaturas mais baixas.

Faria et al.^[86], estudaram os efeitos do Co, Zr, Nb, Ga e Dy sobre as propriedades magnéticas de ímãs obtidos com pós de ligas PrFeB, no estado bruto de fusão e homogeneizados, utilizando o processo HDDR. Os autores obtiveram valores de remanência e coercividade, para a liga tipo PrFeCo_xBGaZr (x =16% at), similares aos encontrados por Kim^[38] que utilizou uma liga com 24 % at. Co, Faria et al. observaram que altos teores de Co não influenciam, substancialmente, a coercividade de ímãs permanentes à base de Pr obtidos pelo processo HDDR.

Faria et. al.^[44], estudaram a anisotropia em pós HDDR da liga Pr_{13,7}Fe_{63,5}Co_{16,7}B₆Zr_{0,1} e compararam com pó de liga à base de Nd (Nd_{13,7}Fe_{63,5}Co_{16,7}B₆Zr_{0,1}) e compararam com pó de uma liga comercial à base de Nd (MQA-T), com as mesmas composições. O nível de anisotropia foi estimado pelo grau de alinhamento (α) que foi calculado pela expressão:

$$\alpha = [1-(m_r / M_r)] \times 100\%$$

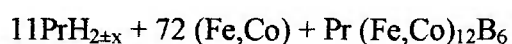
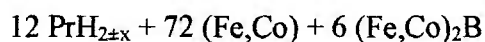
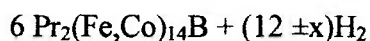
onde, M_r e m_r , correspondem à magnetização remanente, ao longo do eixo de fácil magnetização ($\parallel$) e ao eixo de difícil magnetização ($\perp$), respectivamente. Os pós magneticamente anisotrópicos foram obtidos de ligas tratadas termicamente. Para o ímã HDDR de PrFeCoBZr a magnetização na direção de fácil magnetização foi de 126 J/Tkg e o grau de alinhamento (α) foi de 76 %. Para a liga à base de Nd sob as mesmas condições, nenhuma propriedade magnética significativa foi observada. Para a liga comercial MQA-T, medidas usando a mesma técnica mostraram uma remanência menor, 119 J/Tkg na direção de fácil magnetização e um grau de alinhamento menor, de 69 %. A coercividade intrínseca do ímã HDDR da liga comercial foi de 916 kA/m como pode ser visto na Tabela 7. De qualquer forma, o aspecto mais importante ao se utilizar ligas tipo Pr-Fe-B no processamento HDDR, quando comparado ao sistema Nd-Fe-B, é a possibilidade de um melhor controle do crescimento de grão.

Tabela 7 – Propriedades magnéticas de pós HDDR de ligas à base de Pr e da liga comercial MQA-T, à base de Nd (erro $\pm 2\%$)^[86].

Material HDDR	M_r J/Tkg	m_r J/Tkg	α %	Br^a T	H_c KA/m	$(B_r^2 / 4\mu_0)$ KJ/m ³
$Pr_{13,7}Fe_{63,5}Co_{16,7}B_6Zr_{0,1}$	126	30	76	1,2	680	286
MQA-T	119	37	69	1,1	916	241

$$^a Br = 4\pi\rho_T M_r 10^{-4}$$

Cannesan et al.^[87], estudaram a evolução da microestrutura, na etapa desproporcionada de ligas do tipo $PrFeB(Co,Zr)$, utilizando difração de RX e espectroscopia Mössbauer. Os autores observaram que a temperatura de absorção de H_2 depende, principalmente, do estado superficial de amostra. Neste estudo, os pós foram processados a 680 °C, 770 °C, 860 °C e 920 °C. Na desproporção, verificaram que a 680 °C a amostra não estava completamente desproporcionada e, a 770 °C estava constituída principalmente da mistura de $PrH_{2\pm x}$, (Fe,Co) e $(Fe,Co)_2B$. A 860 °C os autores notaram a presença de uma nova fase, o boreto $Pr(Fe,Co)_{12}B_6$. Os pós da liga $Pr_{13,7}Fe_{63,5}Co_{16,7}B_6Zr_{0,1}$ foram processados com diferentes tempos de recombinação à temperatura de 860 °C, que foi considerada a temperatura ideal para o processamento HDDR de ligas à base de Pr. Como pode ser visto na Figura 12 a fase boreto está presente na amostra que foi resfriada rapidamente, após recombinação ($t = 0$ min), juntamente com a fase 2-14-1. Com o aumento do tempo de recombinação, o boreto $Pr(Fe,Co)_{12}B_6$ que é metaestável desaparece. A reação de desproporção da fase 2-14-1, contendo Co, pode ser descrita como:



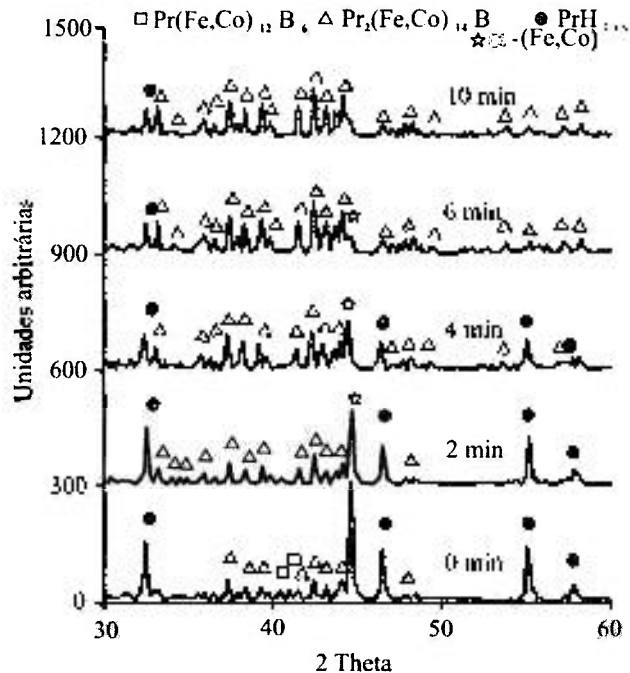


Figura 12 – Difratoograma de pós recombinados $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Zr}_{0,1}$ com diferentes tempos de recombinação^[87].

A presença do boreto pode ser atribuída à reação entre o hidreto de Praseodímio, que se torna menos estável com a temperatura, com o $(\text{Fe,Co})_2\text{B}$. A presença desta fase, no material parcialmente recombinado, indica uma possível função na indução da anisotropia. Portanto, esta fase pode promover uma orientação dos grãos originais, favorecendo a orientação preferencial dos grãos recombinados 2-14-1. A temperatura na etapa de dessorção de hidrogênio influenciou claramente a indução da anisotropia^[87].

Faria et al^[88] estudaram as propriedades magnéticas e microestruturais de ímãs permanentes, produzidos a partir de pós HDDR, obtidos com as ligas $\text{TR}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Zr}_{0,1}$ (TR = Pr / Nd), no estado bruto de fusão e após tratamento de homogeneização. As ligas foram tratadas a 1100 °C por 20 h. e as amostras foram prensadas isostaticamente e moldadas com parafina. As propriedades magnéticas obtidas mostraram que é possível produzir pós altamente anisotrópicos com a liga $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Zr}_{0,1}$, após tratamento de homogeneização. Ímãs preparados com a liga à base de Nd, com mesma composição e condições de processamento, não exibiram propriedades magnéticas significativas. Os autores

observaram uma substituição de Fe por Co na fase matriz (Pr:Fe:Co de ~ 2:10:2,3). Nenhuma mudança na composição da fase matriz foi observada após tratamento de homogeneização. Outra constatação foi o aumento na temperatura de Curie em relação ao material convencional de, aproximadamente, 11 °C por porcentagem atômica de Co.

Saccone et al^[89] encontraram quantidades significativas de boretos do tipo t-Fe₃B e Pr(Fe,Co)₁₂B₆ após tratamento s-HDDR em pós de ligas do tipo Pr_{13,7}Fe₈₀B₆ (A) e Pr_{13,7}Fe_{63,5}Co_{16,7}B₆Zr_{0,1} (B). Os autores observaram que o boreto t-Fe₃B estava presente somente na liga (A) e, o Pr(Fe,Co)₁₂B₆ na liga (B). Estas fases não foram detectadas nos pós, após o tratamento HDDR convencional. Sob condições específicas de processamento, as ligas processadas convencionalmente, são isotrópicas. Para os dois tipos de liga a indução de textura foi mais pronunciada em amostras s-HDDR a 875 °C. Os autores relacionaram este fato, à quantidade relativa de boreto intermediário obtido após a recombinação. Maiores quantidades de Fe₃B ou Pr(FeCo)₁₂B₆ proporciona um maior grau de textura no material recombinado.

Cannesan et al^[90] obtiveram ímãs de pós HDDR altamente anisotrópicos com composição Pr_{13,7}Fe_{63,5}Co_{16,7}B₆M_{0,1} (M = Zr, Nb). As ligas utilizadas passaram por tratamento térmico de homogeneização, com diferentes tempos de permanência, à temperatura de 1100 °C. Os autores observaram que, após o processo de homogeneização, o tamanho de grão da liga com 0,1 % at de Nb foi significativamente maior que o da liga com 0,1 % at. Zr. Com este resultado concluíram que, as ligas não se comportam da mesma forma durante o processo de homogeneização e que, o Zr foi mais efetivo em inibir o crescimento de grão durante o processo de homogeneização. O processo HDDR foi realizado sob as mesmas condições para as duas ligas, com patamar de 10 min. de desproporção a 860 °C. As propriedades magnéticas dos ímãs foram visivelmente superiores após o tratamento de homogeneização das ligas. As propriedades magnéticas, apresentaram um valor máximo para os ímãs produzidos a partir de pós HDDR obtidos com a liga tratada por 20 hs. Após este tempo, com 24 hs de tratamento, apenas a coercividade intrínseca teve seu valor aumentado. Após o tratamento HDDR, os autores concluíram que, o Nb exibe um melhor controle sobre o crescimento de grão que o Zr.

3.6 Influência do Cobalto sobre o parâmetro de rede.

Jiang et al^[91] estudaram as propriedades magnéticas e cristalográficas de ligas do tipo $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$, com $x \leq 1,5$. Os autores observaram que os valores de a_0 e c_0 aumentavam com o aumento do teor de ferro. A variação mais pronunciada do parâmetro de rede foi observada no plano basal. O espaçamento c_0 é determinado pelo contacto Co – Co e quando o cobalto é parcialmente substituído por pequenos átomos de boro, uma notável retração ocorre no eixo c_0 . Já o espaçamento a_0 é determinado pelos contatos entre os átomos de Pr e Co e, quando o cobalto é substituído, por átomos grandes de Fe, tem-se um aumento no espaçamento a_0 . A dependência dos parâmetros de rede em função da composição é mostrada na Figura 13.

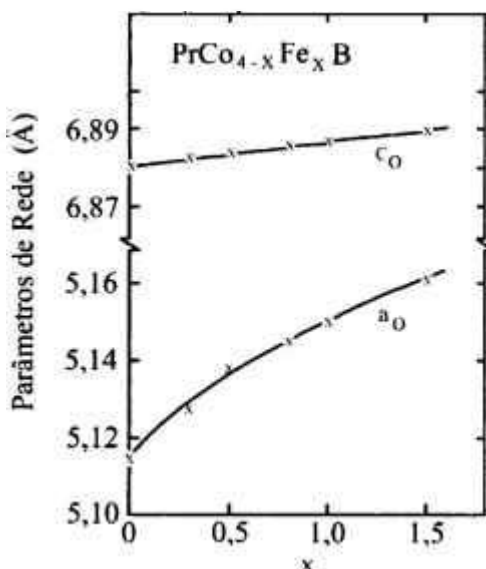


Figura 13 – Parâmetro de rede para ligas do tipo $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ em função da composição^[91].

Pedziwiatr et al^[92] estudaram a influência da substituição de Fe por átomos de cobalto, nas propriedades magnéticas e cristalográficas para o sistema $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$, onde $x = 0 - 14$ % at. Geralmente a substituição de ferro por cobalto, no sistema mencionado, resulta em uma diminuição monotônica do parâmetro de rede com o aumento da concentração de cobalto, alterando as distâncias interatômicas, que são fundamentais para as interações de troca. A Figura 14 mostra a variação do parâmetro de rede do sistema $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$. Os átomos de

cobalto, que são menores que os de ferro, acomodam-se de maneira a promover um melhor empacotamento na estrutura cristalina.

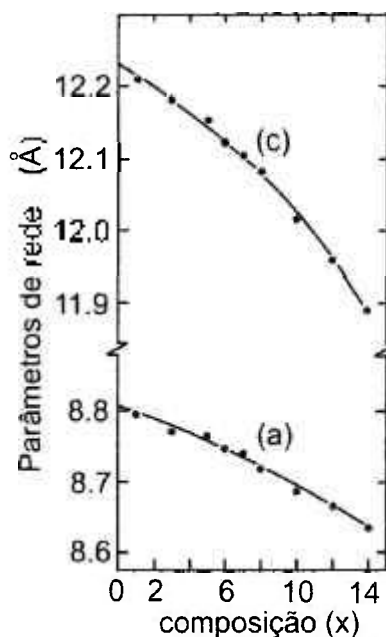


Figura 14 – Variação do parâmetro de rede no sistema $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$ ^[92].

Como pode ser visto na Figura 14, o parâmetro de rede c_0 diminui mais rápido que o a_0 e de forma não linear. Mudanças nas distâncias interatômicas deste sistema, resultam em uma interação envolvendo diferentes posições **3d**. Estas considerações são de grande importância porque as interações de troca **3d - 3d** são ligações fortes e, elas determinam, principalmente, o valor da temperatura de Curie. Para os sistemas, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$ e $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$ a temperatura de Curie (T_c) aumenta substancialmente com a adição de cobalto. De acordo com os autores^[92], para baixas concentrações de cobalto ($x \leq 6$), o aumento na temperatura de Curie é de aproximadamente 50 K por porcentagem atômica de átomos de ferro substituído por átomos de cobalto. Para altos teores de cobalto, a mudança na temperatura de Curie é bem menor, de aproximadamente, 14 K por porcentagem atômica. Os autores^[92] concluíram que, para baixas concentrações de cobalto, os átomos de cobalto substituem os de ferro em posições envolvendo interações de troca negativa, principalmente, nas posições $16k_2$ e $8j_2$. Os átomos de ferro localizam-se preferencialmente nas posições $8j_2$. Para altas concentrações de cobalto no sistema ($x \geq 6$), as posições preferenciais já estão ocupadas, portanto, os átomos de cobalto ocupam posições vazias que não possuem tanta influência sobre a T_c . Quando o

cobalto substitui átomos de Fe no sistema, a magnetização de saturação (M_s) aumenta ligeiramente até $x = 1$ e, então, diminui para valores elevados de x como mostrado na Figura 15.

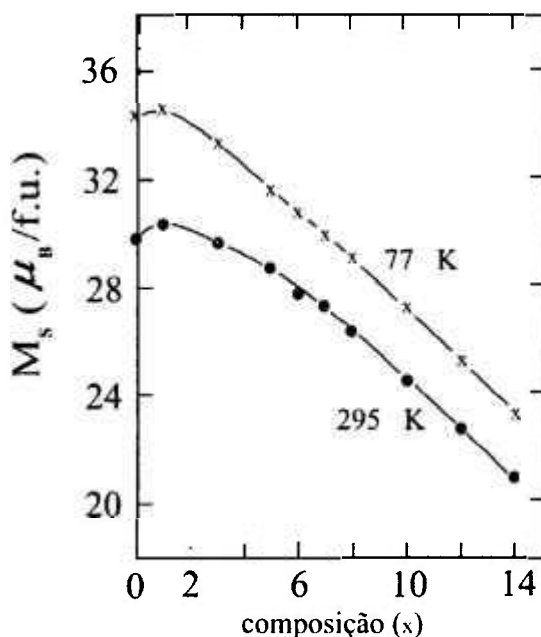


Figura 15 – Variação da magnetização de saturação em função da composição no sistema $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}^{[92]}$.

Sagawa et al^[93] estudaram a substituição de ferro por cobalto no sistema $\text{Nd}_{15}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{77}\text{B}$ ($x = 0,1; 0,2$). Os autores verificaram que a T_c do composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ aumenta com o teor de cobalto. A tabela 8 mostra os valores obtidos das propriedades magnéticas e T_c na qual se pode notar claramente a influência da substituição do ferro por cobalto.

Tabela 8 - Propriedades magnéticas e T_c para ligas variando-se o teor de cobalto.

Composição	Br (T)	iH_c (kA/m)	(BH)max (kJ/m ³)	T_c (K)
$\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$	1,23	960	290	585
$\text{Nd}_{15}(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_{77}\text{B}_8$	1,23	800	290	671
$\text{Nd}_{15}(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{77}\text{B}_8$	1,21	820	260	740

3.7 Mecanismos de coercividade

O estudo das ligas PrFeB / NdFeB tem gerado um grande interesse nas pesquisas de materiais magnéticos. O principal propósito é o entendimento do comportamento da coercividade, para que se torne possível obter um método para se melhorar as propriedades magnéticas finais dos ímãs produzidos com estas ligas^[94].

A coercividade é uma das propriedades mais importantes dos materiais magnéticos duros, do ponto de vista da utilização tecnológica, portanto, o entendimento deste mecanismo é um desafio aos pesquisadores.

Em materiais magnéticos duros, a coercividade não é uma propriedade intrínseca material. A magnetização reversa é constituída por uma série de processos locais chamados do “nucleação real”. Na realidade existem dois fenômenos responsáveis pela coercividade e magnetização reversa em ímãs TR – MT que são; nucleação de domínios reversos e propagação de paredes de domínios (ancoramento e desancoramento das paredes) que, resultam em $H_c \ll H_A$, fenômeno conhecido como paradoxo de Brown^[95,96].

De acordo com o modelo de Stoner – Wohlfarth a magnetização reversa, em um sistema altamente isotrópico, deverá ocorrer por rotação coerente do vetor de magnetização, com o campo coercivo H_c sendo igual ao campo anisotrópico H_A , embora, na maioria dos casos, o campo coercivo seja muito mais fraco que o campo anisotrópico. Esta redução na coercividade é devida, principalmente, à influência dos defeitos estruturais e, na maioria dos casos, a uma estrutura não homogênea^[95].

Por outro lado, um aumento da coercividade se deve ao mecanismo pelo qual o surgimento de domínios reversos é dificultado ou após a sua nucleação, a movimentação das paredes de domínio é dificultada pela presença de heterogeneidades microestruturais.

As Figuras 16 (a e b) mostram, esquemas das curvas de histerese segundo os dois mecanismos citados. Quando a coercividade é controlada por nucleação de domínios reversos Fig. 16 (a), a indução resiste à desmagnetização até um certo valor de H no sentido contrário

(H_n). Quando a coercividade é controlada por restrição ao movimento de paredes de domínio (pinning)

Fig. 16 (b). O movimento das paredes tem dois efeitos distintos, o dobramento da parede e sua translação. O dobramento da parede é um processo reversível e acontece em baixos campos de amplitude. A parede se expande como uma membrana elástica sob a ação do campo magnético e quando o mesmo é retirado, a parede retorna a sua posição original. Este efeito se torna irreversível se durante este processo a parede encontre posições de ancoramento, que começam seu relaxamento uma vez que o campo seja removido. A translação da parede de domínio é normalmente irreversível, a não ser que o material seja suficientemente puro onde a parede possa ocorrer em uma região do material livre de defeitos^[97,98].

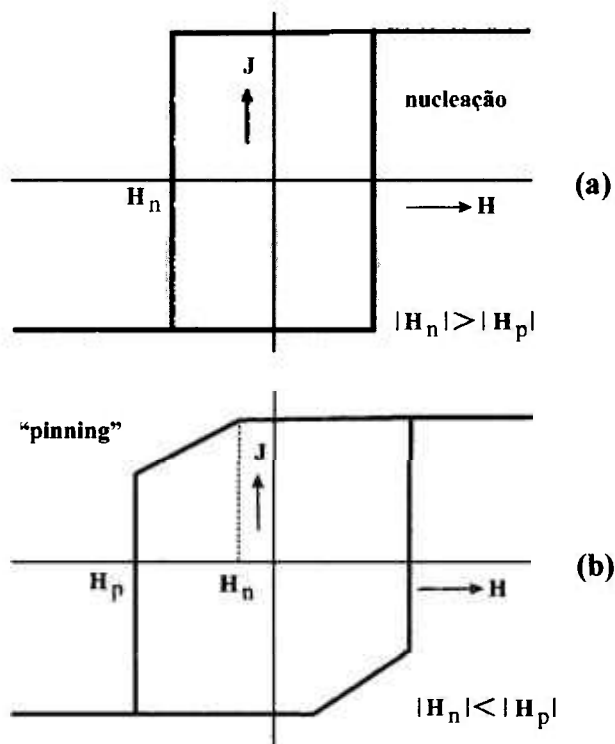


Figura 16 - Curvas de histerese segundo os dois mecanismos de coercividade: (a) nucleação e (b) ancoramento (pinning)^[97]

As propriedades intrínsecas do material magnético são as que dependem diretamente da estrutura cristalina, composições químicas, temperatura de Curie, magnetização espontânea

(M_s), energia anisotrópica (K_1) ou campo anisotrópico H_A . Em muitos ímãs permanentes a remanência tem valores próximos de $\mu_0 M_s$, da fase magnética principal. Uma pequena redução neste valor pode ser devido à presença de fases não magnéticas ou orientação imperfeita, algumas vezes necessária, como por exemplo, adição de elementos de liga ou imperfeições introduzidas no processamento dos ímãs.

As propriedades requeridas em ímãs permanentes são:

- (a) Manutenção de uma magnetização espontânea para criar um campo magnético externo à temperatura ambiente e acima dela.
- (b) Resistência a desmagnetização quando submetidos a um campo contrário à sua magnetização, numa faixa significativa de valores de campo.

Estas propriedades extrínsecas são quantificadas, respectivamente, pela remanência B_r ($= \mu_0 \cdot M_r$) e campo coercivo H_c (B_c / μ_0), sendo o último, para o qual a remanência é reduzida a zero^[99].

Paredes de domínios ferromagnéticos são a chave para o caráter ferromagnético de um material e, seu comportamento, determina as propriedades e desempenho dos mesmos em muitas aplicações. O desempenho de ímãs permanentes é caracterizado pelo seu campo coercivo. Se, somente, um pequeno campo magnético externo, é requerido para que um domínio de magnetização reversa movimente uma parede de domínio através do ímã, ele tem baixo campo coercivo e, é tido como magneticamente mole. Contudo, se houver algum tipo de obstáculo ao movimento das paredes de domínio, o campo coercivo será alto e o material considerado um ímã permanente. Este mecanismo é conhecido como ancoramento de parede de domínio^[100].

De acordo com Livingston^[101] a nucleação de domínios reversos é mais provável:

- (a) em superfícies irregulares com grandes campos desmagnetizantes e,
- (b) em situações nas quais haja variação na composição química ou nas propriedades físicas, com a diminuição da anisotropia cristalina, localmente.

A coercividade, que é controlada por nucleação, pode ser aumentada pela redução ao mínimo, da densidade e tamanho dos defeitos nucleantes.

Schrefl et al^[102], utilizaram a técnica de análise de elemento finito para confirmar que a energia magnetostática entre grãos e, interações de troca afetam, drasticamente, o mecanismo de magnetização reversa em ímãs controlados por nucleação. A pesquisa sobre os campos de nucleação de grãos acoplados magneticamente, enfatiza o importante papel das fases não magnéticas no contorno dos grãos alinhados, para o aumento da coercividade. Interações magnetostáticas, de longo alcance entre os grãos, reduzem o campo coercivo de partículas idealmente orientadas. A troca de acoplamento de grãos vizinhos, que perderam a orientação, causa um estado magnético forte e não homogêneo próximo à interface das partículas, que, favorece a nucleação de domínios reversos. A interação de troca entre grãos reduz consideravelmente o campo coercivo, especialmente se, o ângulo entre o eixo de fácil magnetização do grão adjacente for alto.

Anisotropia magneto cristalina é a propriedade que decorre da preferência dos ímãs atômicos se orientarem segundo eixos cristalinos do material. Para movimentar os ímãs atômicos da direção preferencial (eixo fácil) para o eixo menos favorável (difícil) é necessária uma considerável quantidade de energia. A anisotropia cristalina é sem dúvida maneira mais efetiva para evitar a magnetização reversa pelo processo de rotação. Esta energia promove uma barreira, impedindo o afastamento da direção de fácil magnetização (baixa energia), evitando o processo de rotação coerente e incoerente, independentemente da fração volumétrica e tamanho de partícula. Esta dificuldade de rotação dos momentos atômicos devido à anisotropia cristalina é que possibilita a retenção da magnetização em certos materiais. A anisotropia de um cristal é, geralmente, expressa em termos de constantes anisotrópicas (K) expressa da seguinte forma:

$$E = K_1 \text{seno}^2 \theta + K_2 \text{seno}^4 \theta + \dots \quad [101][102]$$

Outra quantidade usada para descrever a anisotropia é o campo anisotrópico (H_A), necessário para movimentar a magnetização da direção fácil para outra, e é dada por:

$$H_A = 2 K_1 / \mu_0 M_s$$

onde M_s é a magnetização de saturação para uma direção específica, a uma determinada temperatura^[103].

O crescimento de domínios reversos pode ser impedido pela precipitação de uma segunda fase, que pode ancorar as paredes de domínio. A coercividade produzida pela distribuição de centros de ancoramento não depende somente da densidade e resistência dos centros de ancoramento, mas também da flexibilidade das paredes de domínio.

Givord et al.^[95] propuseram um modelo para a magnetização reversa. A magnetização reversa é constituída de uma série de processos locais, dos quais, o primeiro é denominado de “nucleação real” e acontece dentro de um defeito. Propuseram também uma análise de campo coercivo H_c , por meio de um outro parâmetro experimental, o volume de ativação. Os resultados obtidos rejeitam a condição de controle por nucleação real para a coercividade. Os autores^[95] mostraram que, outro processo está necessariamente envolvido, o ancoramento das paredes de domínio nos volumes massivos dos grãos. Este processo corresponde à passagem e expansão da parede magnética, do defeito para a fase dura principal. Durante esta passagem, a energia da parede aumenta progressivamente, além disto as paredes se movem para dentro de regiões com propriedades semelhante àsquelas da fase dura principal, com isto, sua área superficial aumenta. Os autores concluíram que este modelo é adequado para descrever a dependência da temperatura de H_c em ferrites e ímãs permanentes do tipo PrFeB, mas inadequado para ímãs do tipo NdFeB.

De acordo com Kawashita et al.^[57], o mecanismo de coercividade predominante em pós magnéticos obtidos pelo processo HDDR, é o de nucleação, no qual regiões ricas em Terras Raras presentes nos contornos de grão da fase $Nd_2Fe_{14}B$ recombinação, têm uma ampla função na manifestação da coercividade.

Ming et al.^[104], estudando força coerciva em pós magnéticos, concluíram, contrariamente a Kawashita et al.^[57], que o mecanismo de endurecimento destes pós é promovido pelo ancoramento das paredes de domínio pelos contornos de grãos da fase principal (magneticamente dura 2-14-1) e, da fase rica em Nb, que está distribuída homogeneamente ao redor de alguns conglomerados compostos de grãos finos de $Nd_2Fe_{14}B$. Desta forma, a força coerciva dos pós é determinada, principalmente, pelo ancoramento das paredes de domínio pela fase rica em Nb e nos contornos de grãos.

Como pode ser observado, na literatura, não existe um consenso sobre o mecanismo que determina efetivamente o aparecimento da força coerciva em pós magnéticos.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, foram utilizadas ligas comerciais à base de praseodímio, fornecidas pela Less Common Metals (England), produzidas por fusão convencional, na forma de lingotes (Figura 17).

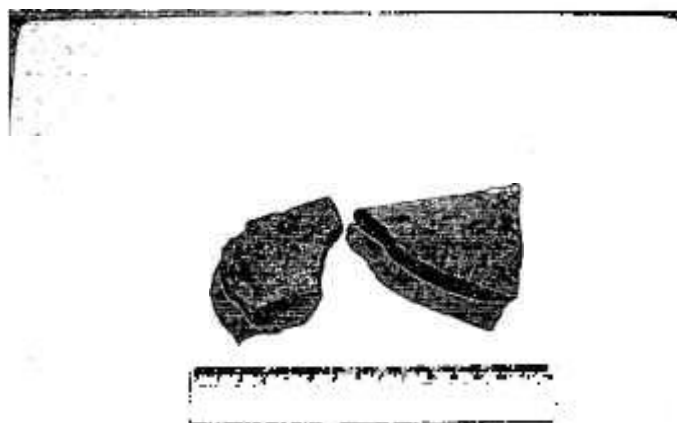
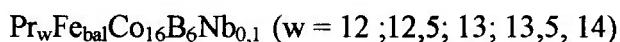
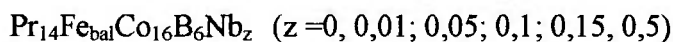
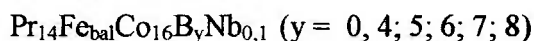
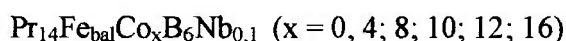


Figura 17 – Liga magnética na forma como recebido.

As ligas, $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$, $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ e $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6$ foram utilizadas como padrões.

As variações sistemáticas foram para as seguintes ligas:



As ligas foram utilizadas no estado bruto de fusão e após tratamento de homogeneização a 1100 °C por 20 horas sob vácuo.

4.1 – Processamento dos ímãs HDDR

Para obtenção de ímãs, pelo processo HDDR, adotou-se o seguinte procedimento. As ligas magnéticas foram quebradas em pequenos pedaços e a massa utilizada foi de aproximadamente 9 gramas, acondicionados em um cadinho de aço inoxidável. O sistema foi submetido a um vácuo de 10^{-1} mbar. Em seguida foi introduzido gás hidrogênio (H_2) até uma pressão de 0,93 MPa. Após a hidrogenação à temperatura de 100 °C, o sistema foi mantido

nesta temperatura por 30 minutos. Após este patamar, a temperatura foi aumentada a uma taxa de 15 °C/min até 760 °C e em seguida, o aumento da temperatura foi de 5 °C / min até atingir 860 °C, com um patamar de 15 min. para que ocorresse a desproporção da liga. Após esta etapa, a dessorção e recombinação das ligas foram realizadas sob vácuo, até atingir 10^{-1} mbar (tempo < 10 min) e, então, a retorta foi retirada do forno e resfriada rapidamente até a temperatura ambiente. A Figura 18 mostra o sistema utilizado para a preparação de pós HDDR e, a Figura 19, o esquema de tratamento térmico utilizado para obtenção de pós pelo processo HDDR.



Figura 18 – Sistema para preparação de pós HDDR.

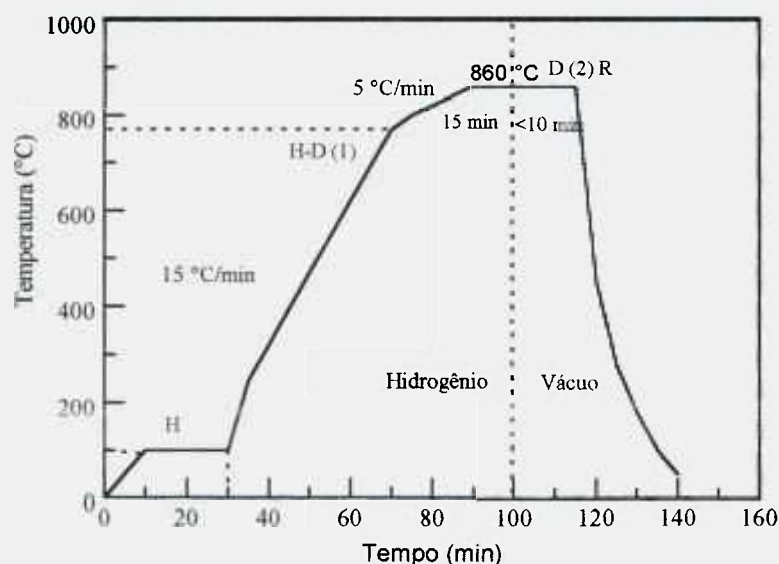


Figura 19 – Esquema do ciclo de tratamento térmico para obtenção de pós via HDDR, onde: H (hidrogenação); D1 (desproporção); D 2 (dessorção) e R (recombinação).

O pó resultante foi cominuído em almofariz de ágata e feita a classificação granulométrica. A faixa utilizada para produção dos ímãs ficou abaixo de 74 μm , e o pó ($\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$) que foi caracterizado quanto a sua morfologia por microscopia eletrônica de varredura está mostrado na Figura 20. O pó foi, então, colocado em molde de borracha, alinhado sob um campo de 6 Tesla e compactado em prensa isostática a frio, a uma pressão de 200 MPa.

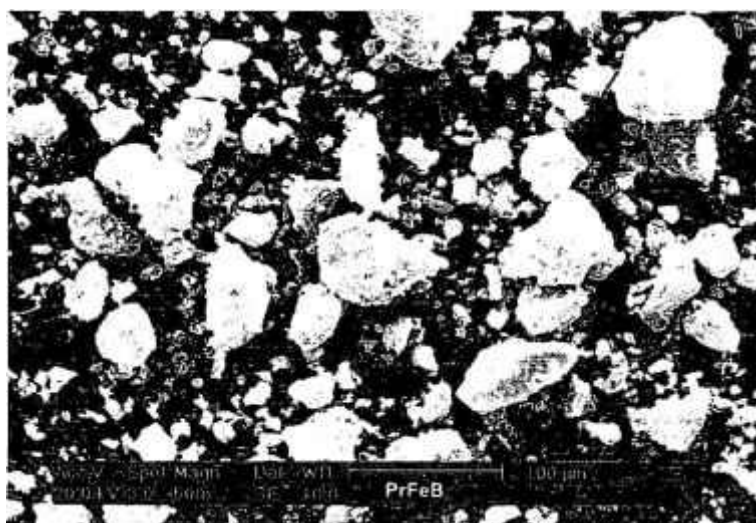


Figura 20 – Pó HDDR utilizado na preparação dos ímãs HDDR(< 74 μm).

Os compactados foram consolidados com parafina fundida. As amostras foram imantadas utilizando-se um magnetizador LDJ 450-20C com pulso magnético de 6 Tesla. As curvas de desmagnetização foram obtidas utilizando-se um permeâmetro LDJ BH 5000. Os valores de remanência foram normalizados supondo-se 100 % de densidade ($d = 7,5$) considerando uma relação linear entre densidade e remanência.

4.2 – Caracterização microestrutural das ligas magnéticas e pó HDDR

A caracterização microestrutural das ligas foi feita pela técnica convencional de metalografia (embutimento, lixamento e polimento).

Microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para a identificação das fases, por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDX) e observação dos pós HDDR obtidos e as micrografias foram utilizadas para análise da fração volumétrica das fases.

A microscopia óptica utilizando efeito Kerr foi feita, para observação da variação do tamanho de grão por análise de imagem.

As análises de imagem foram feitas em um analisador Buehler (Omnimet Enterprise). A distribuição das fases é representada pela distribuição dos diâmetros circulares. A medida do diâmetro circular é determinada por um soft-ware que calcula a área do objeto para depois associá-la a área do círculo equivalente. O percentual de uma fase é definido como sendo a razão entre sua área segmentada e a área total do campo a ser medido^[105]. A figura 21 mostra imagem capturada e imagem da área analisada.

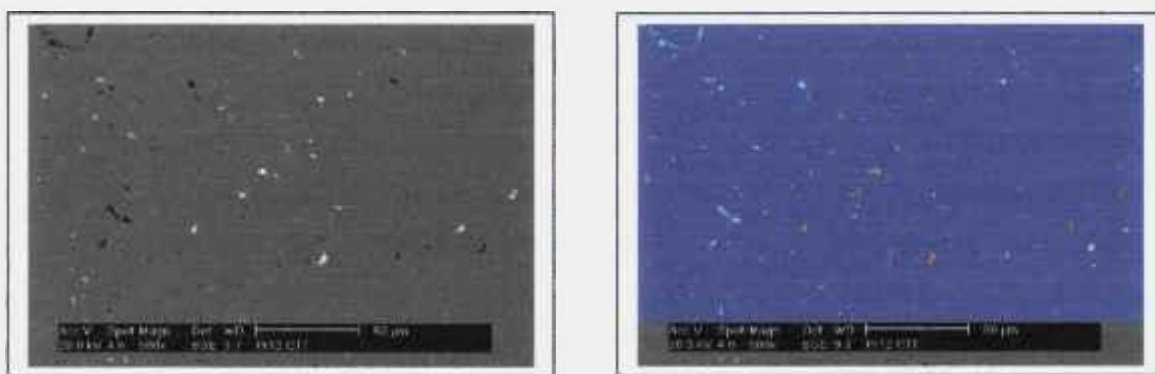


Figura 21 – Imagem utilizada e imagem da análise.

4.3 – Medidas de temperatura de Curie

As medidas de Temperatura de Curie foram feitas utilizando-se um Analisador de Transição Magnética (ATM-IPT). O sistema registra a susceptibilidade magnética do material em função da temperatura. Ao atingir a temperatura de transição ferro-paramagnética, a susceptibilidade sofre alterações bruscas identificando a temperatura de Curie.

O equipamento consiste basicamente de um forno resistivo, onde é colocada a amostra juntamente com o termopar. A câmara interna do forno trabalha sob atmosfera inerte para proteger a amostra contra oxidação.

A câmara externa é mantida sob vácuo para evitar a dissipação de calor para as bobinas. Um campo magnético é aplicado pela bobina externa. O sinal induzido nas bobinas internas, é enviado a um amplificador “lock-in” que, conectado a um computador, permite o registro da susceptibilidade em função da temperatura^[97]. As medidas foram feitas utilizando-

se um campo magnético de 333 Hz e a taxa de aquecimento foi de 1 °C/min. O esquema do equipamento é mostrado na Figura 22.

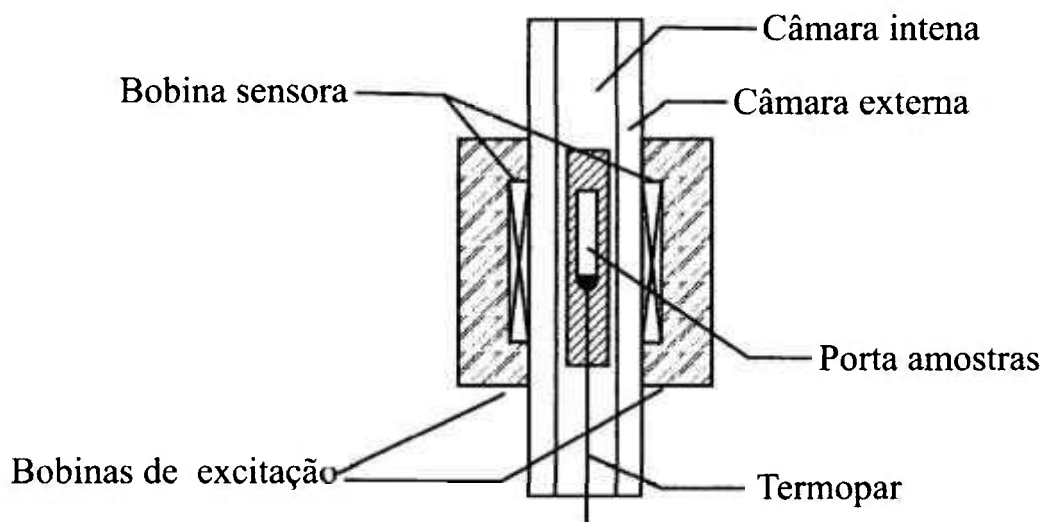


Figura 22 – Esquema do analisador termo-magnético^[97].

4.4 – Grau de alinhamento

O grau de alinhamento dos ímãs foi calculado pela equação $B_r = \langle \cos \theta \rangle f P \mu_0 M_s$ ^[103].

Onde:

f = fração volumétrica de grãos magnéticos. A fração volumétrica pode variar de zero até um ($0 \leq f \leq 1$).

P = relação entre a densidade teórica (ρ_t) e a densidade real (ρ_r).

$\mu_0 M_s$ = magnetização de saturação (depende do material utilizado no processo). No caso da liga estequiométrica $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\mu_0 M_s = 1,58 \text{ T}$.

$\langle \cos \theta \rangle$ = orientação cristalográfica média dos grãos magnéticos. Quanto maior o número de grãos monocristalinos com orientação na direção de fácil magnetização maior será a remanência.

O fator $\langle \cos \theta \rangle$ varia de 0,5 para grãos aleatoriamente orientados até 1 no caso de orientação cristalográfica ideal.

5. - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - Composição química das ligas magnéticas

As Tabelas de 9 a 13 mostram os resultados das análises químicas das ligas magnéticas como recebidas. Todas as ligas contêm cerca de 0,1 % em peso de Al que, segundo o fabricante, é incorporado, tanto pela matéria prima, quanto pelos materiais utilizados no processamento.

Tabela 9 – Composição química das ligas magnéticas utilizadas como padrões.

Composição Nominal (% at)	Composição Química Analisada (% em massa)					
	Pr	Fe	Co	B	Nb	Al
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$	30,30	68,62	---	0,99	---	0,09
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	30,11	68,68	---	0,97	0,14	0,10
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6$	30,01	54,56	14,31	1,01	---	0,11

Tabela 10 – Composição química das ligas magnéticas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9-x}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ como recebidas.

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

Tabela 11 – Composição química das ligas magnéticas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64-y}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_y$ como recebidas.

Composição Nominal (% at)	Composição Química Analisada (% em massa)					
	Pr	Fe	Co	B	Nb	Al
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,99}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,01}$	30,21	54,27	14,39	1,00	0,02	0,11
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,95}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,05}$	30,13	54,26	14,40	1,01	0,09	0,11
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,85}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,15}$	30,34	54,01	14,27	1,01	0,23	0,14
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,5}$	29,79	54,09	14,40	0,96	0,67	0,09

Tabela 12– Composição química das ligas magnéticas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9-z}\text{Co}_{16}\text{B}_z\text{Nb}_{0,1}$ como recebidas.

Composição Nominal (% at)	Composição Química Analisada (% em massa)					
	Pr	Fe	Co	B	Nb	Al
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_4\text{Nb}_{0,1}$	29,38	55,55	14,23	0,63	0,13	0,08
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64,9}\text{Co}_{16}\text{B}_5\text{Nb}_{0,1}$	29,95	54,71	14,28	0,83	0,14	0,095
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{62,9}\text{Co}_{16}\text{B}_7\text{Nb}_{0,1}$	30,49	53,56	14,48	1,19	0,15	0,13
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{61,9}\text{Co}_{16}\text{B}_8\text{Nb}_{0,1}$	30,49	53,31	14,66	1,30	0,13	0,11

Tabela 13 – Composição química das ligas magnéticas $\text{Pr}_w\text{Fe}_{77,9+w}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ como recebidas.

Composição Nominal (% at)	Composição Química Analisada (% em massa)					
	Pr	Fe	Co	B	Nb	Al
$\text{Pr}_{13,5}\text{Fe}_{64,4}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	29,30	54,92	14,53	1,03	0,15	0,067
$\text{Pr}_{13}\text{Fe}_{64,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	28,32	55,81	14,61	1,05	0,15	0,060
$\text{Pr}_{12,5}\text{Fe}_{65,4}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	27,60	56,40	14,73	1,06	0,15	0,055
$\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	26,18	57,80	14,78	0,98	0,17	0,083

5.2 - Efeito do teor de cobalto

Na figura 23 estão apresentados os valores da remanência em função do teor de Co (% at.) obtidos com os ímãs HDDR produzidos com as ligas magnéticas do tipo $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9-x}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, no estado bruto de fusão e após homogeneização (onde $x = 0; 4; 8; 10; 12; 16$).

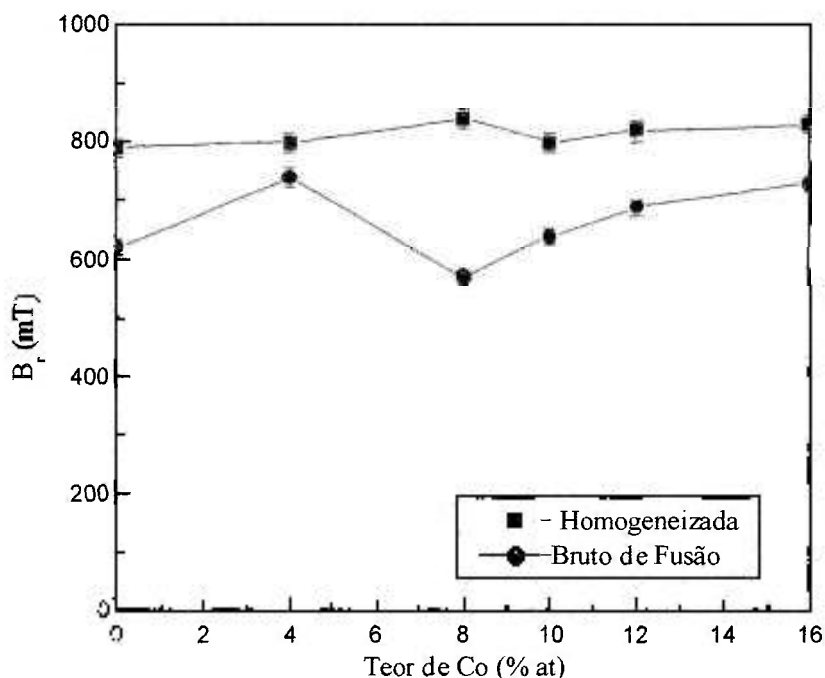


Figura 23 - Remanência versus teor de cobalto para ímãs HDDR produzidos com ligas do tipo $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9-x}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$.

Os melhores valores de remanência (B_r) foram obtidos com os ímãs produzidos com as ligas homogeneizadas. A adição de 4 % at. de cobalto aumentou a remanência de 790 mT (liga sem Co) para 800 mT e, a adição de 8 % aumentou para 840 mT. Os ímãs produzidos com altos teores de cobalto (acima de 8% at) mostraram uma discreta diminuição nesta propriedade.

A Figura 24 mostra os valores da coercividade intrínseca (iH_c) dos ímãs produzidos com as ligas no estado bruto de fusão e após homogeneização. Os melhores valores de coercividade foram observados para os ímãs preparados com ligas homogeneizadas. O ímã com 4 % at de cobalto apresentou coercividade intrínseca de 970 kA/m e, com o aumento do teor de cobalto, há uma diminuição desta propriedade. O cobalto, por apresentar um momento magnético de $0,68 \mu_B/\text{at}$, em ligas do tipo PrCo_4B , menor do que o Pr que é $2,4 \mu_B/\text{at}$ provoca a

diminuição gradual da magnetização, da mesma forma quando substitui o ferro na rede cujo momento magnético é $2,2 \mu_B/\text{at.}$ ^[91,92]. Observou-se também que, o ímã produzido com a liga sem cobalto, apresentou boa coercividade intrínseca (923 KA/m).

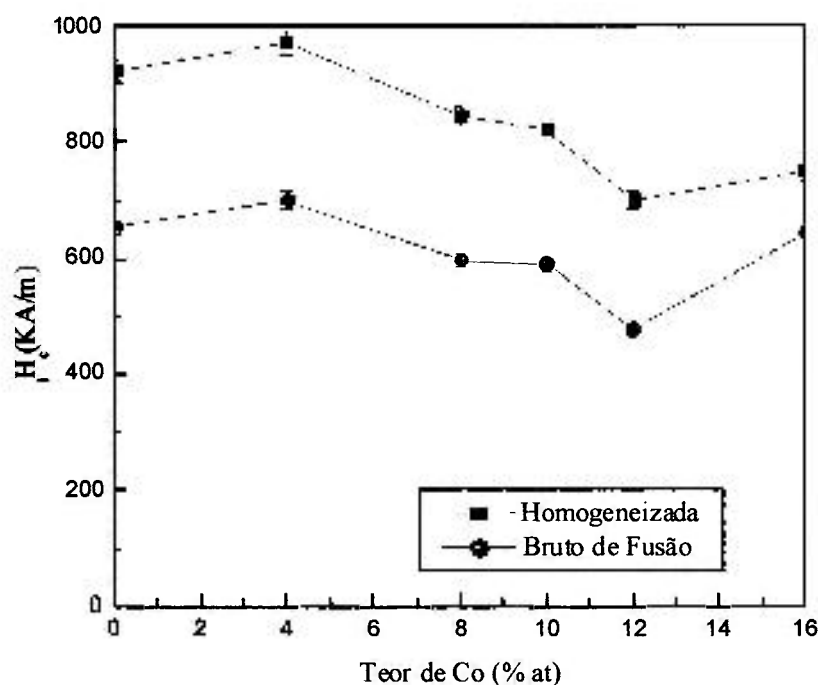


Figura 24 – Coercividade intrínseca versus teor de cobalto para os ímãs HDDR produzidos com ligas do tipo $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9-x}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$.

Na Tabela 14 estão apresentadas as propriedades magnéticas dos ímãs HDDR produzidos com as ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9-x}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, no estado bruto de fusão e após homogeneização. Observou-se que as melhores propriedades magnéticas foram obtidas para os ímãs obtidos de ligas homogeneizadas. O melhor produto de energia foi obtido para o ímã com 8 % at. de cobalto ($\text{BH}_{\text{máx}} = 121 \text{ kJ/m}^3$). A adição de 0,1 % at de nióbio aumentou o produto de energia de 81 kJ/m^3 para 114 kJ/m^3 e a remanência de 680 para 790 mT nos ímãs HDDR, em relação aos ímãs produzidos sem cobalto mas, nenhuma alteração foi observada na coercividade intrínseca. A melhor coercividade indutiva obtida foi para o ímã produzido com 12 % at. de cobalto (541 kJ/m^3). O fator de quadratura, de 0,50 foi obtido para o ímã com 8 % at. de cobalto e de 0,46 para o ímã com 10 % at. de cobalto, que são valores considerados razoáveis para ímãs HDDR. Estes valores estão próximos dos apresentados na literatura para

ímãs HDDR, de liga do tipo $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{64,2}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Zr}_{0,1}$ no estado bruto de fusão (0,35) e homogeneizada (0,49)^[88].

Tabela 14 - Propriedades Magnéticas dos Ímãs HDDR.

Composição	Condição da liga	Br (mT)	iH_c (kA/m)	bH_c (kA/m)	(BH)max (kJ/m ³)	FQ (razão)
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$	Bruto de Fusão	620	748	366	59	0,28
	Homogeneizada	680	923	462	81	0,29
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	Bruto de Fusão	620	653	382	60	0,32
	Homogeneizada	790	923	477	114	0,39
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	Bruto de Fusão	740	700	382	76	0,24
	Homogeneizada	800	970	493	111	0,34
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{Co}_8\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	Bruto de Fusão	570	597	334	49	0,24
	Homogeneizada	840	844	501	121	0,50
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{Co}_{10}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	Bruto de Fusão	640	589	311	52	0,19
	Homogeneizada	800	820	477	107	0,46
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	Bruto de Fusão	690	477	279	54	0,17
	Homogeneizada	820	700	541	113	0,43
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	Bruto de Fusão	730	644	382	70	0,20
	Homogeneizada	830	748	477	101	0,34

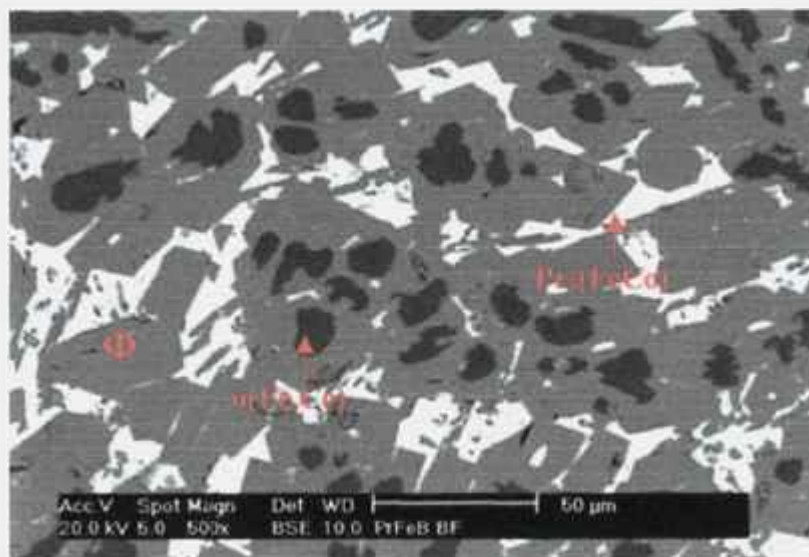
Além disto, avaliações microestruturais foram realizadas para a determinação do efeito do cobalto na morfologia de pós HDDR.

5.2.1 - Caracterização microestrutural das ligas magnéticas variando-se o teor de Co

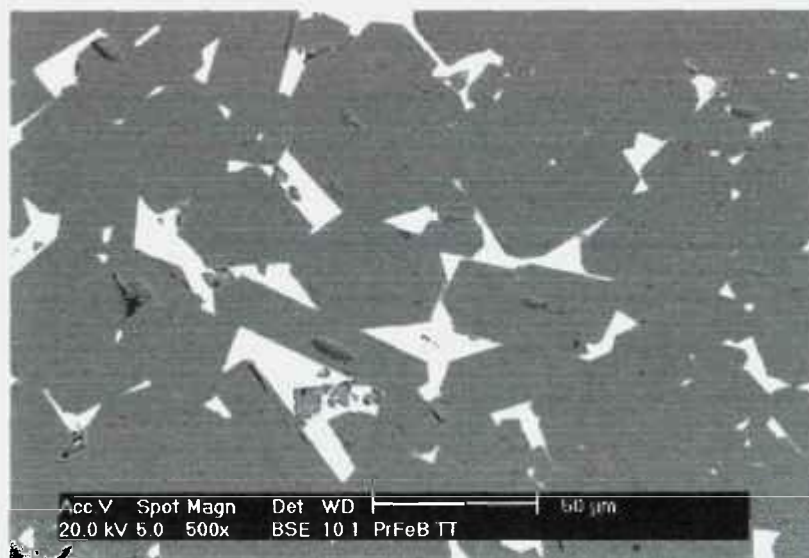
As Figuras, de 25 a 31, mostram as micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados das ligas, no estado bruto de fusão e homogeneizadas. Pode-se observar que as ligas no estado bruto de fusão (Fig. 25 (a) a 31 (a)), apresentam elevado teor de $\alpha(\text{Fe},\text{Co})$.

O tratamento térmico utilizado na homogeneização das ligas, foi efetivo para todas as amostras, eliminando as dendritas de $\alpha(\text{Fe},\text{Co})$ (Fig. 25 (b) a 31 (b)). Pode-se observar também o crescimento dos grãos após a homogeneização.

A Figura 25 (a) mostra a microestrutura da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ que, no estado bruto de fusão, apresenta dendritas grosseiras de $\alpha(\text{Fe},\text{Co})$, fase rica em Pr ($\text{Pr}_3(\text{FeCo})$) e fase matriz Φ .



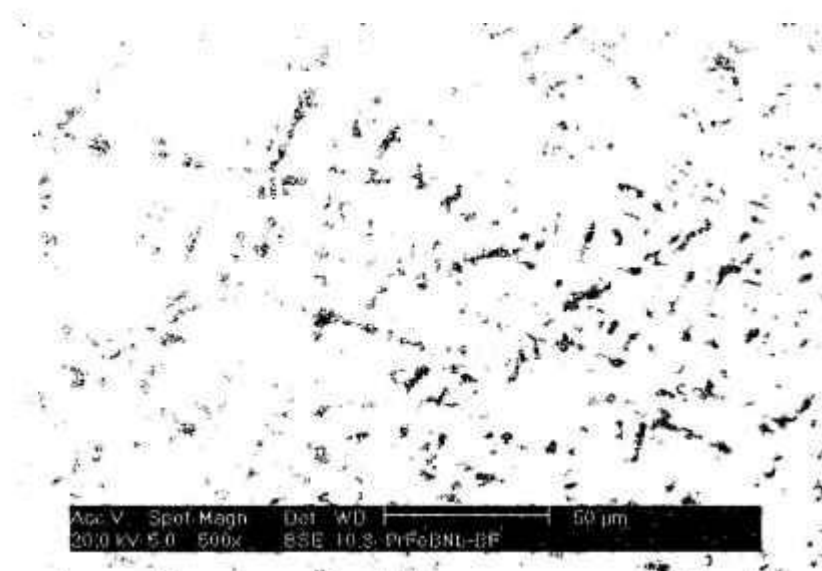
(a)



(b)

Figura 25 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ (a) bruto de fusão e (b) após homogeneização.

A adição de 0,1 % at Nb induziu um refinamento nas dendritas e após o tratamento de homogeneização houve um aumento no tamanho de grão (Fig. 26 a e b), superior ao observado para a liga sem Nb.



(a)



(b)

Figura 26 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (a) bruto de fusão e (b) após homogeneização.

A Figura 27 mostra a liga com adição de 4% at Co e, neste caso, pode-se notar um engrossamento das dendritas de $\alpha(\text{Fe},\text{Co})$ e, a diminuição do tamanho de grão quando comparado aos observados na liga com adição de 0,1 % at Nb, após tratamento de homogeneização.



(a)



(b)

Figura 27 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75.9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}$ (a) bruto de fusão e (b) após homogeneização.

O aumento do teor de Co para 8 % at. mostra um refinamento nas dendritas e, após homogeneização, nota-se um refinamento na fase rica em Pr, como pode ser visto na Figura 28 (a e b).



(a)



(b)

Figura 28 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71.9}\text{Co}_8\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}$ (a) bruto de fusão e (b) após homogeneização.

O aumento do teor de cobalto, para 10 % at., refina ainda mais as dendritas de $\alpha(\text{Fe},\text{Co})$ e grandes áreas de fase rica em praseodímio foram observadas na liga no estado bruto de fusão, como mostrado na Figura 29 (a). Esta liga foi recebida em um lote complementar, portanto esta diferença na microestrutura da liga no estado bruto de fusão pode estar relacionada ao processo de fabricação. Após o tratamento de homogeneização a microestrutura segue o mesmo padrão das ligas anteriormente analisadas Figura 29 (b). Uma

discreta queda na remanência é observada para este ímã após tratamento de homogeneização, em relação ao ímã com 8 % at Co.



(a)



(b)

Figura 29 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{Co}_{10}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (a) bruto de fusão e (b) após homogeneização

A liga com 12% at cobalto, mostra um engrossamento das dendritas e, após tratamento de homogeneização, pode-se notar uma distribuição uniforme da fase rica em praseodímio nos contornos de grão como pode ser visto na Figura 30 (a) e (b).



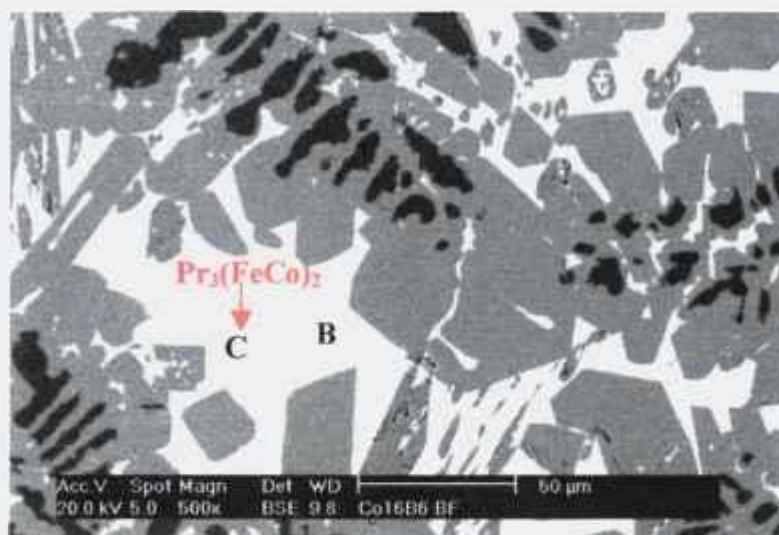
(a)



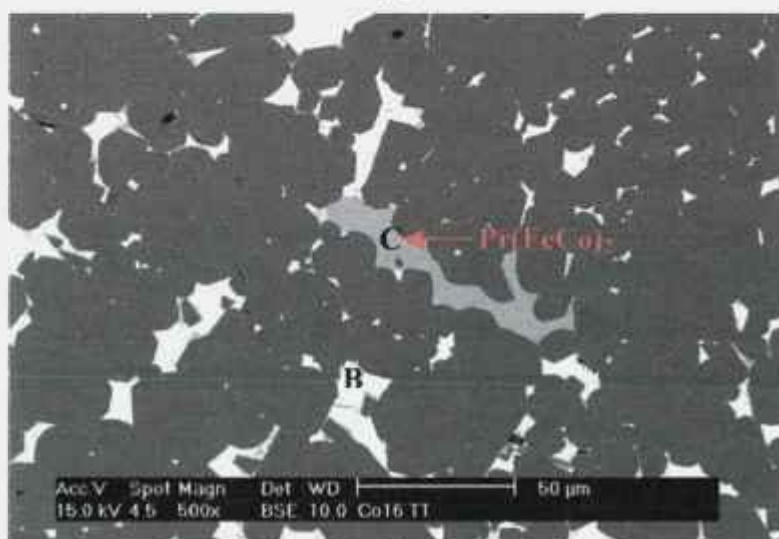
(b)

Figura 30 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (a) bruto de fusão e (b) homogeneizada.

A liga com 16 % at cobalto, mostra uma mudança na microestrutura, no estado bruto de fusão, com o aparecimento de uma nova fase (cinza claro), que não foi observada nas ligas observadas anteriormente. Após o tratamento de homogeneização pode-se observar a permanência da fase cinza claro e, a diminuição no tamanho de grão, Figura 31 (a e b).



(a)



(b)

Figura 31 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (a) bruto de fusão e (b) homogeneizada.

A Tabela 15 mostra os resultados da composição das fases determinadas por EDX, não considerando o teor de boro para a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ no estado bruto de fusão e homogeneizado.

Os resultados obtidos das fases identificadas estão próximos aos encontrados na literatura e, são apresentados em termos da razão $\text{Pr}:\text{Fe}:\text{Co}^{[106]}$. Pode-se notar neste trabalho uma substituição da Co na fase matriz em relação ao Fe, de aproximadamente 2:11:2,6 que

está bastante próxima das encontradas na literatura que é de 2:10:2,3^[86] para a liga $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Zr}_{0,1}$.

Tabela 15 – Composição química determinada por EDX, das fases encontradas na liga magnética $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$. (não considerando o teor de boro).

Condições da liga	Fases	Identificação das fases	Pr (% at.)	Fe (% at.)	Co (% at.)	Pr : (Fe;Co) razão
Bruto de fusão	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	ϕ	$12,8 \pm 1,1$	$70,8 \pm 0,5$	$16,4 \pm 1,2$	2 : (11,0; 2,6)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	Cinza claro	$39,7 \pm 0,8$	$19,3 \pm 1,4$	$41 \pm 1,0$	1 : (0,5; 1,0)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	Branca	$68,8 \pm 0,7$	$3,4 \pm 3,0$	$27,8 \pm 1,5$	3 : (0,1; 1,2)
	Fe Co	Ferro livre	< 1	$87,2 \pm 0,4$	$11,9 \pm 1,3$	(7,3; 1)
Homogeneizada	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	ϕ	$12,3 \pm 0,6$	$70,1 \pm 0,5$	$17,6 \pm 0,9$	2 : (11,4; 2,8)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	Cinza claro	$34,5 \pm 0,7$	$27,9 \pm 1,1$	$37,6 \pm 0,9$	1 : (0,8; 1,1)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	Branca	$69,5 \pm 0,5$	$2,4 \pm 1,0$	$28,1 \pm 0,8$	3 : (0,1; 1,2)

Pequenas diferenças na composição química são observadas quando se utiliza análise por EDX.

Para todas as ligas no estado bruto de fusão, ferro e cobalto foram observados na fase dendrítica. A fase branca (B) e cinza (C) foram identificadas anteriormente para ligas à base de $\text{Nd}^{[107]}$, como Nd_3Co e a fase de Laves $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Co})_2$, respectivamente.

Na liga com 16 % at Co (Fig. 31 (a) e (b)), observa-se a precipitação da fase de Laves, portanto, pode-se dizer que o cobalto não está mais substituindo o ferro na matriz, provavelmente, porque atingiu seu limite de solubilidade. Este limite de solubilidade pode ser comprovado, após tratamento de homogeneização a fase de Laves se mantém, assim como a razão (Pr:Fe:Co).

Nas Figuras de 32 a 36 podem-se observar as micrografias ópticas mostrando a morfologia dos grãos (efeito Kerr) das ligas após homogeneização, onde se observa que o tamanho de grão diminui com o aumento do teor de Co.



Figura 32 – Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ após homogeneização.



Figura 33 – Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{Co}_8\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ após homogeneização.



Figura 34 – Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{Co}_{10}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ após homogeneização.



Figura 35 – Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ após homogeneização.

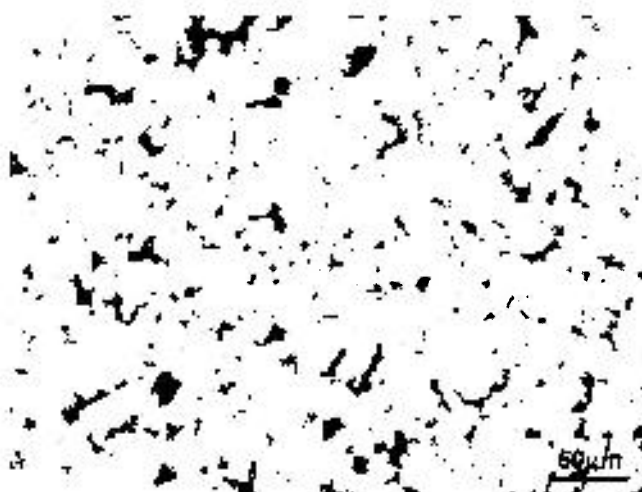


Figura 36 – Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ após homogeneização.

A Tabela 16 mostra os valores obtidos para tamanho de grão das amostras Co_4 , Co_8 , Co_{10} , Co_{12} e Co_{16} . Embora, a diferença no tamanho de grão seja evidente, os resultados de remanência para todas as condições, após tratamento de homogeneização, estão bastante próximos, mostrando que nas condições de processamento utilizadas neste trabalho, o tamanho de grão inicial não influenciou na textura dos ímãs HDDR produzidos.

Tabela 16 – Medidas de tamanho de grão das ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9-x}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ homogêneas.

Composição da liga (% at)	T. grão (μm)
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{75,9}\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	43
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{Co}_8\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	37
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{Co}_{10}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	35
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	32
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	22

5.2.2 - Influência do cobalto na temperatura de Curie

De acordo com a literatura^[64,92], o parâmetro de rede diminui com o aumento da concentração de cobalto. Os átomos de cobalto, que são menores que os átomos de ferro se acomodam na estrutura cristalina produzindo um melhor empacotamento, com isto tem-se mudanças nas distâncias interatômicas do sistema. Estas mudanças resultam em interações envolvendo átomos em diferentes posições na rede cristalina e, estas interações de troca determinam principalmente o valor da temperatura de Curie. Isto indica que, para baixas concentrações de cobalto, os átomos de cobalto substituem os de ferro, nas posições preferenciais do sistema (3d). Quando mais cobalto é introduzido e as posições preferenciais já se encontram ocupadas, os átomos de cobalto ocupam posições que tem pouca influência sobre a temperatura de Curie. Para baixas concentrações de cobalto ($x \leq 6$), o aumento na temperatura de Curie é de ≈ 50 K por átomo de ferro substituído por átomo de cobalto. Para altos teores de cobalto a mudança na temperatura de Curie é muito menor, ≈ 14 K, por átomo substituído.

A Tabela 17 mostra os resultados para a temperatura de Curie das ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$, $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6$ e $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79-x}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$.

Tabela 17 – Medidas de temperatura de Curie.

Composição da liga (% at)	T _C (°C)
Pr ₁₄ Fe ₈₀ B ₆	299 ± 1
Pr ₁₄ Fe ₆₄ Co ₁₆ B ₆	456 ± 1
Pr ₁₄ Fe _{79,9} B ₆ Nb _{0,1}	294 ± 1
Pr ₁₄ Fe _{75,9} Co ₄ B ₆ Nb _{0,1}	321 ± 1
Pr ₁₄ Fe _{71,9} Co ₈ B ₆ Nb _{0,1}	369 ± 1
Pr ₁₄ Fe _{69,9} Co ₁₀ B ₆ Nb _{0,1}	405 ± 1
Pr ₁₄ Fe _{67,9} Co ₁₂ B ₆ Nb _{0,1}	409 ± 1
Pr ₁₄ Fe _{63,9} Co ₁₆ B ₆ Nb _{0,1}	452 ± 1

A variação da temperatura de Curie, em função do teor de cobalto, é mostrada na Figura 37. Os valores foram baseados na fase Pr₂Fe₁₄B com a temperatura de Curie de 290 °C, aumentando 11 °C por % at. de cobalto (supondo-se o mesmo comportamento observado para a fase Nd₂Fe₁₄B)^[108].

A temperatura de Curie da fase matriz sem adição de cobalto determinada anteriormente por análise térmica diferencial (DTA) foi em torno de 290 °C, valor superior ao determinado por TMA (282 °C)^[108]. Esta fase foi também analisada em outros estudos, com temperaturas de 303 °C^[109], 290 °C^[110] para ligas PrFeB convencionais. E para liga com alto teor de Co (Pr_{13,7}Fe_{63,5}Co_{16,7}B₆Zr_{0,1}) observou-se uma alta temperatura de Curie 465 °C^[88]. Neste trabalho, foi escolhida a temperatura de 290 °C como referência para o cálculo do valor teórico da fase ϕ da temperatura de Curie.

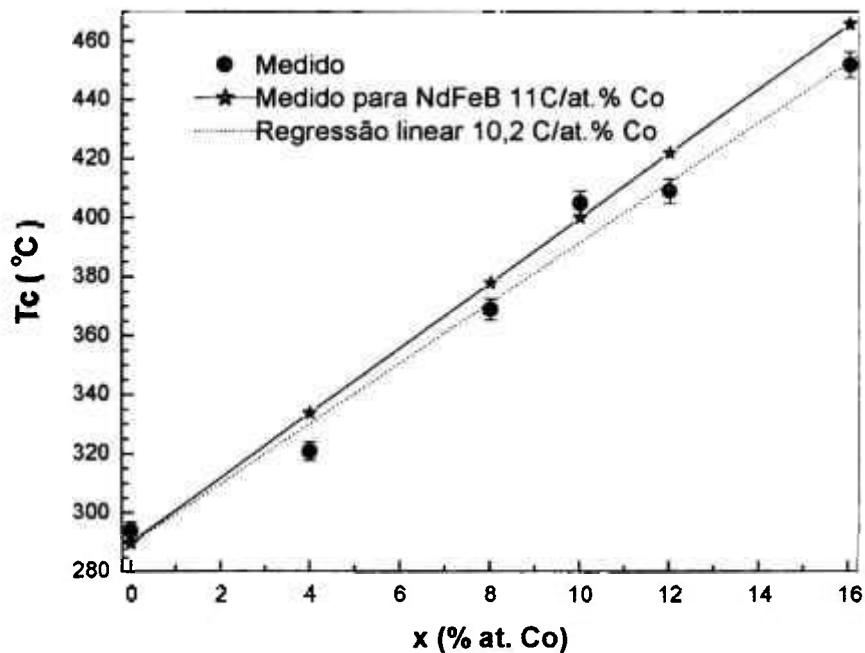


Figura 37 – Temperatura de Curie versus teor de cobalto para ligas magnéticas do tipo $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9-x}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$.

A regressão linear, realizada para os valores medidos por TMA mostrou que a temperatura de Curie da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ aumentou linearmente com o teor de Co, cerca de 10,2 °C por % at (Fig. 36). Desta forma, observou-se que a temperatura de Curie da liga à base de Pr é inferior à dos materiais à base de Nd, e que também, sua taxa de aumento é inferior. Uma variação bem definida, na susceptibilidade, foi observada em todas as ligas magnéticas para a temperatura de Curie. As curvas termomagnéticas mostrando a temperatura de Curie (T_c) para as ligas do tipo $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9-x}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ são mostradas nas Figuras de 37 a 42.

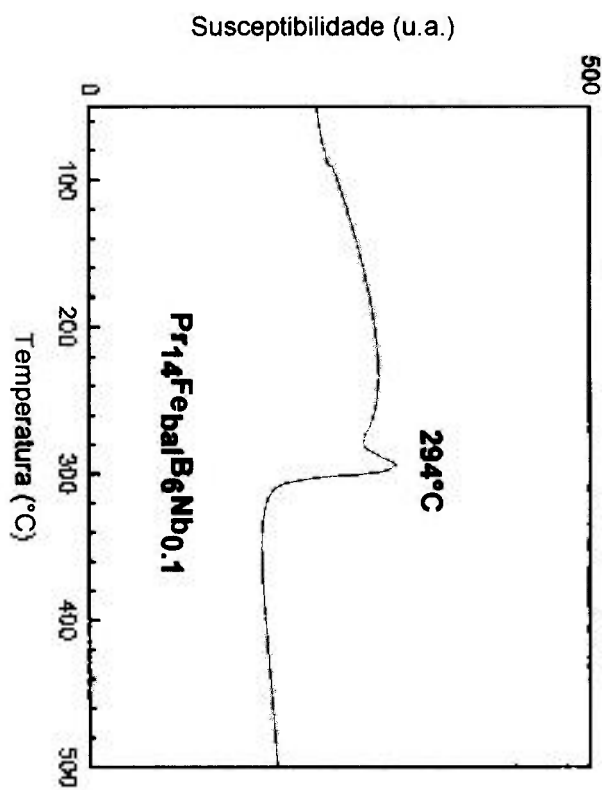


Figura 38 – Curva termomagnética da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_9\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}$.

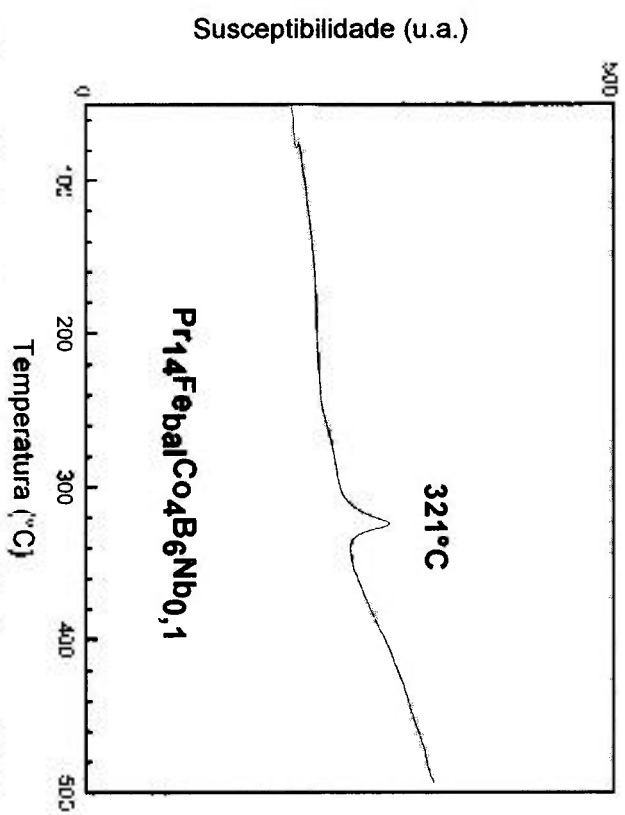


Figura 39 – Curva termomagnética da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_9\text{Co}_4\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}$.

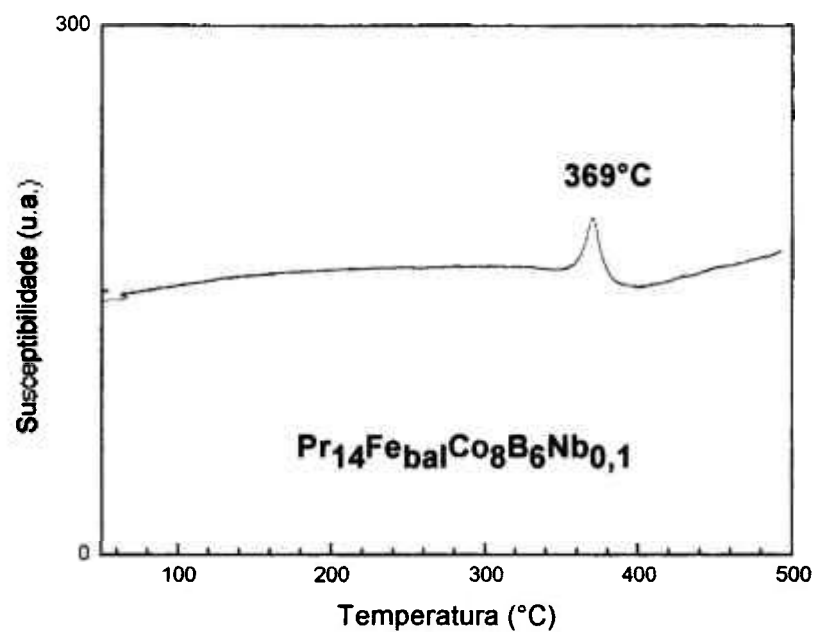


Figura 40 - Curva termomagnética da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{71,9}\text{Co}_8\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$.

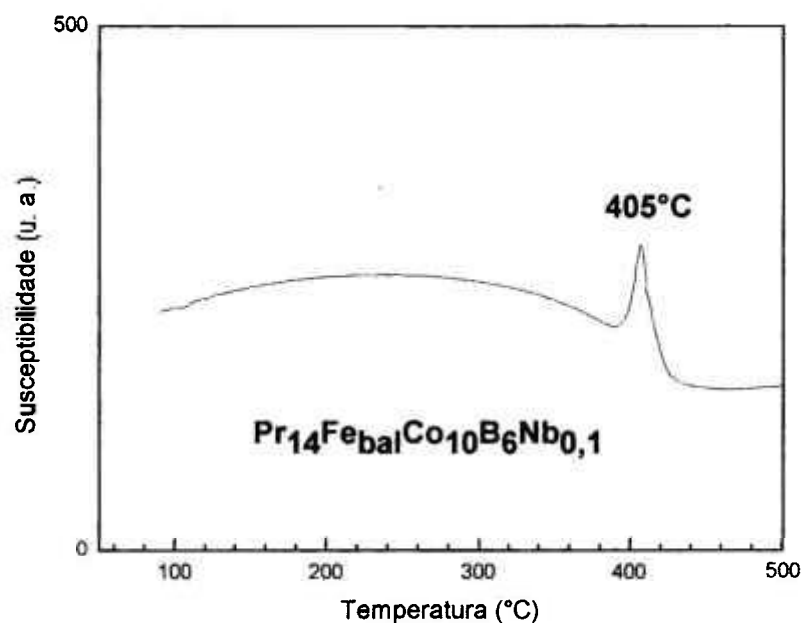


Figura 41 - Curva termomagnética da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9}\text{Co}_{10}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$.

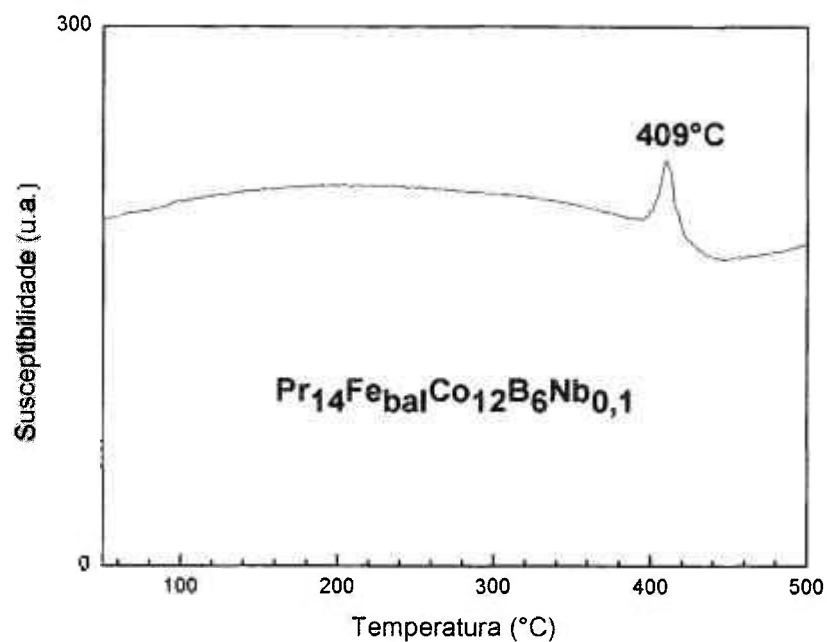


Figura 42 - Curva termomagnética da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{67,9}\text{Co}_{12}\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}$.

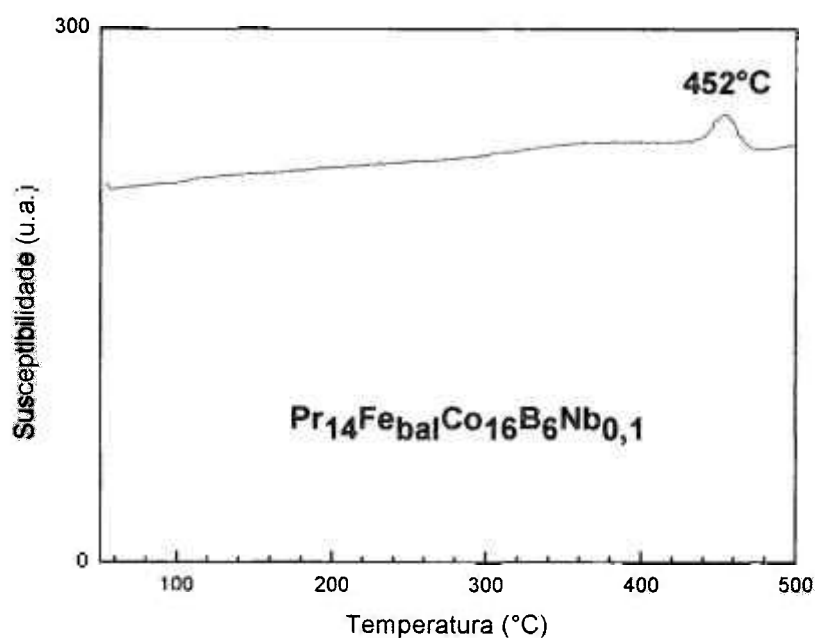


Figura 43 - Curva termomagnética da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}$.

5.2.3 – Influência do cobalto na absorção de hidrogênio, no processo HDDR

As Figuras 44 e 45 mostram a absorção de H_2 para as ligas magnéticas $Pr_{14}Fe_{79,9-x}Co_xB_6Nb_{0,1}$ com variação no teor de Co (de 4 a 16 % at.), no processo HDDR, no estado bruto de fusão e homogeneizado, respectivamente.

Como pode ser observado, na primeira etapa de hidrogenação, a 100 °C, a adição de cobalto não apresentou grandes diferenças no início da reação, para as ligas nos estado bruto de fusão e homogeneizado. Já na etapa da reação de desproporção, houve grandes variações na temperatura de desproporção destas ligas. Após homogeneização das ligas, há uma variação da temperatura de início da reação de desproporção, que diminui com o aumento do teor de cobalto. Na liga com 16% at. de Co não houve esta tendência, provavelmente, pelo fato da presença da fase de Laves (Fig.45). Para as ligas no estado bruto de fusão, não houve variação da temperatura de início da reação de desproporção mas, a temperatura foi inferior à das ligas no estado homogeneizado. Para a liga com 10 % cobalto, sem tratamento térmico, foi necessário um tempo maior para que ocorresse a reação de hidrogenação, provavelmente, devido à sua microestrutura mas, seu comportamento no geral, foi semelhante ao observado para as demais ligas (Fig.44).

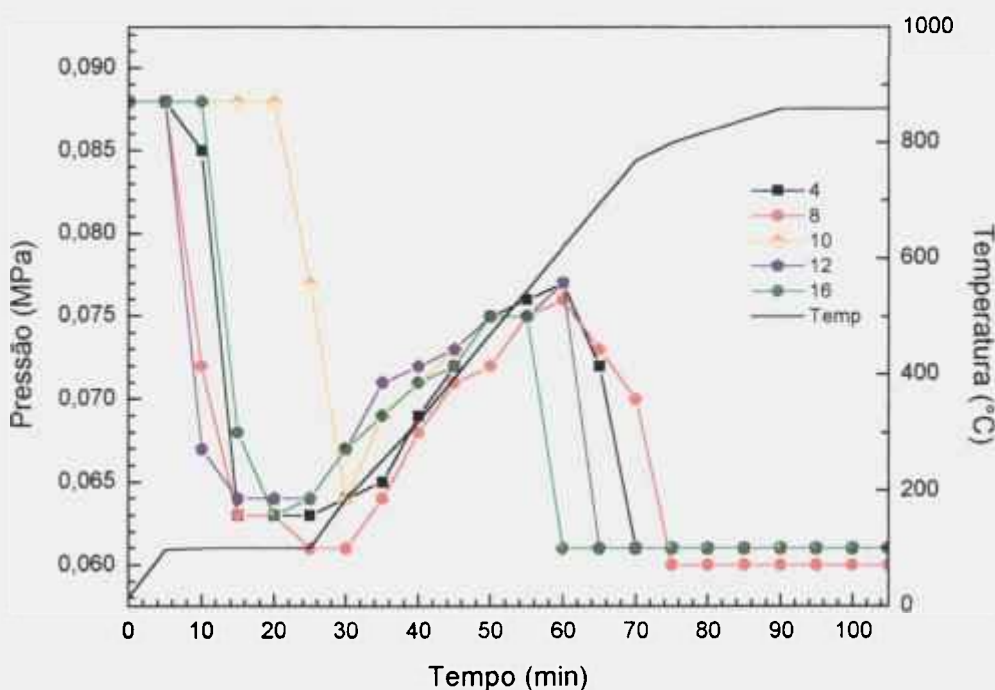


Fig. 44 – Variação da pressão de H_2 no processo HDDR, para ligas $Pr_{14}Fe_{79,9-x}Co_xB_6Nb_{0,1}$ no estado bruto de fusão

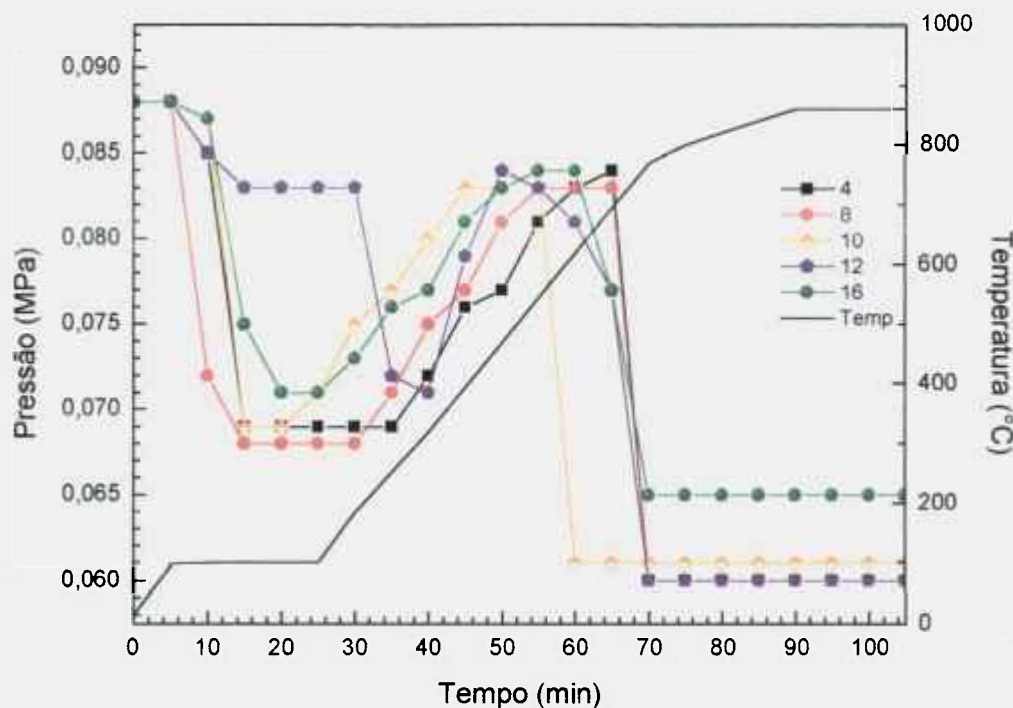


Fig. 45 – Variação da pressão de H₂ no processo HDDR, para ligas Pr₁₄Fe_{79,9-x}Co_xB₆Nb_{0,1} após homogeneização.

5.3 - Efeito do teor de nióbio

A remanência dos ímãs produzidos com a liga do tipo Pr₁₄Fe_{63,9-x}Co₁₆B₆Nb_x, (x = 0; 0,01; 0,05; 0,15; 0,5) no estado bruto de fusão e após homogeneização, em função do teor de Nb, é mostrada na Figura 45.

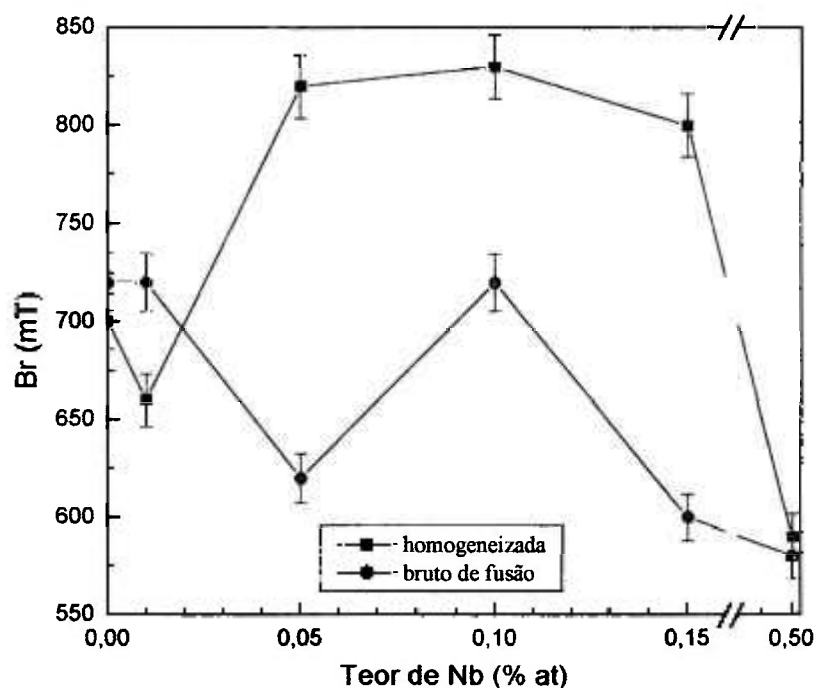


Figura 46 - Remanência versus teor de nióbio para ímãs HDDR produzidos com ligas do tipo $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_x$ no estado bruto de fusão e após homogeneização.

Pequena adição de Nb, 0,01 % at., não alterou a remanência do ímã obtido da liga no estado bruto de fusão mas, após o tratamento de homogeneização esta adição foi prejudicial a esta propriedade, que foi de 720 mT no estado bruto de fusão para 660 mT após homogeneização. O aumento no teor de Nb melhorou a remanência dos ímãs HDDR obtidos, com um máximo de 830 mT, para 0,1 % at. de Nb, sendo este o melhor resultado obtido.

A presença de altos teores de nióbio (0,5 % at.) provocou uma drástica diminuição no valor da remanência dos ímãs, de 720 mT para 590 mT.

A quantidade de nióbio utilizada nestes ímãs é mínima, visto que existe apenas cerca de 1 átomo de nióbio para mil átomos de liga. Os resultados obtidos com a liga no estado bruto de fusão, mostraram também que o melhor resultado foi obtido para a liga com 0,1 % at de nióbio. A remanência da liga com 0,1 % at. de Nb, de 830 mT, obtida neste trabalho é menor do que já mostrado na literatura^[86], de 1032 mT, o que pode ser atribuído a diferenças na qualidade da liga e condições de processamento.

A Figura 47 mostra os resultados obtidos para a coercividade intrínseca dos ímãs HDDR variando-se o teor de nióbio.

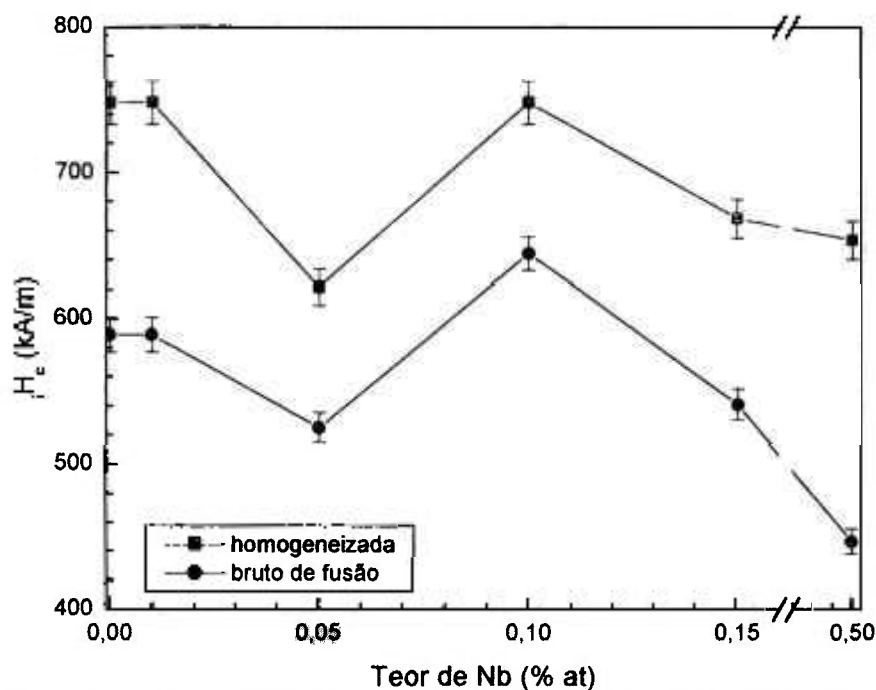


Figura 47 – Coercividade intrínseca versus teor de nióbio para ímãs HDDR produzidos com ligas do tipo $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_x$ no estado bruto de fusão e após homogeneização.

A adição de pequenas quantidades de nióbio (0,01 % at) não alterou a coercividade intrínseca do ímã, quando comparado ao produzido com a liga sem nióbio, visto que, com esta concentração existe apenas um átomo de nióbio para 10.000 de liga. O aumento no teor de nióbio para 0,05 % at, proporcionou uma queda acentuada nesta propriedade, para os ímãs nas duas condições, bruto de fusão e após homogeneização. Para teores de nióbio acima de 0,1 % at, observou-se novamente uma queda nesta propriedade. O pior resultado da coercividade intrínseca foi observado para o ímã com 0,5 % at nióbio na condição bruto de fusão.

A Tabela 18 mostra os resultados obtidos das propriedades magnéticas dos ímãs HDDR, variando-se o teor de nióbio.

Valores elevados de coercividade intrínseca, de 923 kA/m foram observados para ímã HDDR obtido com pós da liga sem adição de cobalto e nióbio, utilizadas como referência. O mesmo valor foi obtido para o ímã com adição de 0,1 % nióbio, para a liga sem cobalto.

Os ímãs das ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ e $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ apresentaram os melhores resultados em termos de coercividade indutiva (bH_c) de 477 kA/m. A liga contendo 0,1 % at nióbio, sem cobalto, e a liga com 0,15 % at nióbio (com cobalto), após tratamento de

homogeneização, apresentaram os melhores fatores de quadratura (FQ), 0,39 e 0,38, respectivamente. A adição de 0,5 % at de nióbio, foi prejudicial para todas as propriedades magnéticas. Destes resultados, observou-se que, somente a adição de 0,1 % at. Nb, na liga, após tratamento térmico, teve um aumento efetivo na indução de anisotropia, com conseqüente aumento na remanência.

No estudo realizado^[79], utilizando o processo s-HDDR, variando o teor de nióbio de 1 a 3 % at., em ligas do tipo $\text{Pr}_{11,8}\text{Fe}_{81,3}\text{B}_{5,9}$, mostrou que os melhores resultados foram obtidos para o ímã com 1,5 % at. de nióbio, com remanência de 690 mT e coercividade intrínseca de 449 kA/m. Com o aumento do teor de nióbio para 2 % at, as propriedades magnéticas mostraram uma queda acentuada, $B_r = 640$ mT e $iH_c = 270$ kA/m e, estes valores estão próximos aos obtidos neste trabalho, para a liga com 0,5 % at de nióbio. Para valores superiores a 0,5 % at de nióbio nas ligas do tipo PrFeBCo , provavelmente, haverá uma diminuição das propriedades magnéticas.

Tabela 18 – Propriedades Magnéticas dos Ímãs HDDR variando-se a concentração de Nb.

Composição	Condição da liga	Br (mT)	iH_c (kA/m)	bH_c (kA/m)	$(BH)_{\text{máx}}$ (kJ/m ³)	FQ (razão)
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$	Bruto de Fusão	620	748	366	59	0,28
	Homogeneizada	680	923	462	81	0,29
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6$	Bruto de Fusão	720	589	334	77	0,34
	Homogeneizada	700	748	397	80	0,32
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	Bruto de Fusão	620	653	382	60	0,32
	Homogeneizada	790	923	477	114	0,39
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,99}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,01}$	Bruto de Fusão	720	589	334	66	0,23
	Homogeneizada	660	748	398	76	0,31
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,95}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,05}$	Bruto de Fusão	620	525	294	61	0,27
	Homogeneizada	820	621	382	87	0,22
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	Bruto de Fusão	730	644	382	70	0,20
	Homogeneizada	830	748	477	101	0,34
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,85}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,15}$	Bruto de Fusão	600	541	310	54	0,29
	Homogeneizada	800	668	430	103	0,38
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,50}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,5}$	Bruto de Fusão	580	446	263	41	0,21
	Homogeneizada	590	653	302	49	0,20

erro ± 2 %

A Figura 48 mostra os resultados obtidos do produto de energia máximo dos ímãs, HDDR, variando-se o teor de nióbio.

O ímã produzido com a liga contendo 0,1 % at Nb, sem cobalto, após homogeneização, mostrou o melhor produto de energia, 114 kJ/m^3 , e o ímã com 0,15 % at Nb na presença de cobalto, apresentou um produto de energia de 103 kJ/m^3 . Boas propriedades magnéticas foram obtidas para ímãs com 0,15 % at Nb, embora esta liga tenha apresentado alto teor de Al (0,14 % em peso).

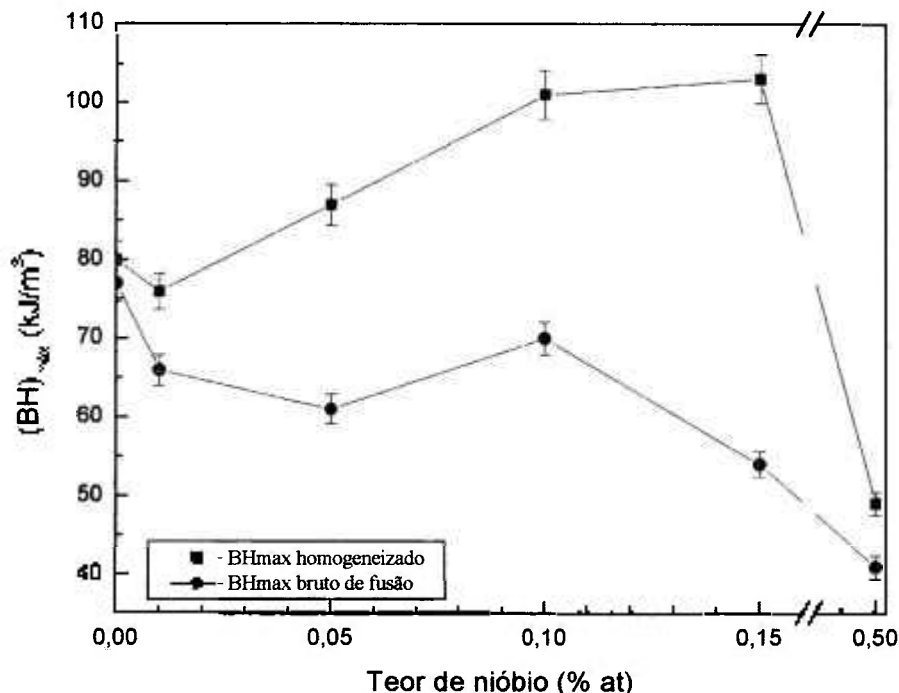


Figura 48 – $(BH)_{\text{máx}}$ versus teor de Nb dos ímãs HDDR obtidos com as ligas do tipo $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_x$, no estado bruto de fusão e após homogeneização.

5.3.1 - Caracterização microestrutural das ligas magnéticas variando o teor de Nióbio

O efeito do nióbio na microestrutura destas ligas é mostrado nas Figuras 49 a 53 (a e b). A liga com 16 % at de Co ($\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6$), sem Nb, mostrou um refinamento nas dendritas de $\alpha(\text{FeCo})$. Com o refinamento da estrutura, para a identificação das fases presentes foi necessário um aumento maior que o utilizado no decorrer do trabalho. A grande diferença apresentada nesta liga, foi a presença de boreto e ausência da fase de Laves (Fig. 49 c). Após tratamento de homogeneização, o boreto não foi identificado, dando lugar à fase de Laves. Os resultados da análise são mostrados na Tabela 19.

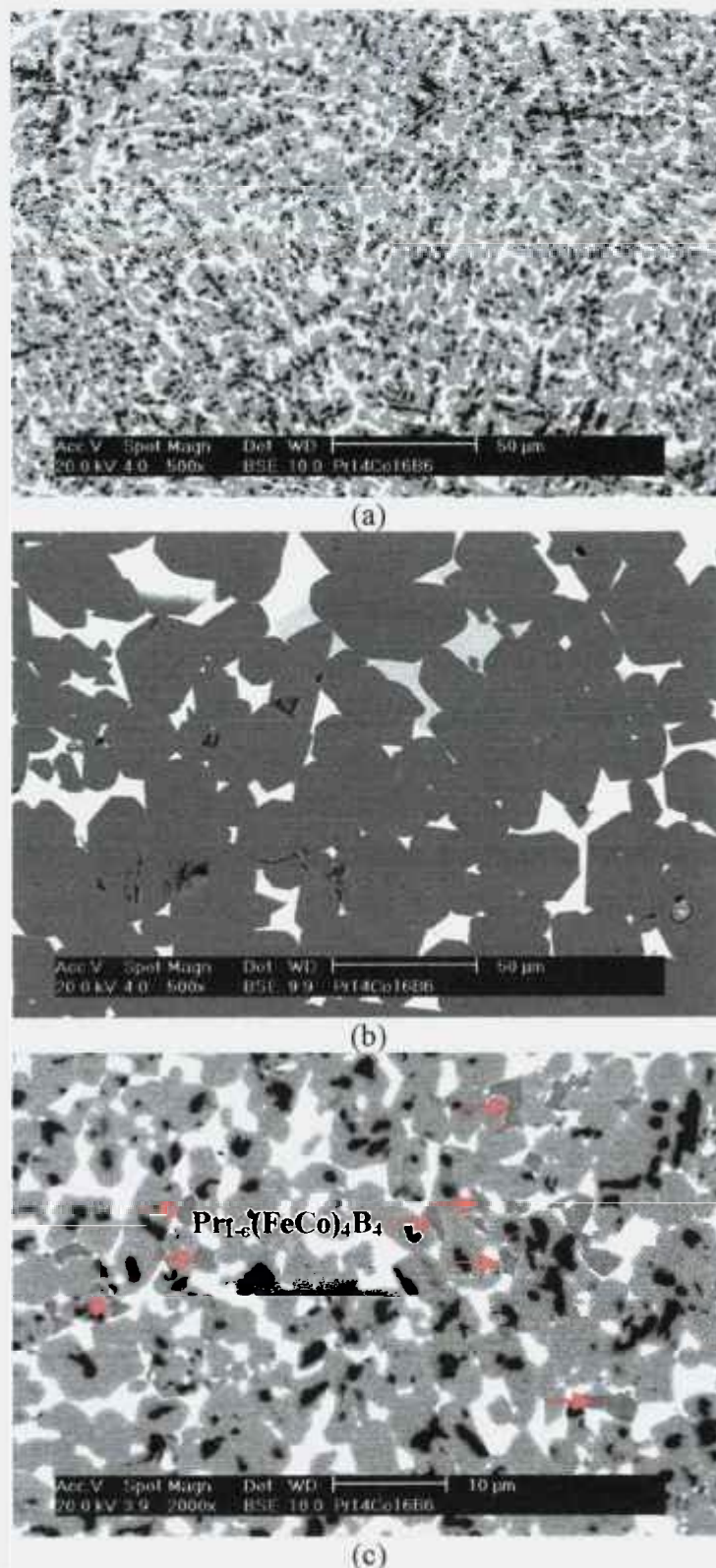


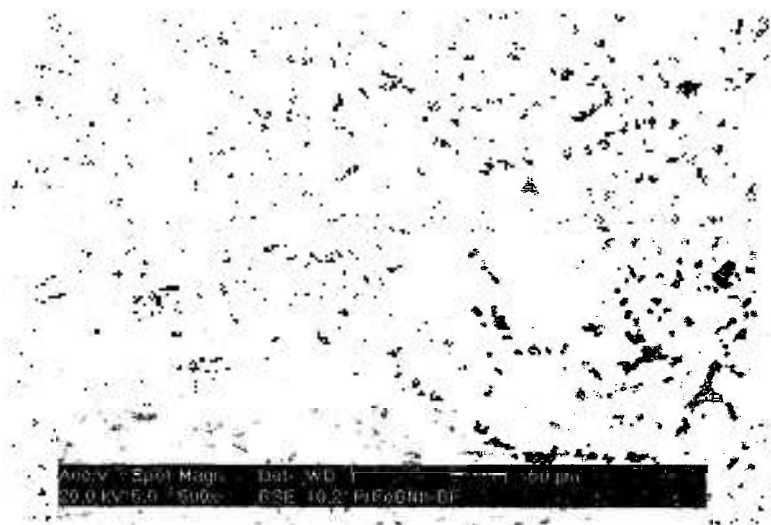
Figura 49 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6$, (a) no estado bruto de fusão, (b) após homogeneização e (c) bruto de fusão identificando a presença do boreto.

A adição de 0,1 % at de Nb na liga sem Co, ($\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$) também resultou em um refinamento das dendritas mas, neste caso, as dendritas são visivelmente maiores que no caso anterior (Fig. 49 e 50 (a)). Após o tratamento térmico de homogeneização os grãos da liga com 16 % at Co sem Nb, são menores quando comparados aos da liga com 0,1 % at Nb, sem Co, (Fig. 49 e 50 (b)).

Tabela 19 - Composição química determinada por EDX, das fases encontradas na liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6$.

Condições da liga Co_{16}B_6	Fases	Identificação das fases	Pr (% at.)	Fe (% at.)	Co (% at.)	Pr:(Fe;Co) razão
Bruto de fusão	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	ϕ	$12,8 \pm 1,3$	$70,1 \pm 0,6$	$17,1 \pm 1,4$	2:(11:3)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	Cinza claro	$28,1 \pm 0,8$	$41,4 \pm 1,2$	$30,5 \pm 1,3$	1:(1,5:1,1)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	Branca	$66,8 \pm 0,7$	$7,2 \pm 3,2$	$25,9 \pm 1,6$	3:(0,3:1,2)
	Fe Co	Ferro livre	< 1	$83,1 \pm 0,5$	$16,6 \pm 1,5$	(1:5)
	$\text{Pr}_{1+6}(\text{FeCo})_4\text{B}_4$	Boreto	$27,4 \pm 1,4$	$47,1 \pm 2,3$	$25,5 \pm 1,3$	1:(1,7:0,9)
Homogeneizada	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	ϕ	$13,5 \pm 1,3$	$69,4 \pm 0,6$	$16,3 \pm 1,5$	2:(10,2:2,4)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	Cinza claro	$34,9 \pm 0,9$	$24,3 \pm 1,4$	$40,8 \pm 1,1$	1:(0,7:1,2)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	Branca	$66,3 \pm 0,7$	$7,5 \pm 3,2$	$26,3 \pm 1,6$	3:(0,3:1,2)

A liga com 16 % at de Co e adição de 0,01 % at de Nb ($\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,99}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,01}$), mostrou um engrossamento das dendritas no estado bruto de fusão (Fig. 50 a). Ao compararmos os resultados das propriedades magnéticas dos ímãs HDDR das ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6$ e $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,99}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,01}$, verificou-se que os mesmos têm uma grande semelhança, tanto na remanência quanto na coercividade (Tabela 18).



(a)



(b)

Figura 50 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, (a) no estado bruto de fusão e (b) após homogeneização.

Elementos refratários tais como Nb, Mo, V, Zr, aumentam a coercividade e, também, inibem o crescimento de grão mas, podem formar boretos nos contornos de grão ou dentro da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Sabe-se também que, a adição de cobalto nas ligas do tipo TRFeB, normalmente, formam a fase de Laves, que é magneticamente mole e reduz a coercividade^[111]. No caso da liga com 0,01 % at. Nb e 16 % at Co, no estado bruto de fusão, pode-se notar uma grande quantidade de fase de Laves ($\text{Pr}(\text{FeCo})_2$). A diminuição da coercividade, pode ser também avaliada com relação ao teor de Co, quando comparamos os valores da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6$ de 589 kA/m com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ no estado bruto de fusão que foi de 748

kA/m (Tabela 18). O produto de energia também mostrou uma queda com a adição de 0,01% at Nb, passou de 77kJ/m^3 para 66kJ/m^3 no estado bruto de fusão e o mesmo comportamento foi observado para o ímã obtido das ligas após homogeneização que foi de 80kJ/m^3 para 76kJ/m^3 , respectivamente.



(a)

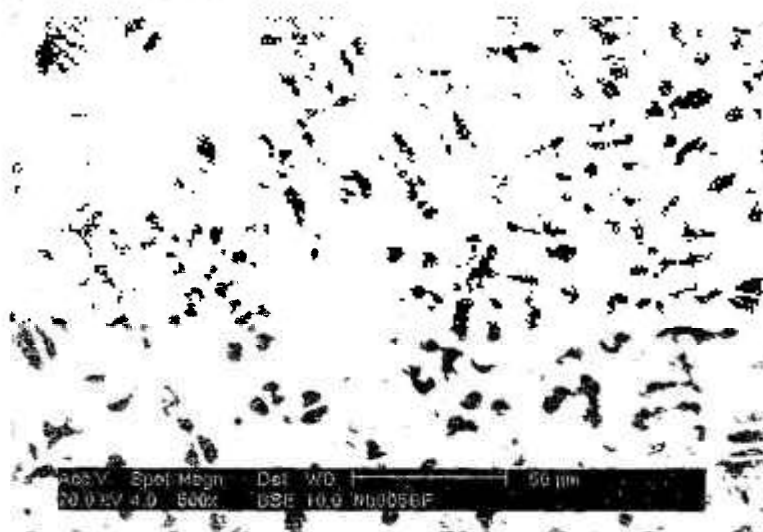


(b)

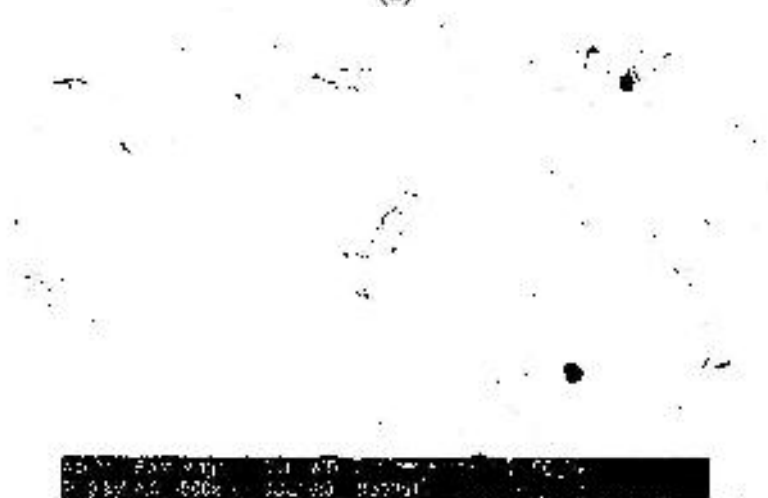
Figura 51 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,99}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,01}$, (a) no estado bruto de fusão e (b) após homogeneização.

O aumento do teor de Nb, para 0,05 % at., também refina as dendritas de $\alpha(\text{FeCo})$, Figura 52 (a) e, mantém uma grande quantidade da fase de Laves.

O valor da remanência aumentou em relação às ligas analisadas anteriormente, ($\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{CoB}_6$, $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,99}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,01}$) na condição homogeneizada. A coercividade intrínseca, assim como, a coercividade indutiva, mostraram uma diminuição nos seus valores, em relação à liga 0,01 % at Nb (Tabela 18). Após homogeneização, no caso da liga com 0,05 % at. de Nb, a remanência passa de 620 mT para 820 mT, mas a coercividade intrínseca assim como a indutiva, mantém valores inferiores aos obtidos para a liga 0,01 % at Nb. A Figura 50 (b) mostra a liga com 0,05 % at Nb após homogeneização. Após tratamento de homogeneização observou-se apenas um aumento na quantidade de fase de Laves na ligas 0,05 % at Nb em relação à liga 0,01 % at Nb.



(a)



(b)

Figura 52 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,95}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,05}$ (a) no estado bruto de fusão e (b) após homogeneização.

As Tabelas 20 e 21 mostram os resultados das análises das fases presentes, para as ligas 0,01 e 0,05 % at Nb, praticamente nenhuma diferença foi observada na composição química das fases analisadas para ambas as ligas.

Tabela 20 – Composição química, determinada por EDX, das fases encontradas na liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,99}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,01}$.

Condições da liga Nb _{0,01}	Fases	Identificação das fases	Pr (% at.)	Fe (% at.)	Co (% at.)	Pr:(Fe;Co) razão
Bruto de fusão	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	ϕ	$13,5 \pm 1,3$	$69,4 \pm 0,6$	$17,1 \pm 1,5$	2:(11:3)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	Cinza claro	$41,9 \pm 0,8$	$29,9 \pm 1,6$	$40,4 \pm 1,1$	1:(0,7:1,2)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	Branca	$71,0 \pm 0,7$	$3,0 \pm 7,8$	$26 \pm 1,7$	3:(0,1:1,1)
	FeCo	Ferro livre	< 1	$87,3 \pm 0,5$	$11,9 \pm 1,7$	(7,3:1)
Homogeneizada	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	ϕ	$13,1 \pm 1,2$	$70,6 \pm 0,6$	$16,3 \pm 1,4$	2:(11:2,5)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	Cinza claro	$35,2 \pm 0,9$	$27,8 \pm 1,2$	$37,1 \pm 1,1$	1:(0,8:1,1)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	Branca	$68,2 \pm 0,7$	$5,4 \pm 4,1$	$26,5 \pm 1,6$	3:(0,1:1,2)

Tabela 21 – Composição química, determinada por EDX, das fases encontradas na liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,95}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,05}$.

Condições da liga Nb _{0,05}	Fases	Identificação das fases	Pr (% at.)	Fe (% at.)	Co (% at.)	Pr:(Fe;Co) razão
Bruto de fusão	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	ϕ	$13,3 \pm 0,9$	$68,96 \pm 0,5$	$17,73 \pm 1,2$	2:(10:3)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	Cinza claro	$33,5 \pm 0,8$	$25,3 \pm 1,4$	$41,2 \pm 1,0$	1:(0,8:1,2)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	Branca	$68,2 \pm 0,7$	$5,5 \pm 3,0$	$26,22 \pm 1,5$	3:(0,2:1,2)
	FeCo	Ferro livre	< 1	$86,8 \pm 0,4$	$12,2 \pm 1,3$	(7:1)
Homogeneizada	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	ϕ	$13,1 \pm 1,3$	$71 \pm 0,7$	$15,9 \pm 1,6$	2:(11:2,4)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	Cinza claro	$35,1 \pm 0,9$	$26,7 \pm 1,2$	$38,2 \pm 1,0$	1:(0,8:1,1)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	Branca	$71,1 \pm 0,7$	$3,2 \pm 0,5$	$25,7 \pm 1,6$	3:(0,1:1,2)

A Figura 53, mostra micrografias da liga 0,15 % at de Nb, no estado bruto de fusão e homogeneizado. Ao se comparar as ligas com 0,05 % at. e 0,15 % at. de Nb, no estado bruto de fusão e homogeneizado, não se notou diferenças nas suas microestruturas, em relação ao tamanho de grão, como mostrado nas Figuras 52 e 53, respectivamente.

Uma nova fase, Fe_2Nb , foi observada nesta liga após homogeneização, Figura 53 (b). A Tabela 22 mostra os resultados da análise das fases presentes para a liga 0,15 % at Nb.

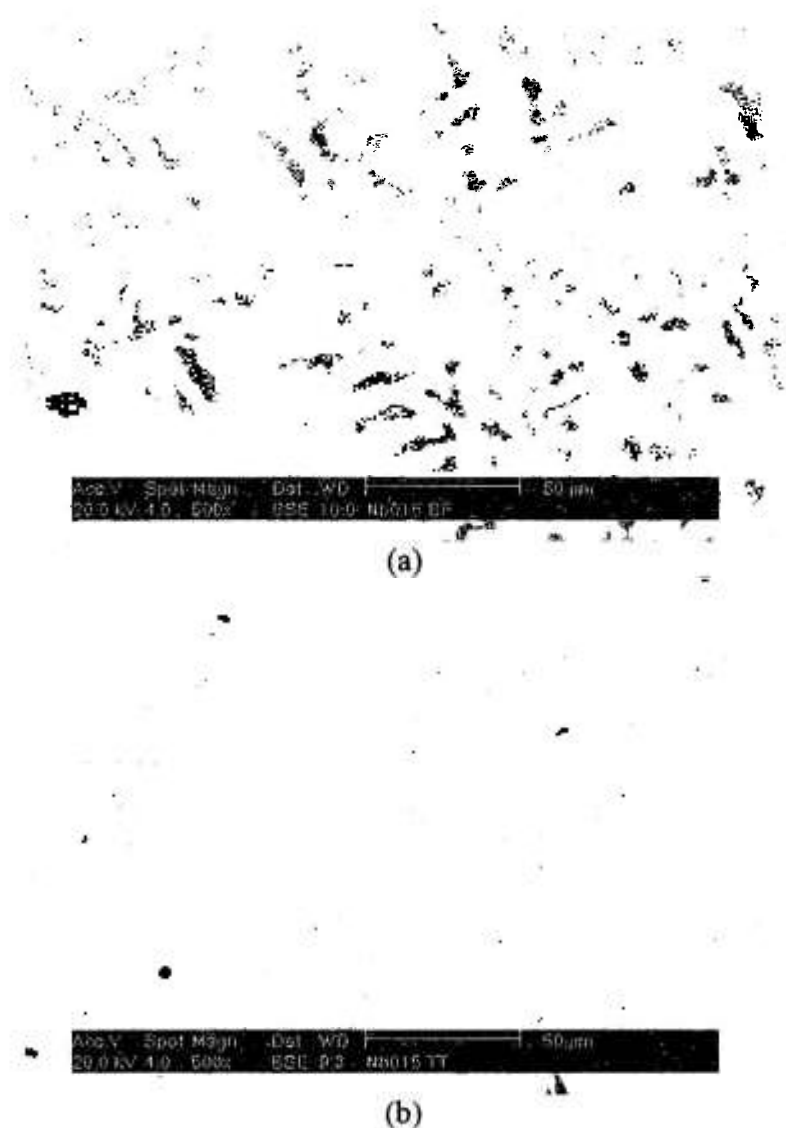


Figura 53 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,85}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,15}$ (a) no estado bruto de fusão (b) após homogeneização.

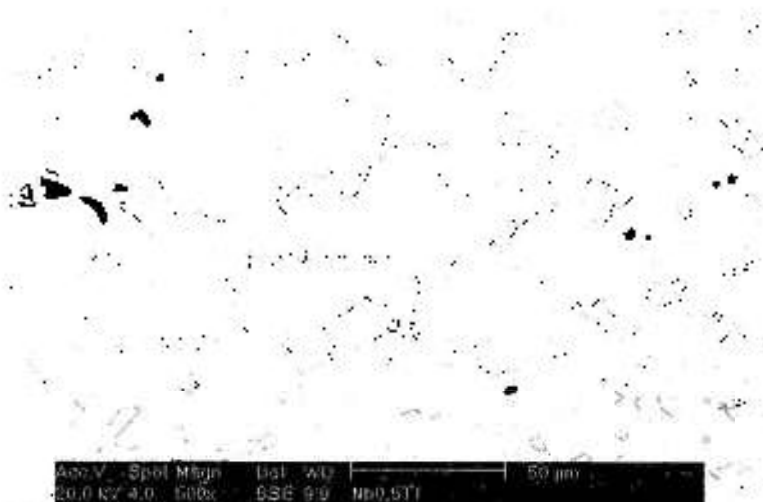
Tabela 22 – Composição química, determinada por EDX, das fases encontradas na liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,85}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,15}$.

Condições da liga $\text{Nb}_{0,15}$	Fases	Identificação das fases	Pr (% at.)	Fe (% at.)	Co (% at.)	Nb (% at.)	Pr:(Fe;Co) razão
Bruto de fusão	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	ϕ	$13,3 \pm 1,3$	$70,5 \pm 0,7$	$16,3 \pm 1,5$	-	2:(11:2,5)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	Cinza claro	$33,3 \pm 0,9$	$24,4 \pm 1,3$	$42,4 \pm 1,0$	-	1:(0,7:1,3)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	Branca	$68,0 \pm 0,7$	$5,8 \pm 3,9$	$26,3 \pm 1,6$	-	3:(0,3:1,2)
	Fe Co	Ferro livre	< 1	$87,3 \pm 0,5$	$11,8 \pm 1,7$	-	(7,4:1)
Homogeneizada	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	ϕ	$13,1 \pm 0,6$	$70,9 \pm 0,5$	$16,0 \pm 0,9$	-	2:(10:2)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	Cinza claro	$34,5 \pm 0,7$	$28,1 \pm 1,1$	$37,4 \pm 0,9$	-	1:(0,8:1,1)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	Branca	$68,6 \pm 0,5$	$5,4 \pm 1,0$	$26,2 \pm 0,8$	-	3:(0,2:1,1)
	Fe_2Nb	Rica Nb	$8,6 \pm 1,7$	$51,0 \pm 0,7$	$12,0 \pm 1,8$	$28,4 \pm 0,8$	

A adição de 0,5 % at de Nb mostrou um engrossamento das dendritas de $\alpha(\text{FeCo})$ e, uma nova fase, FeNb , na liga no estado bruto de fusão, como pode ser visto na Figura 54(a). Após o tratamento de homogeneização, esta fase aparece nos contornos de grão, Figura 54 (b) e, parece ter coalescido, visto que, no estado bruto de fusão esta fase aparece distribuída finamente nos contornos da fase matriz com a fase rica em Pr. A Tabela 23 mostra os resultados da análise de EDX da liga com 0,5 % at de Nb.



(a)



(b)

Figura 54 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63.5}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0.5}$ (a) no estado bruto de fusão e (b) após homogeneização.

Tabela 23 – Composição química determinada por EDX, das fases encontradas na liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,50}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,5}$.

Condições da liga $\text{Nb}_{0,5}$	Fases	Identificação das fases	Pr (% at.)	Fe (% at.)	Co (% at.)	Nb (% at.)	Pr : (Fe;Co) razão
Bruto de fusão	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	ϕ	$13,3 \pm 1,4$	$69,1 \pm 0,7$	$17,6 \pm 1,5$	-	2:(10:3)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	Cinza claro	$32,7 \pm 1,0$	$26,1 \pm 1,3$	$41,2 \pm 1,1$	-	1:(0,8:1,3)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	Branca	$69,8 \pm 0,7$	$3,9 \pm 5,8$	$26,3 \pm 1,7$	-	3:(0,2:1,1)
	Fe Co	Ferro livre	< 1	$86,9 \pm 0,5$	$12,3 \pm 1,6$	-	(7:1)
	FeNb	Rica Nb	$2,8 \pm 4,5$	$42,1 \pm 0,9$	$10,4 \pm 2,2$	$44,8 \pm 0,7$	
Homogeneizada	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	ϕ	$13,2 \pm 1,3$	$70,2 \pm 0,6$	$16,7 \pm 1,5$	-	2:(11:3)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	Cinza claro	$33,0 \pm 0,9$	$26,6 \pm 1,3$	$40,4 \pm 1,1$	-	1:(0,8:1,2)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	Branca	$67,6 \pm 0,7$	$6,7 \pm 3,7$	$25,7 \pm 1,7$	-	3:(0,3:1,2)
	FeNb	Rica Nb	$1,6 \pm 7,0$	$42,6 \pm 0,9$	$9,6 \pm 2,3$	$46,3 \pm 0,6$	

As Figuras 55 a 61 mostram a morfologia dos grãos das ligas magnéticas homogeneizadas, utilizando efeito Kerr. A liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ (Fig. 55) apresenta grãos alongados, semelhantes aos observados para a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (Fig. 36).



Figura 55 - Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ homogeneizada.

A liga com 0,1 % at Nb, sem Co (Fig. 56), apresenta grãos maiores e arredondados como anteriormente observado por microscopia de varredura (Fig 50). A adição de 16 % at. de Co na liga sem Nb, mostrou também grãos grandes mas, com uma grande quantidade de grãos muito pequenos (Fig.56).



Figura 56 – Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ homogeneizada.

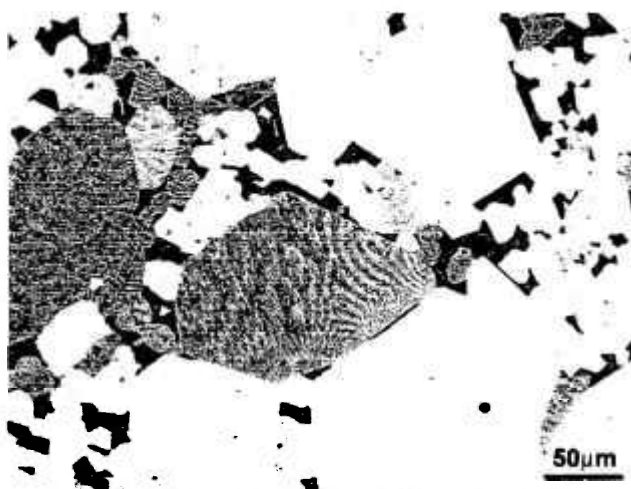


Figura 57 – Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6$ homogeneizada.

A adição de 0,01 % at. Nb na liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64}\text{Co}_{16}\text{B}_6$ não mostrou nenhuma alteração na microestrutura da liga (Fig. 58). Com a adição de 0,05 % at. de Nb houve, no geral, um aumento no tamanho de grão, sem alteração da morfologia do grão (Fig. 59). A adição de 0,1 % at. de Nb provocou uma grande alteração na morfologia para esta composição como mostrado anteriormente na Fig. 36. O pó HDDR desta liga apresentou a melhor remanência (Tabela 18). Para teores elevados de Nb, com 0,15 e 0,5 % at. de Nb mostrados nas Fig. 60 e 61, respectivamente, a morfologia é alterada em relação à liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$.



Figura 58 – Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,99}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,01}$ homogeneizada.



Figura 59 - Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,95}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,05}$ homogeneizada



Figura 60 - Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,85}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,15}$ homogeneizada

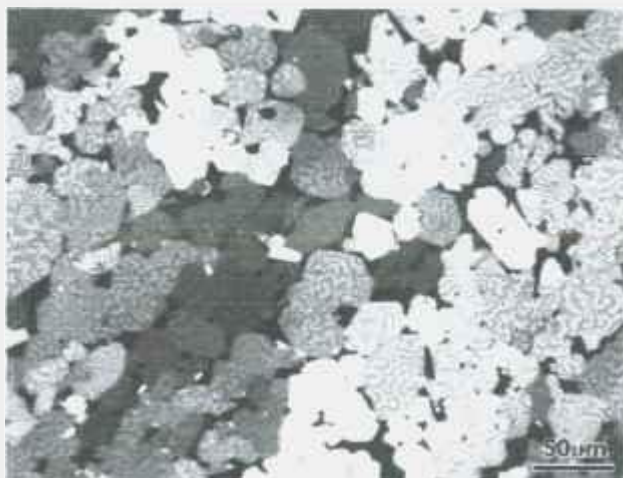


Figura 61 - Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,5}$ homogeneizada.

5.3. 2 – Influência do nióbio na absorção de hidrogênio

As Figuras 62 e 63 mostram a influência da adição de nióbio na absorção de hidrogênio no processo HDDR, para as ligas no estado bruto de fusão e homogeneizado, respectivamente.

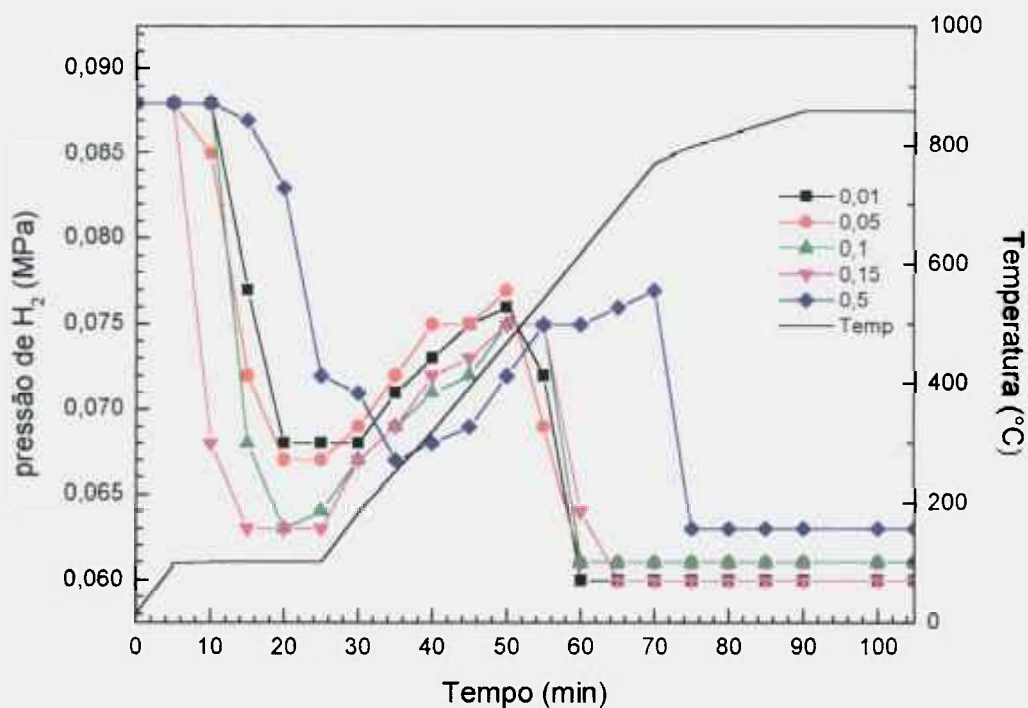


Figura 62 – Variação da pressão de H_2 no processo HDDR, para ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_x$ no estado bruto de fusão

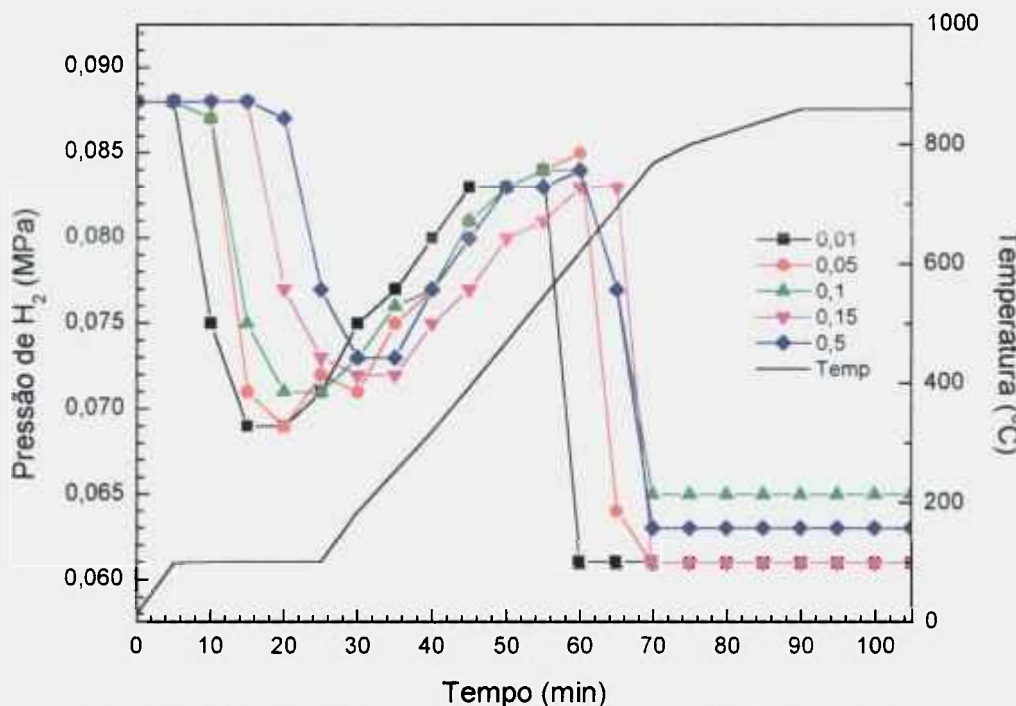


Fig. 63 – Variação da pressão de H₂ no processo HDDR, para ligas Pr₁₄Fe_{64-x}Co₁₆B₆Nb_x após homogeneização.

Nas ligas no estado bruto de fusão, houve uma variação na absorção de hidrogênio, na etapa de desproporção, com o aumento do teor de Nb (a reação é mais lenta) e também aumentou o tempo necessário para que ocorresse a desproporção da liga (temperatura também foi mais elevada). Já para as ligas após homogeneização, pode-se verificar que houve aumento no tempo necessário para que ocorresse a absorção de hidrogênio, na primeira etapa (temperatura de ~ 100 °C) com o aumento do teor de nióbio mas, a temperatura da reação de desproporção foi praticamente a mesma para todas as ligas.

5.4 - Efeito do teor de boro

A Figura 64 mostra os resultados obtidos para a remanência dos ímãs produzidos com pós HDDR das ligas do tipo PrFeCoB, variando-se o teor de boro, (de 4 a 8 % at.) no estado bruto de fusão e após homogeneização. No geral, como esperado, a remanência dos ímãs HDDR produzidos com as ligas nas condições homogeneizada foi maior que a dos ímãs produzidos na condição bruto de fusão. Baixos teores de boro (de 4 a 5 % at.) foram prejudiciais à remanência. Na presença de 6% at. de B, o tratamento térmico realizado na liga,

promoveu o aumento da remanência de 730 mT para 830 mT. Altos teores de boro (de 7 a 8 %at.) provocou uma diminuição da remanência, de 830 mT (6 % at. B) para 620 mT (8 % at B).

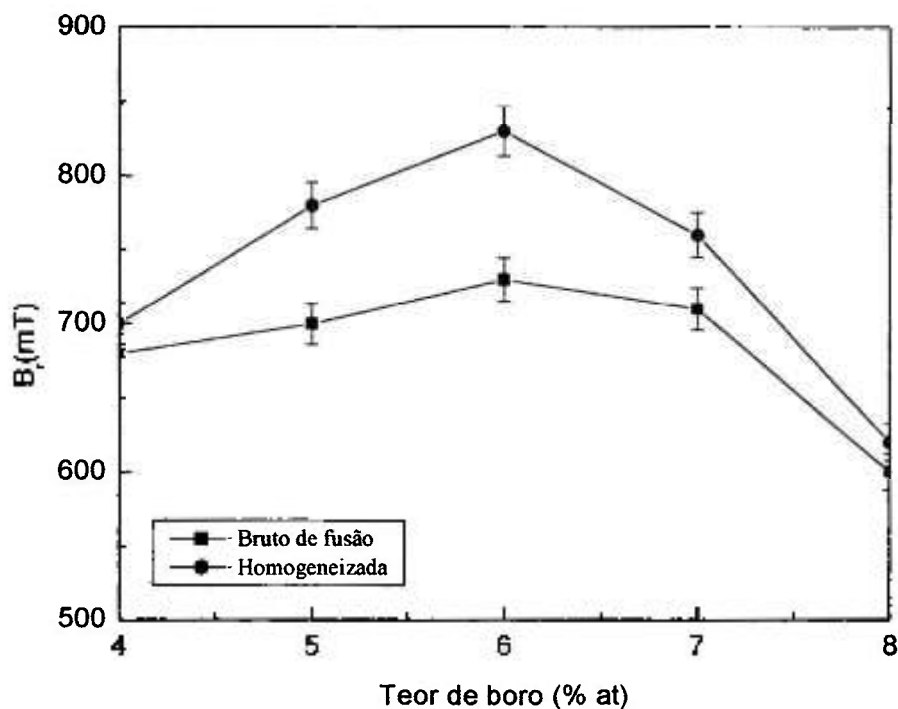


Figura 64 – Remanência versus teor de boro para ímãs HDDR produzidos com ligas do tipo $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_x\text{Nb}_{0,1}$ no estado bruto de fusão e após homogeneização.

A Figura 65 mostra a coercividade intrínseca dos ímãs HDDR produzidos com ligas no estado bruto de fusão e homogeneizadas em função do teor de boro.

Em concordância com a Fig. 63, a coercividade intrínseca (iH_c) dos ímãs produzidos com as ligas após tratamento de homogeneização, foi maior que a dos ímãs obtidos com as ligas no estado bruto de fusão. Boas propriedades de coercividade intrínseca foram obtidas com a liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (740 kA/m), após homogeneização.

Baixos e altos teores de B (4 e 8 % at.) foram prejudiciais em termos desta propriedade magnética.

A Tabela 24 mostra os resultados obtidos para as propriedades magnéticas dos ímãs HDDR produzidos variando-se o teor de boro.

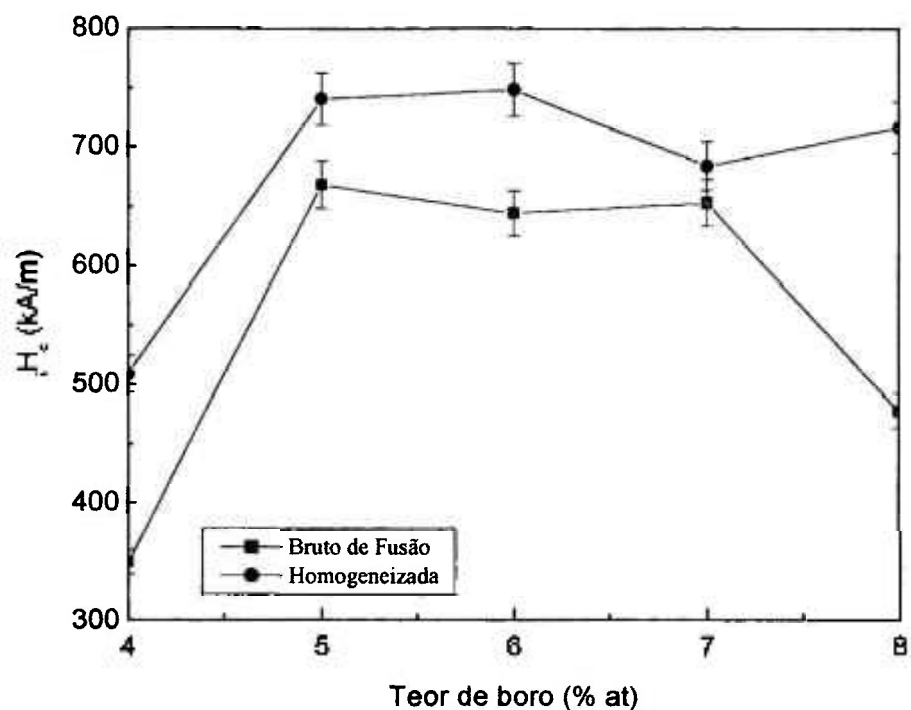


Figura 65 – Coercividade intrínseca versus teor de boro para ímãs HDDR produzidos com ligas do tipo $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{69,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_x\text{Nb}_{0,1}$ no estado bruto de fusão e após homogeneização.

Tabela 24 – Propriedades Magnéticas dos Ímãs HDDR com variação no teor de boro.

Composição	Condição da liga	Br (mT)	iH_c (kA/m)	bH_c (kA/m)	(BH)max (kJ/m ³)	FQ (razão)
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_4\text{Nb}_{0,1}$	Bruto de Fusão	680	350	223	38	0,10
	Homogeneizada	700	509	279	51	0,13
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64,9}\text{Co}_{16}\text{B}_5\text{Nb}_{0,1}$	Bruto de Fusão	700	668	334	62	0,19
	Homogeneizada	780	740	414	84	0,24
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	Bruto de Fusão	730	644	382	70	0,20
	Homogeneizada	830	748	477	101	0,34
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{62,9}\text{Co}_{16}\text{B}_7\text{Nb}_{0,1}$	Bruto de Fusão	710	653	350	79	0,27
	Homogeneizada	760	684	382	80	0,23
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{61,9}\text{Co}_{16}\text{B}_8\text{Nb}_{0,1}$	Bruto de Fusão	600	477	255	49	0,23
	Homogeneizada	620	716	382	65	0,33

erro $\pm 2\%$

O melhor produto de energia (101 kJ/m³) foi observado no ímã HDDR após tratamento térmico de homogeneização com 6 % at. de B. A maior coercividade indutiva, 477 kA/m e fator de quadratura (FQ = 0,34) foram também obtidos para o ímã da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, na condição homogeneizada.

5.4.1 - Caracterização microestrutural das ligas magnéticas variando-se o teor de boro

O efeito do teor de boro sobre a microestrutura das ligas à base de praseodímio, antes e após o tratamento de homogeneização, é mostrada nas Figuras de 66 a 69.

A Fig. 66 (a) e (b), mostra as micrografias da liga com 4 % at de boro, no estado bruto de fusão e após homogeneização.

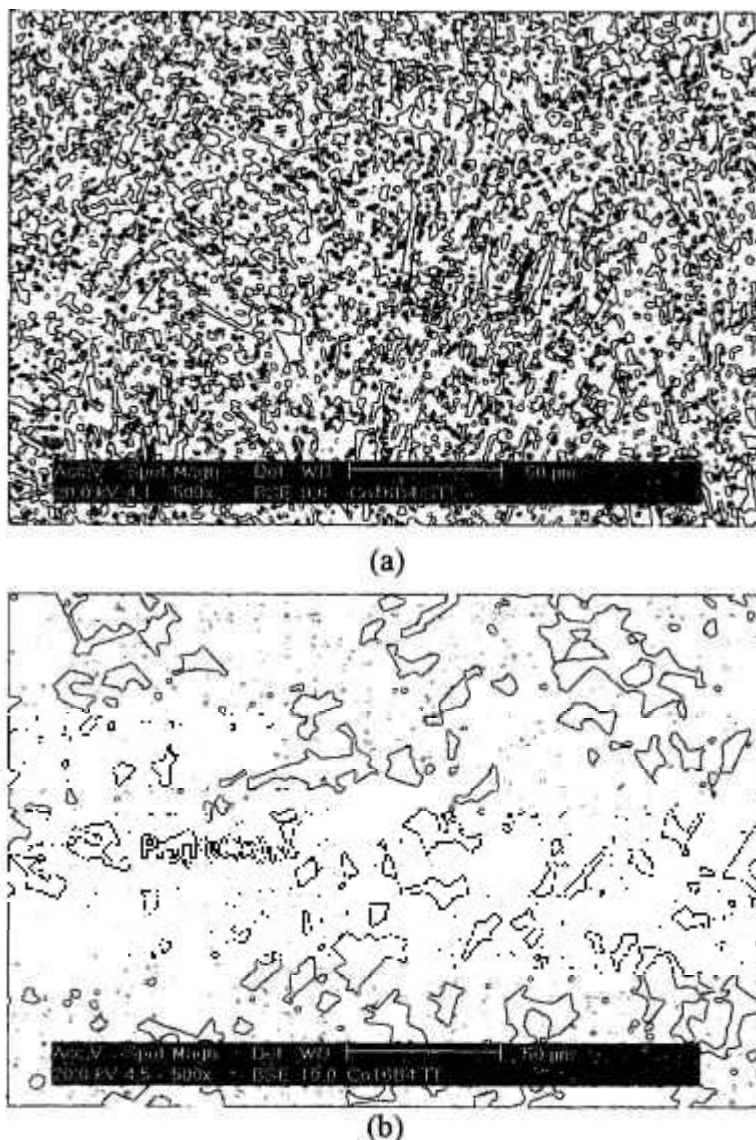


Figura 66 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_4\text{Nb}_{0,1}$ (a) no estado bruto de fusão e (b) após homogeneização.

No estado bruto de fusão, esta liga mostrou um refinamento nas dendritas de $\alpha(\text{FeCo})$ e, também, uma distribuição homogênea da fase rica em Pr. Após o tratamento de homogeneização, pode-se observar o crescimento de grão, que já era esperado, e o aparecimento da fase $\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{17}$. Esta fase, que é magneticamente mole, é prejudicial às propriedades magnéticas, pela diluição da matriz e pela nucleação de domínios reversos. A grande quantidade desta fase, encontrada principalmente nesta liga, certamente é o fator predominante para piorar as propriedades obtidas para o ímã processado com o pó desta liga. A Tabela 25 mostra os resultados de análise de EDX para a liga com 4 % at B.

Tabela 25 – Composição química determinada por EDX, das fases encontradas na liga



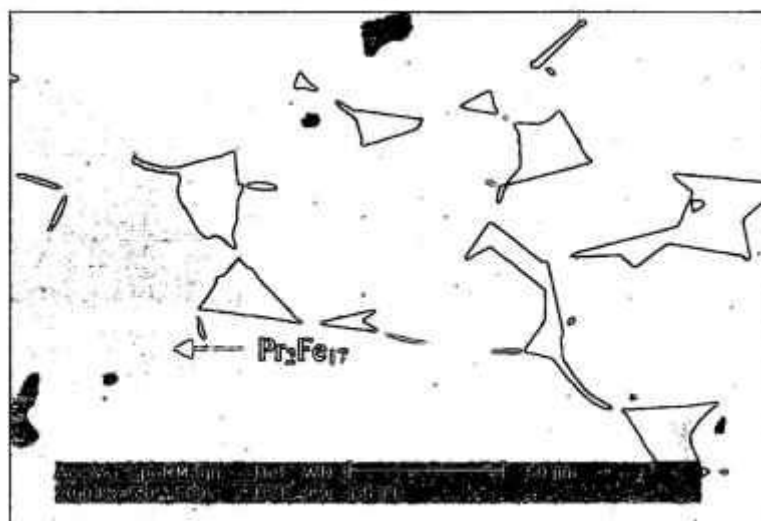
Condições da liga B ₄	Fases	Identificação das fases	Pr (% at.)	Fe (% at.)	Co (% at.)	Pr:(Fe,Co) razão
Bruto de fusão	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	ϕ	$12,6 \pm 1,2$	$69,3 \pm 0,6$	$18,1 \pm 1,3$	2(11:3)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	Cinza claro	$33,7 \pm 0,8$	$25,9 \pm 1,1$	$40,3 \pm 0,9$	1(0,8:1,2)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	Branca	$66,6 \pm 0,6$	$5,6 \pm 3,5$	$27,8 \pm 1,4$	3(0,3:1,3)
	FeCo	Ferro livre	< 1	$85,8 \pm 0,5$	$13,5 \pm 1,3$	(6,3:1)
Homogeneizada	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	ϕ	$12,7 \pm 1,2$	$70,6 \pm 0,6$	$16,8 \pm 1,3$	2(11:3)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	Cinza claro	$27,3 \pm 0,9$	$46,4 \pm 0,9$	$26,3 \pm 1,2$	1(1,7:1,0)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	Branca	$67,0 \pm 0,7$	$5,4 \pm 4$	$27,5 \pm 1,41$	3(0,2:1,2)
	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{17}$	Cinza escura	$11,0 \pm 1,2$	$71,3 \pm 0,5$	$17,7 \pm 1,2$	2:(13:3)

A Figura 67 (a) e (b) mostra micrografias da liga com 5 % at boro.

O aumento do teor de boro para 5 % at, proporcionou um ligeiro engrossamento das dendritas de $\alpha(\text{FeCo})$ em relação à liga com 4 % at de B. Após o tratamento de homogeneização, a quantidade da fase $\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{17}$ diminuiu e, como consequência, as propriedades magnéticas como a remanência do ímã, passou de 700 mT(4 % at. B) para 780mT (5 % at. B) e a coercividade intrínseca de 509 kA/m para 740 kA/m.



(a)



(b)

Figura 67 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64,9}\text{Co}_{16}\text{B}_5\text{Nb}_{0,1}$ (a) no estado bruto de fusão e (b) após homogeneização.

A liga 6 % at B (apresentada anteriormente Fig.36) apresentou as melhores propriedades magnéticas, tanto no estado bruto de fusão quanto após homogeneização. Nesta liga não se observou a presença da fase 2:17.

A Figura 68 (a) e (b) mostra micrografias da liga 7 % at de B no estado bruto de fusão e após homogeneização, respectivamente.

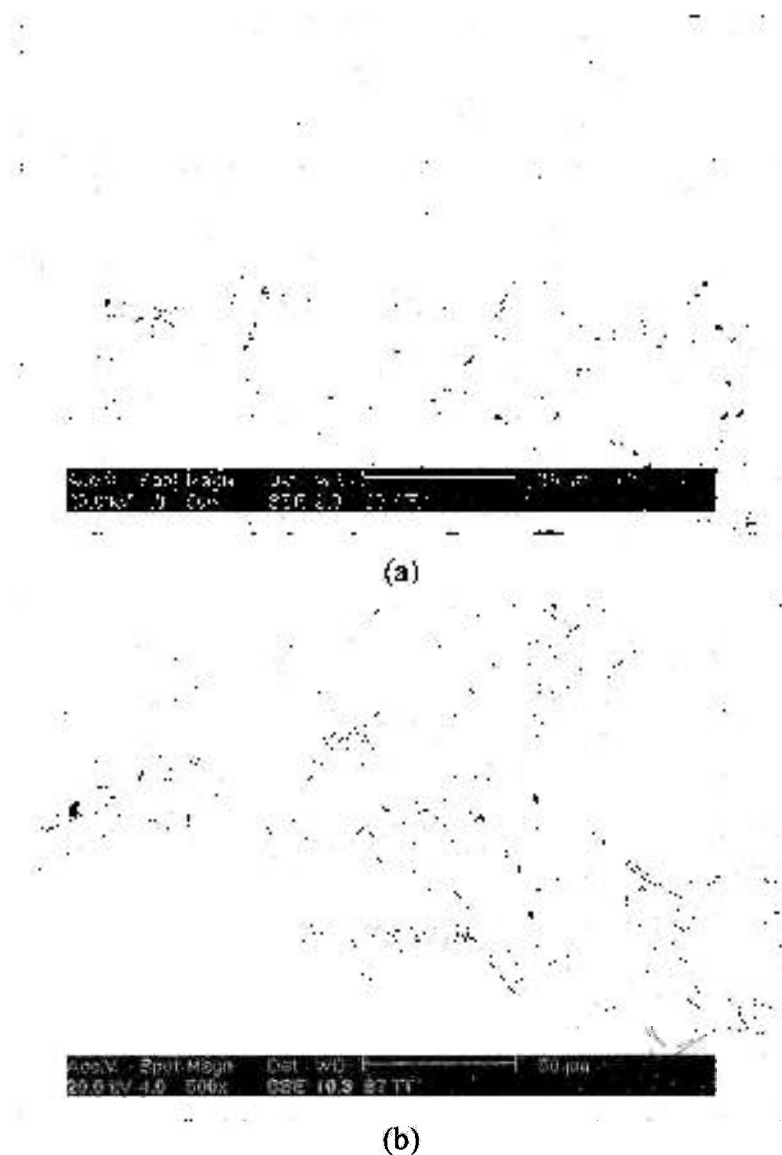


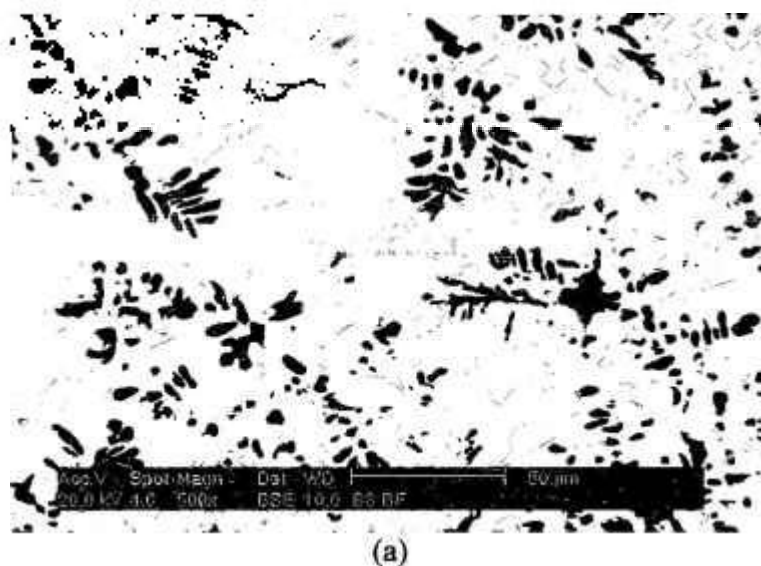
Figura 68 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{62.9}\text{Co}_{16}\text{B}_7\text{Nb}_{0.1}$ (a) no estado bruto de fusão e (b) após homogeneização.

O aumento do teor de boro para 7 % at, mostra dendritas finas e um aumento no volume da fase de Laves (Fig. 68 a). Após homogeneização, notou-se o aparecimento de uma fase rica em boro, de composição $\text{Pr}_{1-x}(\text{FeCo})_4\text{B}_4$. Esta fase também foi identificada anteriormente^[112] e neste trabalho (Fig. 48 c). Nesta liga também não foi identificada a fase 2:17. A Tabela 26 mostra os resultados da análise de EDX para a liga com 7 % at B.

Tabela 26 – Composição química determinada por EDX, das fases encontradas na liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{62,9}\text{Co}_{16}\text{B}_7\text{Nb}_{0,1}$.

Condições da liga B ₇	Fases	Identificação das fases	Pr (% at.)	Fe (% at.)	Co (% at.)	Pr:(Fe;Co) razão
Bruto de fusão	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	ϕ	$13,7 \pm 1,3$	$70,5 \pm 0,6$	$15,9 \pm 1,5$	2(10:3)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	Cinza claro	$33,9 \pm 0,9$	$26,6 \pm 1,2$	$39,5 \pm 1,1$	1(0,8:1,2)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	Branca	$66,2 \pm 0,7$	$7,7 \pm 3,1$	$26,6 \pm 1,6$	3(0,4:1,2)
	FeCo	Ferro livre	< 1	$87,1 \pm 0,5$	$11,8 \pm 1,6$	(7,4:1)
Homogeneizada	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	ϕ	$13,4 \pm 1,3$	$70,8 \pm 0,7$	$15,8 \pm 1,6$	2(11:2,4)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	Cinza claro	$34,2 \pm 0,9$	$27,1 \pm 1,2$	$38,7 \pm 1,2$	1(0,8:1,1)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	Branca	$67,1 \pm 0,7$	$7,1 \pm 3,1$	$25,8 \pm 1,6$	3(0,3:1,2)
	$\text{Pr}_{1-6}(\text{FeCo})_4\text{B}_4$	Cinza escura	$21,1 \pm 1,0$	$60,0 \pm 0,6$	$18,8 \pm 1,3$	1:(3:0,9)

A Fig. 69 (a) e (b) mostra micrografias da liga com 8 % at B no estado bruto de fusão e após homogeneização, respectivamente. O aumento no teor de boro para 8 % at mantém um certo refinamento das dendritas de $\alpha(\text{FeCo})$ e, a fase boreto $\text{Pr}_{1-6}(\text{FeCo})_4\text{B}_4$ já está presente, na liga no estado bruto de fusão e permanece após homogeneização. Os resultados obtidos para as propriedades magnéticas do ímã com esta composição, mostram uma queda acentuada na remanência, comparados aos ímãs processados com baixos teores de boro. Porém notou-se um aumento considerável na coercividade deste ímã, da condição bruto de fusão para a homogeneizada, de 477 kA/m para 716 kA/m. A fase 1:4:4 que é paramagnética, é também, conhecida por degradar a coercividade intrínseca em ímãs do tipo NdFeB, pela geração de campos desmagnetizantes, que podem facilitar a nucleação de domínios reversos. Neste estudo, observou-se que a presença desta fase teve efeito prejudicial somente sobre a remanência. Qualquer fase presente no ímã, (rica em TR, rica em B ou Nb, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$, fase de Laves etc), além da fase matriz, irá diluir a mesma e, conseqüentemente, haverá uma queda na remanência. A Tabela 27 mostra os resultados da análise de EDX para a liga com 8 % at B.



(a)



(b)

Figura 69 – Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{61,9}\text{Co}_{16}\text{B}_8\text{Nb}_{0,1}$ (a) no estado bruto de fusão e (b) após homogeneização.

Tabela 27 - Composição química determinada por EDX, das fases encontradas na liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{61,9}\text{Co}_{16}\text{B}_8\text{Nb}_{0,1}$.

Condições da liga B ₈	Fases	Identificação das fases	Pr (% at.)	Fe (% at.)	Co (% at.)	Pr:(Fe;Co) razão
Bruto de fusão	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	ϕ	$13 \pm 1,1$	$68,7 \pm 0,5$	$18,3 \pm 1,2$	2:(11:3)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	Cinza claro	$32,7 \pm 0,8$	$26,4 \pm 1,1$	$40,8 \pm 0,9$	1:(0,8:1,2)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	Branca	$62,7 \pm 0,6$	$10,5 \pm 2,2$	$26,8 \pm 1,4$	3:(0,5:1,3)
	$\text{Pr}_{1+\epsilon}(\text{FeCo})_4\text{B}_4$	Cinza escura	$21,4 \pm 1$	$60,3 \pm 0,7$	$18,3 \pm 1,4$	1(3:0,9)
	Fe Co	Ferro livre	< 1	$85,3 \pm 0,5$	$13,8 \pm 1,3$	(6,2:1)
Homogeneizada	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	ϕ	$12,8 \pm 1,1$	$69,7 \pm 0,6$	$17,4 \pm 1,3$	2(11:3)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	Cinza claro	$33,1 \pm 0,8$	$27,3 \pm 1,1$	$39,6 \pm 1$	1(0,8:1,2)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	Branca	$69,7 \pm 0,7$	$3,7 \pm 5,7$	$26,7 \pm 1,5$	3(0,2:1,1)
	$\text{Pr}_{1+\epsilon}(\text{FeCo})_4\text{B}_4$	Cinza escura	$21,8 \pm 1$	$60,5 \pm 0,7$	$17,8 \pm 1,4$	1(3:0,9)

5.4.2 – Influência do boro na absorção de hidrogênio

Nas Figuras 70 e 71 estão apresentadas as pressões de H_2 e a temperatura em função do tempo para as ligas $Pr_{14}Fe_{69,9-x}Co_{16}B_xNb_{0,1}$, no estado bruto de fusão e após homogeneização, respectivamente. As ligas, no estado bruto de fusão apresentaram comportamentos similares em relação à absorção ($t < 100\text{ }^{\circ}C$) e desproporção (altas temperaturas) de H_2 . Este comportamento esta de acordo com os resultados obtidos para a remanência dos ímãs HDDR obtidos, que apresentaram pouca variação nesta propriedade.

No caso das ligas homogeneizadas, notou-se uma tendência de absorção de H_2 , mais rápida, com o aumento do teor de boro, na primeira etapa do processo HDDR. Na etapa de desproporção da liga, praticamente não houve variação da temperatura de reação com H_2 .

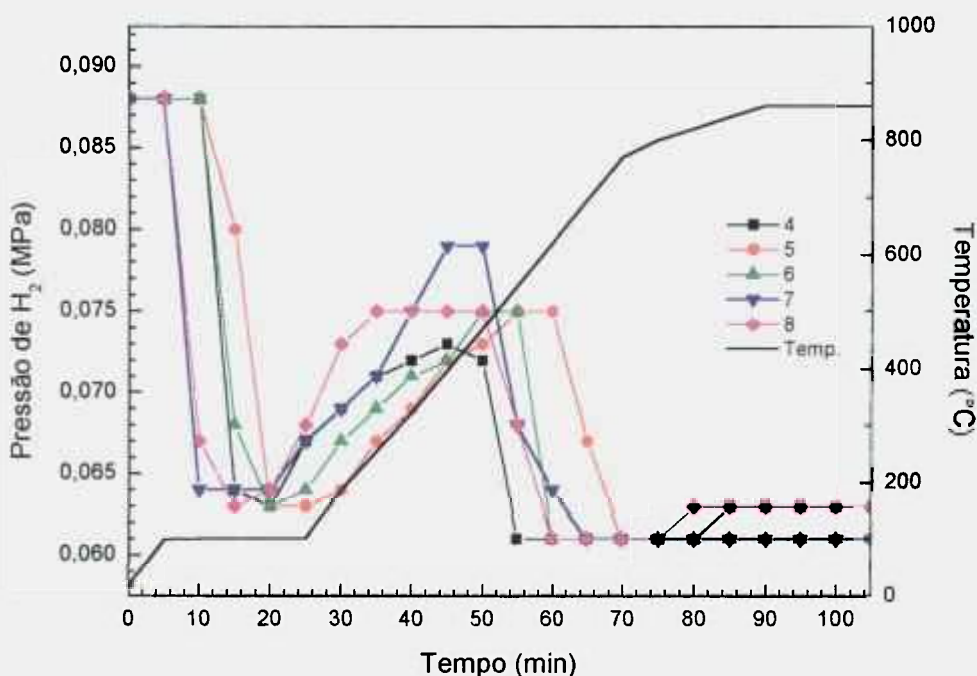


Figura 70 – Variação da pressão de H_2 e temperatura em função do tempo durante o processo HDDR, para ligas $Pr_{14}Fe_{69,9-x}Co_{16}B_xNb_{0,1}$ no estado bruto de fusão.

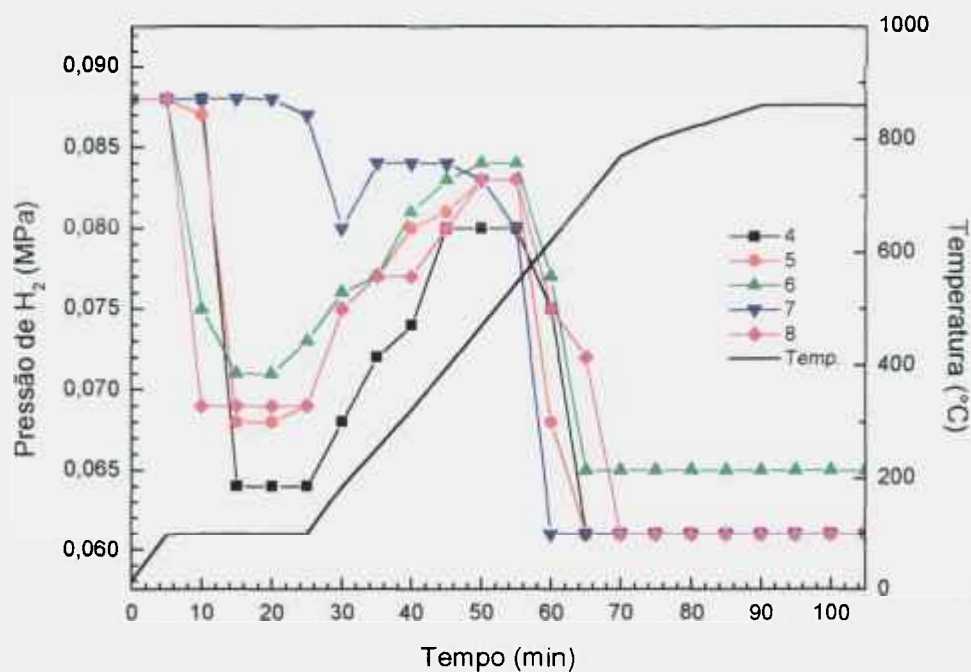


Figura 71 – Variação da pressão de H_2 e temperatura em função do tempo durante o processo HDDR, para ligas $Pr_{14}Fe_{69,9-x}Co_{16}B_xNb_{0,1}$ após homogeneização.

Nas Figuras de 72 a 75 estão apresentadas as micrografias ópticas utilizando efeito Kerr, das ligas homogeneizadas, variando-se o teor de boro. A morfologia do grão da liga 4 % at. de B é similar a observada para a liga $Pr_{14}Fe_{63,9}Co_{16}B_6Nb_{0,1}$ (Fig. 36) mas, a liga com 4 % at. de B apresenta uma grande quantidade da fase $Pr_2(FeCo)_{17}$, como mostrado na tabela 25.



Figura 72 - Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $Pr_{14}Fe_{65,9}Co_{16}B_4Nb_{0,1}$ homogeneizada.

As ligas 5; 7 e 8 % at de boro apresentam morfologia semelhante como mostra as Figuras 73, 74 e 75.



Figura 73 - Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{64,9}\text{Co}_{16}\text{B}_5\text{Nb}_{0,1}$ homogeneizada.



Figura 74 – Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{62,9}\text{Co}_{16}\text{B}_7\text{Nb}_{0,1}$ homogeneizada.



Figura 75 – Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{61,9}\text{Co}_{16}\text{B}_8\text{Nb}_{0,1}$ homogeneizada.

5.5 - Efeito do teor de praseodímio

A Figura 75 mostra a remanência em função do teor de praseodímio, dos ímãs HDDR produzidos a partir de ligas $\text{Pr}_x\text{Fe}_{77,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (onde $x = 12; 12,5; 13; 13,5; 14$), no estado bruto de fusão e homogeneizado. Como esperado, os melhores resultados foram obtidos para os ímãs processados com pós de ligas homogeneizadas e com teores de Pr superiores a 12 % at. A remanência para o ímã com 13,5 % at. de Pr aumentou de 700 mT (estado bruto de fusão) para 1020 mT (homogeneizado). Para altos (14 % at.) e baixos (12 % at.) teores de Pr, os valores diminuíram. No caso do ímã com 12 % at. de Pr, este comportamento pode ser atribuído à pobre isolamento magnética dos grãos após tratamento de homogeneização.

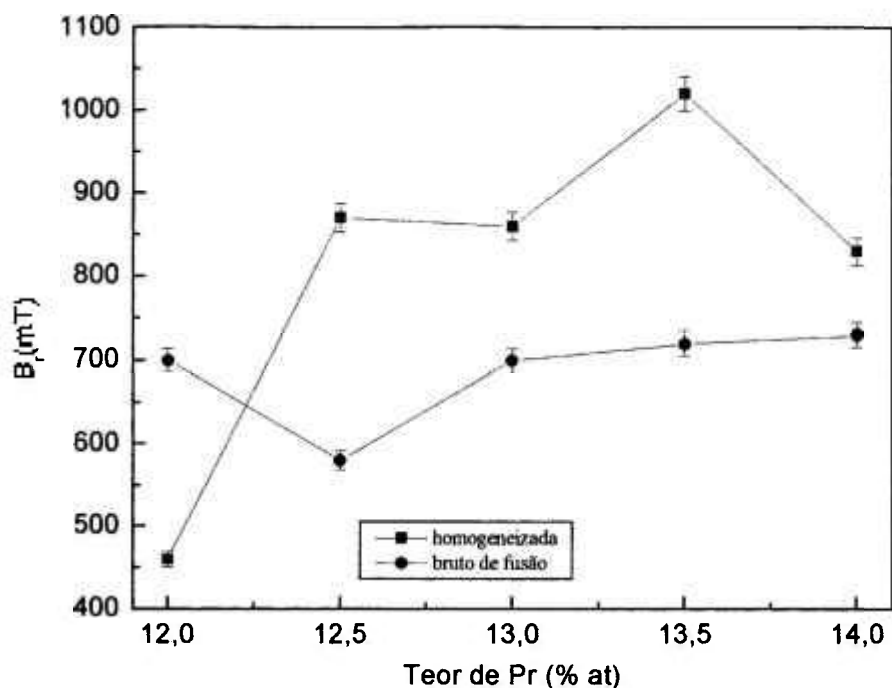


Figura 76 - Remanência versus teor de praseodímio para ímãs HDDR produzidos com ligas do tipo $\text{Pr}_x\text{Fe}_{77,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$.

A Figura 77 mostra a coercividade intrínseca em função do teor de praseodímio, dos ímãs HDDR obtidos com pós das ligas $\text{Pr}_x\text{Fe}_{77,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ no estado bruto de fusão e após homogeneização. No geral, os melhores resultados foram obtidos para os ímãs produzidos com pós de liga homogeneizada. O ímã que apresentou melhor coercividade (748 kA/m) foi com 14 % at de Pr. O comportamento do ímã com 12 % at. de Pr, foi similar no que tange à remanência, e a coercividade intrínseca, apresentando melhor resultado no estado bruto de fusão.

Os melhores resultados das propriedades magnéticas foram obtidas para o ímã com 13,5 % at Pr, com Br de 1020 mT, $(\text{BH})_{\text{máx}}$ de 162 kJ/m³, coercividade indutiva, de 525 kA/m e o maior fator de quadratura de 0,45.

A tabela 28 mostra as propriedades magnéticas dos ímãs HDDR obtidos com a liga do tipo $\text{Pr}_x\text{Fe}_{77,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, no estado bruto de fusão e homogeneizado.

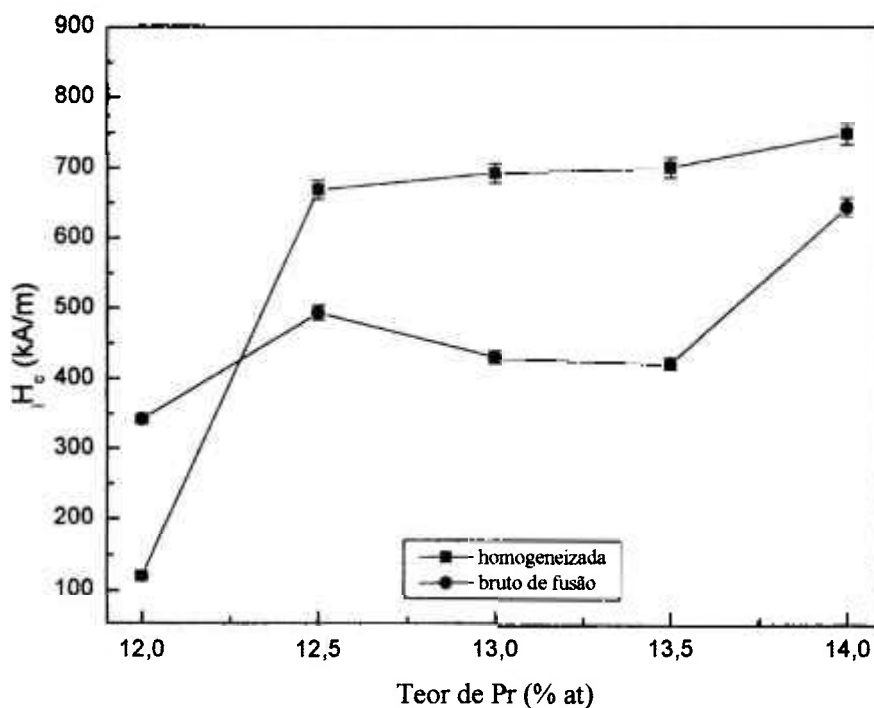


Fig 77 - Coercividade intrínseca versus teor de praseodímio para ímãs HDDR produzidos com ligas do tipo $\text{Pr}_x\text{Fe}_{77,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$.

Tabela 28 - Propriedades magnéticas dos Ímãs HDDR, variando-se o teor de Pr, obtidos com ligas no estado bruto de fusão e após homogeneização.

Composição	Condição da liga	Br (mT)	iH_c (kA/m)	bH_c (kA/m)	(BH)max (kJ/m ³)	FQ (razão)
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$	Bruto de Fusão	620	748	366	59	0,28
	Homogeneizada	680	923	462	81	0,29
$\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	Bruto de Fusão	700	342	239	48	0,23
	Homogeneizada	460	119	95	22	0,26
$\text{Pr}_{12,5}\text{Fe}_{65,4}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	Bruto de Fusão	580	493	279	49	0,40
	Homogeneizada	870	668	461	119	0,30
$\text{Pr}_{13}\text{Fe}_{64,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	Bruto de Fusão	700	430	294	64	0,30
	Homogeneizada	860	692	477	123	0,44
$\text{Pr}_{13,5}\text{Fe}_{64,4}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	Bruto de Fusão	720	421	286	70	0,30
	Homogeneizada	1020	700	525	162	0,45
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	Bruto de Fusão	730	644	382	70	0,20
	Homogeneizada	830	748	477	101	0,34

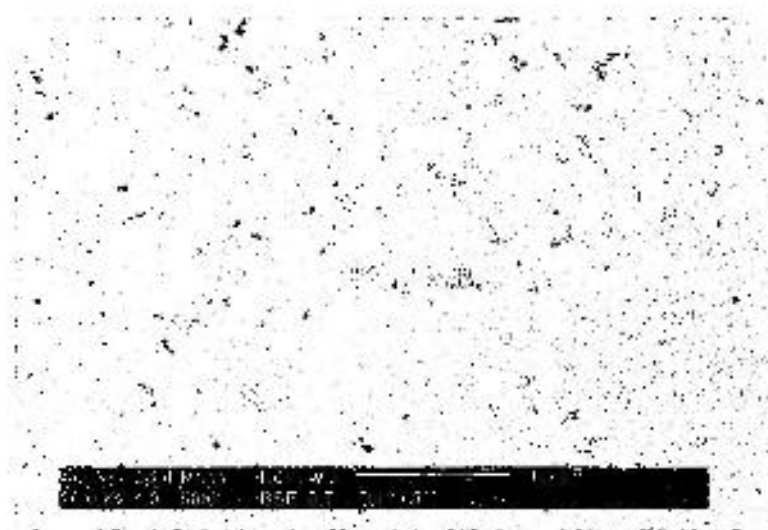
erro $\pm 2\%$

5.5.1 - Caracterização microestrutural das ligas magnéticas variando o teor de praseodímio

A Figura 78 (a) e (b) mostra as micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados da liga no estado bruto de fusão e após tratamento de homogeneização da liga $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$.



(a)



(b)

Figura 78 - Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (a) bruto de fusão e (b) homogeneizada.

Como pode ser visto, após o tratamento de homogeneização a fase rica em Pr praticamente desaparece. Com base neste fato, podemos dizer que os baixos valores das propriedades magnéticas, obtidas para este ímã, estão ligados ao fato de que não há fase rica suficiente nos contornos de grão para isolar os grãos magnéticos.

A diminuição da concentração de terras raras reduz a capacidade de formação da fase rica, necessária para o isolamento magnético dos grãos, diminuindo drasticamente as propriedades magnéticas dos ímãs HDDR. Ligas magnéticas estequiométricas ou próximas da estequiométrica são virtualmente livres da fase rica^[60].

A tabela 29 mostra os resultados de análise de EDS das fases presentes na liga com 12 % at Pr. Não foi observada diferença nas análises das fases das ligas com maiores teores de Pr, apenas na liga 12 % verificou-se o aparecimento da fase $\text{Pr}_{1+\epsilon}(\text{FeCo})_4\text{B}_4$, que é uma fase paramagnética e prejudicial às propriedades magnéticas, como mencionado anteriormente.

Tabela 29 – Composição química determinada por EDX, das fases presentes na liga $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$

Condições da liga Pr_{12}	Fases	Identificação das fases	Pr (% at.)	Fe (% at.)	Co (% at.)	Pr : (Fe;Co) razão
Bruto de fusão	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	ϕ	$13,4 \pm 1,1$	$68,5 \pm 0,6$	$18,4 \pm 1,2$	2:(10:3)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	Cinza claro	$32,9 \pm 0,8$	$24,1 \pm 1,4$	$43,0 \pm 0,9$	1:(0,7:1,3)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	Branca	$66,8 \pm 0,7$	$6,4 \pm 3,4$	$26,8 \pm 1,5$	3:(0,3:0,6)
	Fe Co	Ferro livre	< 1	$85,6 \pm 0,4$	$13,7 \pm 1,3$	(6,2:1)
Homogeneizada	$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	ϕ	$12,8 \pm 1,2$	$68,8 \pm 0,6$	$18,4 \pm 1,2$	2:(11:3)
	$\text{Pr}(\text{FeCo})_2$	Cinza claro	$29,4 \pm 0,9$	$43,9 \pm 0,8$	$26,6 \pm 0,9$	1:(1,5:0,9)
	$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	Branca	$63,7 \pm 0,7$	$9,7 \pm 2,3$	$26,6 \pm 1,2$	3:(0,5:1,3)
	$\text{Pr}_{1+\epsilon}(\text{FeCo})_4\text{B}_4$	Boreto	$21,3 \pm 0,9$	$59,0 \pm 0,7$	$19,7 \pm 1,4$	1:4

As Fig. 79 a 81 (a) e (b) mostram as micrografias obtidas por elétrons retroespalhados das ligas 12,5; 13; 13,5 % at de Pr, no estado bruto de fusão e após homogeneização, respectivamente. No estado bruto de fusão, observou-se apenas um discreto refinamento das dendritas de $\alpha(\text{FeCo})$ para a liga com 13,5 % at de Pr. Após tratamento de homogeneização, houve um aumento do tamanho de grão como esperado e o desaparecimento da fase dendrítica $\alpha(\text{FeCo})$. Para estas ligas após tratamento de homogeneização, as fases determinadas foram: a matriz (ϕ), a fase rica em Pr ($\text{Pr}_3(\text{FeCo})$) e a fase de Laves ($\text{Pr}(\text{FeCo})_2$).



(a)



(b)

Figura 79 - Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{12.5}\text{Fe}_{65.4}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}$ (a) bruto de fusão e (b) homogeneizada.



(a)

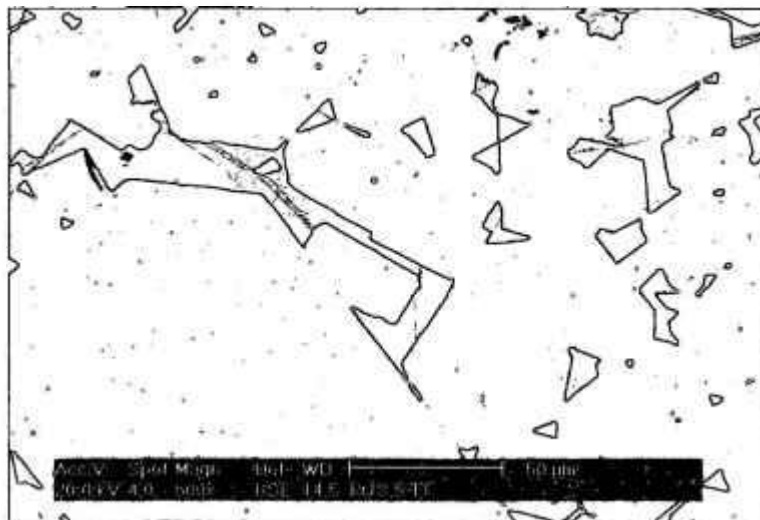


(b)

Figura 80 - Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{13}\text{Fe}_{64.9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}$ (a) bruto de fusão e (b) homogeneizada.



(a)



(b)

Figura 81 - Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados (MEV) da liga $\text{Pr}_{13,5}\text{Fe}_{64,4}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (a) bruto de fusão e (b) homogeneizada.

As Tabelas 30 e 31 mostram os valores da fração volumétrica obtidos das fases presentes, nas ligas no estado bruto de fusão e após homogeneização, respectivamente. De acordo com a literatura, o campo coercivo é diminuído com o aumento da fase ϕ ($\text{TR}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). Esta diminuição é acompanhada por um aumento no fator desmagnetizante efetivo, que é uma medida do campo interno local. Isto indica que, materiais que concentrem uma grande fração desta fase, terão seu campo coercivo reduzido por um acoplamento magnetostático entre os grãos. Desta forma, grãos com magnetização reversa, criam campos desmagnetizantes

adicionais, que podem induzir magnetização reversa nos grãos vizinhos^[113]. Outro fator que também influencia as propriedades magnéticas é a fração volumétrica da fase rica em Pr. Como exemplo, temos o ímã obtido da liga com 12 % at. Pr, no estado bruto de fusão, que apresentou melhores propriedades magnéticas (B_r e μH_c) do que as obtidas com a liga após homogeneização, visto que a liga homogeneizada tinha uma fração volumétrica extremamente reduzida em relação à liga no estado bruto de fusão.

Tabela 30 – Fração volumétrica das fases das ligas, variando o teor de Pr no estado bruto de fusão.

Composição das ligas	Fase Rica	Fase de Laves	FeCo	Matriz
$\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	$7,11 \pm 1,0$	$2,89 \pm 0,9$	$17,76 \pm 2,0$	$72,14 \pm 2,0$
$\text{Pr}_{12,5}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	$9,62 \pm 0,8$	$2,39 \pm 1,0$	$23,49 \pm 6,0$	$64,51 \pm 1,0$
$\text{Pr}_{13}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	$9,87 \pm 3,0$	$3,16 \pm 1,0$	$19,56 \pm 2,0$	$67,39 \pm 3,0$
$\text{Pr}_{13,5}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	$7,97 \pm 0,7$	$5,11 \pm 2,0$	$17,89 \pm 3,0$	$69,01 \pm 2,0$
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	$7,41 \pm 0,8$	$4,92 \pm 1,2$	$8,74 \pm 1,2$	$78,92 \pm 2,0$

Tabela 31 – Fração volumétrica das fases das ligas, variando o teor de Pr após homogeneização.

Composição das ligas	Fase Rica	Fase de Laves	Matriz	Boreto
$\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	$1,01 \pm 0,30$	-	$98,60 \pm 0,3$	$0,31 \pm 0,0$
$\text{Pr}_{12,5}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	$2,51 \pm 0,01$	$0,96 \pm 0,1$	$96,53 \pm 0,1$	-
$\text{Pr}_{13}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	$5,35 \pm 0,10$	$3,18 \pm 1,0$	$91,47 \pm 1,0$	-
$\text{Pr}_{13,5}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	$6,14 \pm 1,00$	$1,85 \pm 0,5$	$92,68 \pm 2,0$	-
$\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$	$7,85 \pm 1,20$	$2,53 \pm 1,2$	$87,62 \pm 2,5$	-

As Tabelas 32 e 33 mostram o grau de alinhamento dos ímãs HDDR obtidos com pós das ligas no estado bruto de fusão e após homogeneização. Como pode ser observado, no caso da liga 12 % at no estado bruto de fusão, tem-se um grau de alinhamento de 0,61, pois existe fase rica suficiente para que se tenha o isolamento dos grãos da fase matriz. Após homogeneização, há uma diminuição drástica da fase rica nesta liga com 12 % at. de Pr, portanto, neste caso, esta equação não se aplica.

Tabela 32 – Grau de alinhamento dos ímãs HDDR obtidos com as ligas no estado bruto de fusão.

Composição das ligas	Br (mT)	Cos θ	f (% v)
Pr ₁₂ Fe _{bal} Co ₁₆ B ₆ Nb _{0,1}	700	0,61	0,72
Pr _{12,5} Fe _{bal} Co ₁₆ B ₆ Nb _{0,1}	580	0,57	0,64
Pr ₁₃ Fe _{bal} Co ₁₆ B ₆ Nb _{0,1}	700	0,66	0,67
Pr _{13,5} Fe _{bal} Co ₁₆ B ₆ Nb _{0,1}	720	0,66	0,69
Pr ₁₄ Fe _{bal} Co ₁₆ B ₆ Nb _{0,1}	730	0,58	0,78

Tabela 33 – Grau de alinhamento dos ímãs HDDR obtidos com as ligas homogeneizadas.

Composição das ligas	Br (mT)	Cos θ	f (% v)
Pr ₁₂ Fe _{bal} Co ₁₆ B ₆ Nb _{0,1}	460	0,29	0,98
Pr _{12,5} Fe _{bal} Co ₁₆ B ₆ Nb _{0,1}	870	0,60	0,96
Pr ₁₃ Fe _{bal} Co ₁₆ B ₆ Nb _{0,1}	860	0,60	0,91
Pr _{13,5} Fe _{bal} Co ₁₆ B ₆ Nb _{0,1}	1020	0,70	0,92
Pr ₁₄ Fe _{bal} Co ₁₆ B ₆ Nb _{0,1}	830	0,60	0,87

As Figuras 82 a 86, mostram as micrografias nas quais se observa o tamanho de grão dos pós obtidos com as ligas variando-se o teor de Pr, após tratamento de homogeneização e tratamento HDDR.



Figura 82 - Micrografia obtida por elétrons retro-espalhados (MEV) do pó HDDR obtido da liga Pr₁₂Fe_{65,9}Co₁₆B₆Nb_{0,1} homogeneizada.

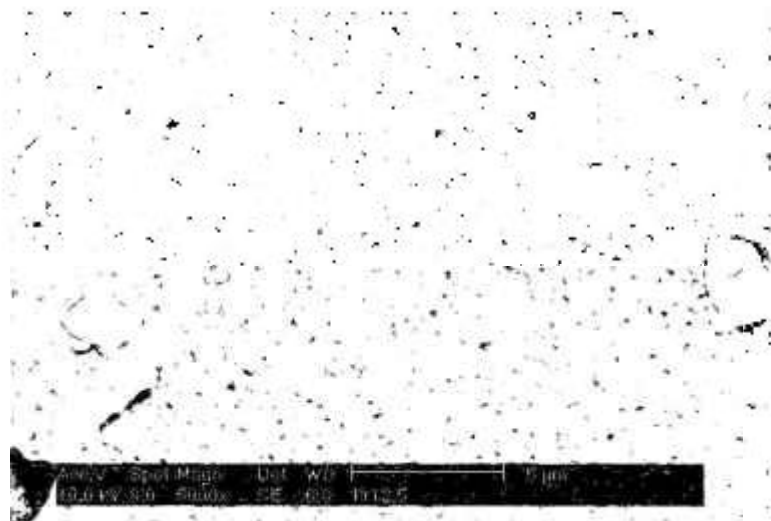


Figura 83 - Micrografia obtida por elétrons retro-espalhados (MEV) do pó HDDR obtido da liga $\text{Pr}_{12,5}\text{Fe}_{65,4}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ homogeneizada.

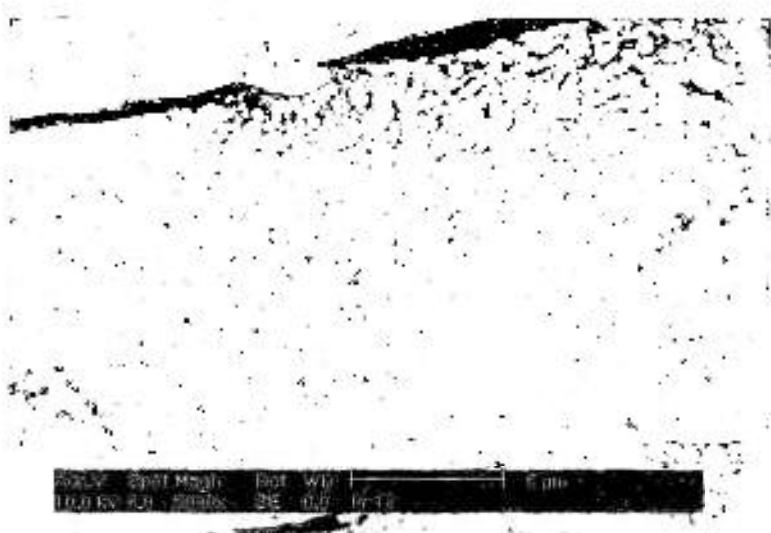


Figura 84 - Micrografia obtida por elétrons retro-espalhados (MEV) do pó HDDR obtido da liga $\text{Pr}_{13}\text{Fe}_{64,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ homogeneizada.



Figura 85 - Micrografia obtida por elétrons retro-espalhados (MEV) do pó HDDR obtido da liga $\text{Pr}_{13,5}\text{Fe}_{64,4}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ homogeneizada.

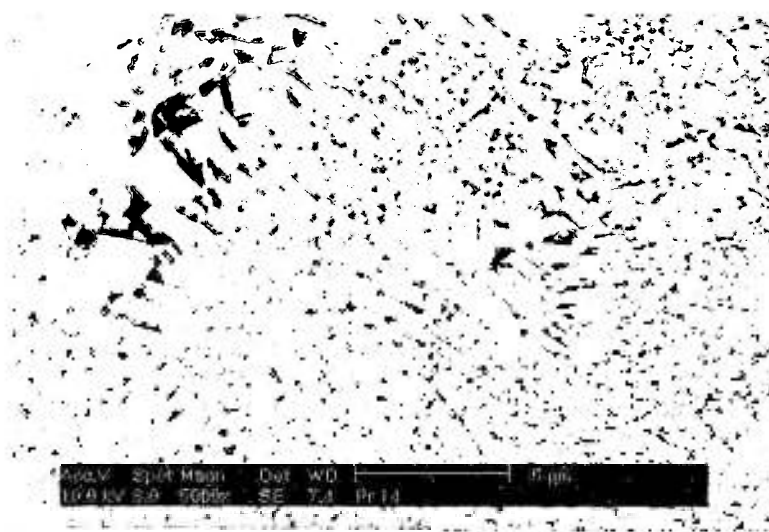


Figura 86 - Micrografia obtida por elétrons retro-espalhados (MEV) do pó HDDR obtido da liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ homogeneizada.

Como pode ser visto, o tamanho do grão está de acordo com o esperado, ou seja na maioria dos casos é menor que $1\mu\text{m}$. Com o aumento do teor de Pr pode-se notar um crescimento de grão, assim como o alongamento dos mesmos como observado para o pó da liga com 14 % at. de Pr (Fig. 86). Esta mudança na estrutura dos grãos pode estar também influenciando as propriedades magnéticas dos ímãs produzidos.

As Figuras 87 a 90, mostram micrografias ópticas (efeito Kerr) das ligas $\text{Pr}_x\text{Fe}_{77,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ homogeneizadas. Como pode ser observado, a liga com baixo teor de terra rara (12 % at. Pr) mostra grãos alongados e este tipo de grão pode estar produzindo campos desmagnetizantes, estabelecendo pontos de desmagnetização (Fig. 87).

A liga com 12,5 % at de Pr mostra grãos bem definidos Figura 88, onde não se nota regiões alongadas, como visto para a liga com 12 % at de Pr (Fig. 87). Já a liga com 13 % at de Pr exibe grãos menores que os observados na liga com 12,5 % at Pr e, também, pode ser notada uma mudança na morfologia dos grãos na qual estes apresentam um ligeiro alongamento (Fig. 89).

A liga com 13,5 % at. de Pr, apresentou uma microestrutura bimodal, bem definida e diferente das microestruturas observadas para as ligas variando o teor de Pr. Esta composição apresentou as melhores propriedades magnéticas e este fato pode estar relacionado com a microestrutura.

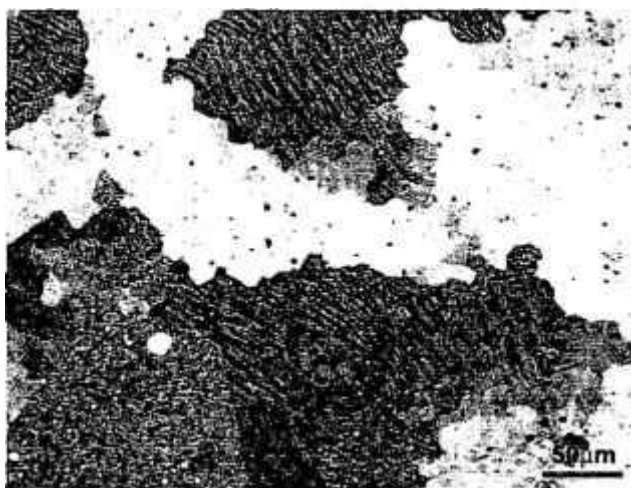


Figura 87 - Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ homogeneizada.



Figura 88 - Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{12,5}\text{Fe}_{65,4}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ homogeneizada.



Figura 89 - Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{13}\text{Fe}_{64,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ homogeneizada.



Figura 90 - Micrografia óptica mostrando morfologia dos grãos (efeito Kerr) da liga $\text{Pr}_{13,5}\text{Fe}_{64,4}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ homogeneizada.

5.5 2 – Influência do praseodímio na absorção de hidrogênio

As Figuras 91 e 92, mostram a absorção de hidrogênio para as ligas com variação no teor de Pr no processo HDDR, no estado bruto de fusão e após homogeneização, respectivamente. Na hidrogenação da liga, ($t \sim 100^\circ\text{C}$), com a diminuição da fase rica em terras raras, há um aumento do tempo necessário para que ocorra a absorção de H_2 pela liga com 12 % at. para a liga após tratamento de homogeneização. Foi observado também, que nesta etapa, a absorção de H_2 pelas ligas é maior com o aumento do teor de Pr. Esta tendência, de maior absorção de H_2 com o teor de Pr, também ocorre na etapa de desproporção da liga e, este fato, pode alterar a etapa de dessorção e recombinação da fase matriz e, conseqüentemente, alterar as propriedades magnéticas.

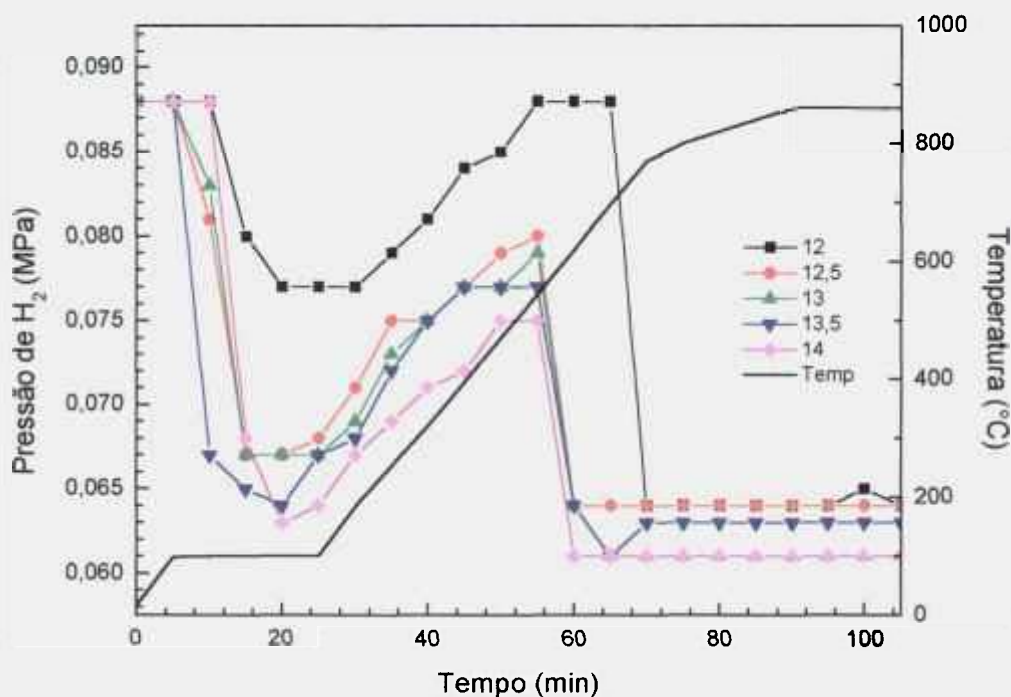


Figura 91 – Variação da pressão de H_2 no processo HDDR, para ligas $\text{Pr}_x\text{Fe}_{77,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ no estado bruto de fusão.

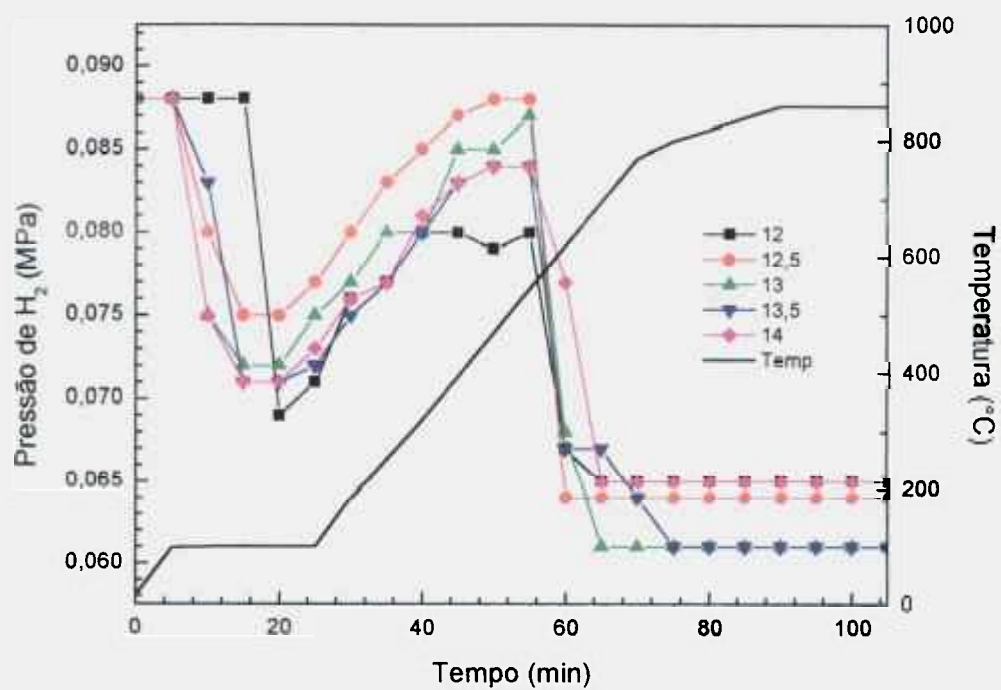


Figura 92 – Variação da pressão de H₂ no processo HDDR, para ligas Pr_xFe_{77,9-x}Co₁₆B₆Nb_{0,1} após homogeneização.

6. CONCLUSÕES

1 - Os resultados mostram que o cobalto foi essencial para desenvolver alta anisotropia e, também, para aumentar a temperatura de Curie e coercividade indutiva, mas não teve influência sobre a coercividade intrínseca nos ímãs HDDR processados com pós de ligas magnéticas à base de praseodímio.

2 - A temperatura de Curie das ligas magnéticas do tipo $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9-x}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ aumenta linearmente com o teor de cobalto, cerca de $10,2 \pm 0,3 \text{ }^\circ\text{C}/\% \text{ at}$, que é uma taxa ligeiramente inferior à obtida para ligas à base de NdFeB , que é de $11 \text{ }^\circ\text{C}/\% \text{ at}$.

3 - Os resultados também mostraram que 0,1 % at de nióbio é essencial para o desenvolvimento de anisotropia nos ímãs à base de praseodímio.

4 - A adição de nióbio aumenta a coercividade indutiva mas não influencia a coercividade intrínseca em ímãs HDDR à base de praseodímio.

5 - Altos (8 % at.) e baixos (4 % at.) teores de boro diminuem as propriedades magnéticas dos ímãs HDDR à base de praseodímio.

6 - A relação ideal de boro nos ímãs HDDR à base de praseodímio é de 6 % at. e o tratamento de homogeneização é fundamental para que se obtenham boas propriedades magnéticas. Duas fases foram observadas nas ligas com variação no teor de boro que foram: $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ e $\text{Pr}_{1+\epsilon}(\text{FeCo})_4\text{B}_4$, e, estas fases transformam-se ou desaparecem após tratamento de homogeneização e com o teor de boro. Estas fases afetam, consideravelmente, as propriedades magnéticas dos ímãs HDDR.

7 - O ímã HDDR processado com pós da liga $\text{Pr}_{13,5}\text{Fe}_{64,4}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ no estado homogeneizado, mostrou a melhor remanência, produto de energia, fator de quadratura e coercividade indutiva. A melhor coercividade intrínseca foi obtida para os ímãs preparados com pós das ligas $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}$ e $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{Nb}_{0,1}$ homogeneizadas, mas, com redução da sua remanência.

8 – Para o tratamento HDDR utilizado neste estudo, o teor de Pr nestas ligas deverá estar em torno de 13,5 % at.

7 - TRABALHOS PUBLICADOS

- 1 – BARBOSA LP, TAKIISHI H, LIMA LFCP, FARIA RN, Effect of boron content on magnetic properties and microstructure of PrFeCoBNb HDDR permanent magnets. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 285 (1-2), p. 290-295, 2005.
- 2 - BARBOSA LP, TAKIISHI H, FARIA RN, The Effect of praseodymium content on magnetic properties and microstructure of PrFeCoBNb HDDR permanent magnets. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 270 (3), p. 291-297, 2004.
- 3 - BARBOSA LP, TAKIISHI H, LIMA LFCP, FARIA RN, The Effect of niobium content on magnetic properties and microstructure of PrFeCoBNb HDDR permanent magnets. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 283 (2-3), p. 263-269, 2004.
- 4 - BARBOSA LP, TAKIISHI H, FARIA RN, The Effect of cobalt content on magnetic properties and microstructure of Pr-Fe-Co-B-Nb HDDR permanent magnets. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 268 (2-3), p. 132-139, 2004.
- 5 - FARIA RN, BARBOSA LP, TAKIISHI H, COSTA I, LIMA LFCP, The Effect of processing parameters and Zirconium additions upon the magnetic properties of rare earth iron boron HDDR permanent magnets. *Mat. Sci. Forum.*, v. 416-418, p. 119-126, 2003.
- 6 - BARBOSA LP, FERREIRA NA, TAKIISHI H, FARIA RN, The Influence of Praseodymium Concentration on the Magnetic Properties of Pr-Fe-Co-B-Nb HDDR Magnets. *Mater. Sci. Forum.*, aceito para publicação.
- 7 - BARBOSA LP, COSTA I, Evaluation of the corrosion resistance of AISI 316 stainless steel filters. *Mater. Research*, v. 8, n.2, p. 165, 2005.

8 - PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

1 - Estudo das estruturas cristalinas das ligas magnéticas por difração de raios X convencional, por sincrotron, absorção de nêutrons, EXAFS (Extender X-Ray Absorption Fine Structure) e XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure).

2 – Estudar a morfologia dos pós HDDR através de microscopia eletrônica de varredura.

3 – Estudar a adição de outros elementos nas ligas Pr-Fe-B.

4 – Estudar a variação de parâmetros de processamento como: temperatura utilizada no tratamento térmico, temperatura do processo HDDR, pressão de hidrogênio, para se avaliar o grau de alinhamento dos pós HDDR.

5 – Estudo da influência dos elementos de liga na corrosão das ligas magnéticas.

9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 CULLITY, B.D., in *"Introduction to Magnetic Materials"* Reading Massachusetts, Addison Wesley, p.1,1972.
- 2 FIOLHAIS, C., *Física Divertida*, Fundação Universidade de Brasília, p. 96, 2000.
- 3 COEY, J.M.D., Permanent Magnetism - A Millenial Perspective. In: 14th INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, September 1-4, 1996, São Paulo, Brazil. *Proceedings...* São Paulo: F.P. MISSEL, v. 1, p. 1, 1996.
- 4 RESENDE, S. M., Magnetismo na Terra Brasilis. *Revista Brasileira de Física*, v. 22, n. 3, p 293, 2000.
- 5 RIBEIRO, G. A. P., As propriedades Magnéticas da Matéria: um Primeiro Contato, *Revista Brasileira de Física* v. 22, n. 3, p.299, 2000.
- 6 PARKER, R. J.; STUDDERS, R. J., *Pemanent Magnets and their Application*, John Wiley & Sons, Inc. p.2, 1962.
- 7 BARROS, H. G. P. L., Interação do Campo Magnético da Terra com os Seres Vivos: História da sua Descoberta. *Revista Brasileira de Física*, v. 22, n. 3, p.312, 2000.
- 8 *Understanding and Using Permanent Magnets*, Group Arnold, chapter 1 p. 1.2, 1.3, 1999.
- 9 SEARS, F. W.; ZEMANSKY, M. W., *Eletricidade Magnetismo e Tópicos de Física Moderna*, v. 3, p.446, 1981.
- 10 Geocities<[geocities.yahoo.com.br/ saladefisica9/biografias/](http://geocities.yahoo.com.br/saladefisica9/biografias/)>
- 11 KITTEL, C. *"Introdução à Física do Estado Sólido"*, Editora Guanabara Dois, R. J., 5^o-ed., p. 449, 1978.
- 12 TAKESHITA, T.; NAKAYAMA, R., Magnetic properties and microstructures of the Nd-Fe-B magnet powder produced by hydrogen treatment. In: 10th 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.
- 13 FISCHER, R.; KRONMÜLLER, H. J., The role of grain in nanoscaled high-performance permanent magnets. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 184, p. 166, 1998.
- 14 CORFIELD, M. R.; WILLIAMS, A. J.; HARRIS, I. R., The effects of long term annealing at 1000 °C for 24 h on the Microstructure and Magnetic Properties of Pr-Fe-B / Nd-Fe-B magnets based on Nd₁₆Fe₇₆B₈ and Pr₁₆Fe₇₆B₈. *J. Alloys and Compounds*, v. 296, p. 138, 2000.

-
- 15 RAGG, O. M.; KEEGAN, G.; NAGEL, H.; HARRIS, I. R., The HD processes in the production of Nd-Fe-B permanent magnets. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 22, n. 2/3, p.333, 1997.
- 16 HARRIS, I. R.; MACGUINNESS, P. J., Hydrogen: its use in the processing of Nd-Fe-B-type magnets. *J. Less-Common Metals*, v. 172-174, p. 1273, 1991.
- 17 GOLTISOV, V. A.; RYBOLKA, S. B.; VOLKOV, A. F., Kinetics of the hydrogen – induced diffusive phase transformation in NdFeB industrial alloy. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 24, p. 913, 1999.
- 18 MacGUINNESS, P. J.; ŠKULJ, J.; PORENTA, A.; KOBE, S., Magnetic properties and microstructure in NdDyFeBZr-HDDR. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 188, p.119, 1998.
- 19 TOMIDA, T.; CHOI, P.; MAEHARA, Y.; UEHARA, M.; TOMIZAWA, H.; HIROSAWA, S., Origin of magnetic anisotropy formation in the HDDR-process of Nd₂Fe₁₄B – based alloys. *J. Alloys and Compounds*, v. 242, p. 129, 1996.
- 20 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, 1999.
- 21 GUTFLEISCH, O.; MATZINGER, M.; FIDLER, J.; HARRIS, I. R., Characterization of solid-HDDR processed Nd₁₆Fe₇₆B alloys by means of electron microscopy. *J Magn. Magn. Mater.*, v. 147, p.320, 1995.
- 22 BOLLERO, A.; GUTFLEISCH, O.; KUBIS, M.; MÜLLER, K. H.; SCHULTZ, L., Hydrogen disproportionation by reactive milling and recombination of Nd₂(Fe_{1-x}Co_x)₁₄B alloys. *Acta Mater.*, v. 48, p. 4929, 2000.
- 23 FASTENAU, R. H. J.; LOENEN, E. J., Applications of rare earth permanent magnets. *J Magn. Magn. Mater*, v. 157/158, p. 1, 1996.
- 24 *Magnets – Advances in Permanent Technology*, Commission of the European Communities. p. 4, 5, 8, 11, 1990.
- 25 HARRIS, I. R., The potential of hydrogen in permanent magnet production. *J. Less-Common Metals*, v. 131, p. 245, 1987.
- 26 HERBST, J.F.; CROAT, J. J.; PINKERTON, F. E.; YELON, W. B., Relationships between crystal structure and magnetic properties in Nd₂Fe₁₄B. *Physical Review B*, v. 297, p. 4176, 1984.
- 27 GIVORD, D.; LI, H.S.; MOREAU, J.M., Magnetic properties and crystal structure of Nd₂Fe₁₄B. *Sol. St. Comm.*, v.69, n.8, p. 5512, 1991.

- 28 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, n. 5, p.1589, 1984.
- 29 HERBST, J. F.; CROAT, J. J., Neodymium-iron-boron permanent magnets. *J. Magn. Mater.*, v. 100, p. 57, 1991.
- 30 HIROSAWA, S.; MATSUURA, Y.; YAMAMOTO, H.; FUJIMURA, S.; SAGAWA, M.; YAMAUGH, H., Magnetization and magnetic anisotropy of $R_2Fe_{14}B$ measured on single crystals. *J. Appl. Phys.*, v. 59, n. 3, p. 873, 1986.
- 31 TAKESHITA, T., Some applications of hydrogenation-decomposition-desorption-recombination (HDDR) and hydrogen-decrepitation (HD) in metals processing. *J. Alloys and Compounds*, v.231, p. 51,1995.
- 32 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, 1993.
- 33 TEJADA, J.; HERNANDEZ, J. M.; DURAN, M.; KROTENKO, E.; MORENZA, J. L.; SARDIN, G.; CHUDNOVSKY, E. M., The effect of hydrogen on the magnetic properties of the Nd-Fe-B-H compound. *J. Magn. Mater.*, v. 195, p. 476, 1999.
- 34 ISNARD, O.; YELON, W. B.; MIRAGLIA, S.; FRUCHART, D., Neutron-diffraction study of the insertion scheme of hydrogen in $Nd_2Fe_{14}B$. *J. Appl. Phys.*, v 78, n. 3, 1995.
- 35 MIRAGLIA, S.; FRUCHART, D.; RANGO, P.; WOLFERS, P., Hydrogen location in hard magnet materials: scheme, fundamental aspects, processes. *J. Alloys and Compounds*, v. 383, p. 17, 2004.
- 36 ISNARD, O.; MIRAGLIA, S.; FRUCHART, D., A study of the magnetic properties of the $Nd_2Fe_{14}BH_x$ system ($x = 0 - 4$). In: 14th INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, September 1-4, 1996, São Paulo, Brazil. *Proceedings*... São Paulo: F.P. MISSEL, v. 1, p. 317, 1996.
- 37 McGUINNESS, P. J.; AHMED, A.; JONES, D. G. R.; HARRIS, I. R.; BURNS, S.; ROZENDAAL, E., The hydrogen decrepitation behavior of alloys and magnets based on $Nd_{16}Fe_{76}B_8$. *J. Appl. Phys.* v. 67, n. 9, p. 4626, 1990.
- 38 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, 1998.
- 39 TUREK, K.; LISZKOWSKI, P.; FIGIEL, H., The influence of the kinetics of hydrogen of Nd-Fe-B alloys on hydrogen distribution in the alloys phases. *J. Alloys and Compounds*, v. 309, p. 239, 2000.

- 40 LISZKOWSKI, P.; TUREK, K.; FIGIEL, H., The influence of decrepitation on the diffusion kinetics of hydrogen in Nd-Fe-B. *J. Alloys and Compounds*, v. 307, p. 297, 2000.
- 41 PAN, W.; WU, J. M.; WANG, P.; CUI, L. Y.; GUAN, X. D., In: 13th INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, September 11-14, 1994, Birmingham, UK. *Proceedings...* Birmingham: C. A. F. MANWARING, p. 591, 1994.
- 42 CHEN, W.; GAO, R. W.; ZHU, M. G.; PAN, W.; LI, W.; LI, X. M.; HAN, G. B.; FENG, W. C.; WANG, B. Magnetic properties and coercivity mechanism of isotropic HDDR NdFeB bonded magnets with Co and Dy addition. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 261, p. 222, 2003.
- 43 CANNESAN, N.; LEBRETON, J. M.; WILLIAMS, A. J.; HARRIS, I. R., The production and characterization of highly anisotropic PrFeCoB-type HDDR powders. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 233, p. 209, 2001.
- 44 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, L 10, 1999.
- 45 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, 1991.
- 46 KRONMÜLLER, H., Theory of Nucleation Fields in Inhomogeneous Ferromagnets. *Phys. Stat. Sol. (b)* v. 144, p. 385, 1987.
- 47 KORT, K., Principle and practical limitations on the remanence and energy product of Nd₂Fe₁₄B magnets. In: 14th INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, September 1-4, 1996, São Paulo, Brazil. *Proceedings...* São Paulo: F.P. MISSEL, v.1, p. 47, 1996.
- 48 BOOK, D.; HARRIS, I. R., The disproportionation of Nd-Fe-B alloys. *IEEE Trans. Magn.*, v. 28, n. 5, p. 2145, 1992.
- 49 ACTIS, F. A.; NÁGEL, H.; COHEN, G. B.; RAGG, O. M.; HARRIS, I. R., Critical parameters of HDDR processing of NdFeB alloys. In: 14th INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, September 1-4, 1996, São Paulo, Brazil. *Proceedings...* São Paulo: F.P. MISSEL, v.1, p. 174, 1996.
- 50 LIESERT, S.; RANGO, P.; SOUBEYROUX, J. L.; FRUCHAR, D.; PERRIER DE LA BÂTHIE, R., Anisotropic and coercive HDDR Nd-Fe-B powders prepared under magnetic field. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 157 / 158, p. 57, 1996.
- 51 MATZINGER, M.; FIDLER, J.; FUJITA, A.; HARRIS, I. R., Microstructure of solid-HDDR Nd-Fe-B:Zr magnets. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 157/158, p. 54, 1996.
- 52 HONKURA, Y., HDDR magnets and their potential use for automotive applications. In: 18th INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR

APPLICATIONS, August 29 on September 2, 2004, Annecy, France. *Proceedings*... Annecy: N. M. DEMPSEY AND P DE RANGO, v. 2, p. 559, 2004.

53 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, 1992.

54 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, 1999.

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

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

57 KAWASHITA, Y.; WAKI, N.; TAYU, T.; SUGIYAMA, T.; ONO, H.; KOYAMA, H.; KANNO, H.; UCHIDA, T., Microstructures and magnetic properties of hydrogenation disproportionation desorption recombination-processed Nd-Fe-B materials with different Nd content of 11.0 and 12.6 at. %. *J. Alloys and Compounds*, v. 360, p. 322, 2003.

58 LIESERT, S.; FRUCHART, D.; RANGO, P.; RIVOIRARD, S.; SOUBEYROUX, J.L.; PERRIER DE LA BÂTHIE, R.; TOURNIER, R., HDDR process of Nd-FeB with an excess of intergranular Nd-rich phase under magnetic field. *J. Alloys and Compounds*, v. 262 / 263, p.366, 1997.

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

60 GUTFLEISCH, O.; VERDIER, M.; HARRIS I. R., Kinetic studies on solid-HDDR processes in Nd-Fe-B-type alloys, *J. Appl. Phys.*, v. 76, n. 10, p. 6256, 1994.

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

62 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, n. 8, p. 4821, 1997.

63 TAKIISHI, H., *Estudo da microestrutura e propriedades magnéticas de ímãs permanentes de terras raras metais de transição-boro processados com hidrogênio*, São Paulo 2001. Tese (doutorado). IPEN/USP/SP.

64 PEDZIWIATR, A. T.; SANKAR, G. S.; WALLACE, W. E., The effect of Ga substitution on magnetic properties of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, and PrCo_5 . *J. Appl. Phys.*, v. 63, n. 8, p. 3710, 1988.

65 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, 1991.

66 MCGUINNESS, P. J.; SHORT, C. L.; HARRIS, I. R., Anisotropic HDDR epoxy bonded magnets from NdFeBZr . *IEEE Trans. Magn.*, v. 28, n. 5, p. 2160, 1992.

67 IKEGAMI, T.; TOMIZAWA, H.; HIROSAWA, S., High-coercicity anisotropic HDDR powder containing heavy rare earths. In: 9th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MAGNETIC ANISOTROPIC AND COERCIVITY IN RARE-EARTH TRANSITION METAL ALLOYS, September 1-4, 1996, São Paulo, Brazil. *Proceedings...* São Paulo: F.P. MISSEL, v. 2, p. 288, 1996.

68 NAKAMURA, H.; SUGIMOTO, S.; TANAKA, T.; OKADA, m.; HOMMA, M., Effects of additives on hydrogenation, disproportionation, desorption and recombination phenomena in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ compounds. *J. Alloys and Compounds*, v.222, p.136, 1995.

69 KWON, H., Anisotropy and magnetic properties of $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ and $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{75,9}\text{B}_8\text{Zr}_{0,1}$ HDDR materials. *IEEE Trans. Magn.*, v. 32, n. 5, p. 4398, 1996.

70 BURKHARDT, C.; STEINHIRST, M.; HARRIS I. R., Detailed SEM studies of the HDDR behavior of direct-reduced $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ and $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{77-x}\text{B}_8\text{Ga}_x$ powders. *J. Alloys and Compounds*, v.237, p. 113, 1996.

71 GAO, J.; SONG, X.; WANG, X., Effects of Co and Zr additions on microstructure and anisotropy of HDDR-treated NdFeB alloys powders. *J. Alloys and Compounds*, v. 248, p. 176, 1997.

72 LIESERT, S., FRUCHART, D., RANGO, P., RIVOIRARD, S., SOUBEYROUX, J.L., PERRIER DE LA BÂTHIE, R., TOURNIER, R., HDDR process of Nd-Fe-B with an excess of intergranular Nd-rich phase under magnetic field. *J. Alloys and Compounds*, v. 262/263, p. 366, 1997.

73 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-recombination process. *J. Appl. Phys.*, v. 76, n. 1, p. 412, 1994.

- 74 TAKESHITA, T.; MORIMOTO, K., Anisotropic Nd-Fe-B bonded magnets made from HDDR powders. *J. Appl. Phys.*, v. 79, n. 8, p. 5040, 1996.
- 75 TOMIDA, T.; SANO, N., Orientational memory site in hydrogenation disproportionation desorption recombination process of anisotropic Nd₂Fe₁₄B-based magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 81, n. 11, p. 7170, 1997.
- 76 YI, G.; CHAPMAN, J. N.; BROWN, D. N.; HARRIS, I.R., TEM studies of the effects of Zr additions on some HDDR-processed, high born, NdFeB-type powders and hot-pressed magnets. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 220, p. 115, 2000.
- 77 RANGO, P.; RIVOIRARD, S.; TRAVERSE, A.; FRUCHART, D.; GENIN, F. N., Role of Zr and Ga addition on the hydrogen process of Nd-Fe-B magnets. *J. Alloys and Compounds* v. 356 / 357, p. 579, 2003.
- 78 AHMED, F. M.; EDGLEY, D. S.; HARRIS, I. R., Effect of the initial microstructure on the HDDR behavior of the Nd-Fe-Nb-B stoichiometric alloys. ., In: 13th INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, September 11-14, 1996, Birmingham, UK. *Proceedings...* Birmingham: C. A. F. MANWARING, p. 463, 1994.
- 79 AHMED, F. M.; ATAIE, A.; WILLIAMS, A. J.; HARRIS, I. R., Effect of niobium on the HDDR behavior of near-stoichiometric NdFeB alloys. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 157 / 158, p. 59, 1996.
- 80 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: 14th INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, September 1-4, 1996, São Paulo, Brazil. *Proceedings...* São Paulo: F.P. MISSEL, v.1, p. 483, 1996.
- 81 TOMIDA, T.; SANO, N.; HANAFUSA, K.; TOMIZAWA, H.; HIROSAWA, S., Intermediate hydrogenation phase in the hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination process of Nd₂Fe₁₄B-based anisotropic magnets. *Acta Mater*, v. 47, p. 885, 1999.
- 82 HONKURA, Y.; MISHIMA, C.; HAMADA, N.; DRAZIC, G.; GUTFLEISCH, O., Texture memory effect of Nd-Fe-B during hydrogen treatment. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 290 / 291, p. 1282, 2005.
- 83 UEHARA, M.; TOMIZAWA, H.; HIROZAWA, S., Origin of anisotropy in the HDDR process of Nd₂Fe₁₄B-based alloys. *IEEE Trans. Magn.*, v. 29, n. 6, p. 2770, 1993.
- 84 GUTFLEISCH, O.; GEBEL, B.; MATTERN, N., Texture in a ternary Nd_{16.2}Fe_{78.2}B_{5.6} powder using a modified hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination process. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 210, p. L5, 2000.

- 85 KIM, D. H.; HADJIPANAYIS, G., Spin reorientation in (Pr,Re)-(Co,TM)-B magnets (RE = Tb, TM = Fe, Cr, Mn). *J. Appl. Phys.*, v. 81, n. 11, p. 7124, 1998.
- 86 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, 2000.
- 87 CANNESAN, N.; LE BRETON, J. M.; WILLIAMS A. J.; HARRIS I. R., The evolution of the disproportionated microstructure of PrFeB-based alloys. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 242-245, p. 1372, 2002.
- 88 FARIA, R. N.; DAVIES, B. E.; BROWN, D. N.; HARRIS, I. R., Microstructural and magnetic studies of cast and annealed Nd and PrFeCoBZr alloys materials. *J. Alloys and Compounds*, v. 296, p. 223, 2000.
- 89 SACCONI, F. D.; TORRES, C. E. R.; SÁNCHEZ, F. H.; GUTFLEISCH, O., Observation of hydrogen induced intermediate borides in PrFeB based alloys by Mössbauer effect spectroscopy. *Physica B*, v. 320, n. 1-4 p. 312, 2002.
- 90 CANNESAN, N.; BROWN, D.N.; WILLIAMS, A. J.; HARRIS, I. R., The production and characterization of highly anisotropic PrFeCoB-type powders. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 233, p. 209, 2001.
- 91 JIANG, S. Y.; WALLACE, W. E.; BURZO, E., Crystallographic and magnetic properties of PrCo_{4-x}Fe_xB alloys. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 61, p. 257, 1986.
- 92 PEDZIWIATR, A. T.; JIANG, S. Y.; WALLACE, W. E., Structure and magnetism of the Pr₂Fe_{14-x}Co_xB system. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 62, p. 29, 1986.
- 93 SAGAWA, M.; FUJIMURA, S.; YAMAMOTO, H.; MATSUURA, K.; HIRAGA, K., Permanent magnet materials based on the rare earth-iron-boron tetragonal compounds. *IEEE Trans. Magn.*, v. 20, n. 5, p. 1584, 1984.
- 94 MARCONDES, P. V. P. *Estudo do controle das propriedades magnéticas de liga à base de terras-raras, Pr(Nd)-Fe-B-Cu, por forjamento uniaxial a quente*. Florianópolis: 1995. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina.
- 95 GIVORD, D.; ROSSIGNOL, M.; BARTHEM, V. T. S., The physics of coercivity. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 258-259, p. 1, 2003.
- 96 CEBOLLADA, F.; ROSSIGNOL, M. F.; GIVORD, D., Angular dependence of coercivity in Nd-Fe-B sintered magnets: Proof that coherent rotation is not involved. *Physica Rev B*, v. 52, n. 18 p. 13511, 1995-II.
- 97 RODRIGUES, D.; LANDGRAF, F. J. G.; TEIXEIRA, J. C., *Ímãs; aplicações, processos e propriedades*. Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) São Paulo, cap. 8, p. 8/8, 2001.

- 98 JILES, D., *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. New York, N.Y., Chapman and Hall, 1989.
- 99 GAVIGAN, d.; ROSSIGNOL, M.; BARTHEM, V. T. S., The physics of coercivity. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 84, p. 288, 1990.
- 100 SCHOLZ, W.; FORSTER, H.; SUESS, D.; SCHREFL, T.; FIDLER, J., Micromagnetic simulation of domain wall pinning and domain wall motion. *Computational Materials Science*, v. 25, p. 540, 2002.
- 101 LIVINGSTON, J. D., A review of coercivity mechanisms. *J. Appl. Phys.*, v. 52, n. 3, p. 2544, 1981.
- 102 SCHREFL, T.; FIDLER, J.; KRONMÜLLER., Remanence and coercivity in isotropic nanocrystalline permanent magnets. *Physica Review B*, v. 49, n. 9, p. 6100, 1994-I.
- 103 FARIA, R. N.; LIMA, L. F. C. P., *Introdução ao Magnetismo dos Materiais*, Livraria da Física, p. 61, 2005.
- 104 MING, Y.; XUBO, L.; XIAOYAOFU, JIUXING, Z., Magnetization reversal mechanism of anisotropic HDDR Nd₂Fe₁₄B-based magnet powder. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 269, n. 2 p. 227, 2004.
- 105 KAYE, B. H., Particle Image Analysis. *ASM Handbook*, v. 7, p. 259 – 273, 1998.
- 106 FARIA, R. N.; TAKIISHI, H.; CASTRO, A. R. M., LIMA, L. F. C. P., Chemical microanalysis of rare-earth-transition metal-boron alloys and magnets using scanning eletron microscopy . *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 246, p. 351, 2002.
- 107 ONELLI, J. C. S.; TSCHIPTSCHIN, A. P.; LANDGRAF, F. J. G., Influence of Co in the microstructure of NdFeB alloys. In: 8th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MAGNETIC ANISOTROPY AND COERCIVITY IN RARE-EARTH ALLOYS, September 15, 1994, Birmingham, United Kingdom. *Proceedings...* Birmingham: C.A.F. Manwaring, D.G.R. Jones, A.J. Williams, I.R. Harris, p. 261, 1994.
- 108 FARIA, R. N.; YIN, X. J.; ABELL, J. S.; HARRIS, I. R., Microstructural and magnetic studies of Pr-Fe-B-Cu HD sintered magnets. *J. Magn. Magn. Mater.*, v.129, p. 263, 1994.
- 109 JIANG, S. Y.; CHEN, H. Y.; CHENG, S. F.; BOLTICH, E. B.; SANKAR, S. G.; LAUGHLIN, D. E. WALLACE, W. E., Magnetic properties of R-Fe-B and R-Fe-Co-Al-B (R = Pr and Nd). *J. Appl. Phys.*, v. 64, n. 10, p. 5510, 1988.
- 110 JINGHUA, T.; YIYING, H.; JINGKUI, L., The Pr-Fe-B ternary system. *Scientia Sinica*, v. xxx, n. 6, (series A), p. 607, 1987.
- 111 KIM, A. S.; Magnetic properties of NdDyFeCoAlB alloys. *J. Appl. Phys.*, v. 63, n. 8, p. 3975, 1988.

112 NEIVA, A. C.; TSCHIPTSCHIN, A. P.; MISSELL, F. P., Phase diagram of Pr-Fe-B system. *J. Alloys and Compounds* v. 217, p. 273, 1995.

113 MARTINEK, G.; KRONMÜLLER, H., Influence of grain orientation on the coercive field in Fe-Nd-B permanent magnets. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 86, p. 177, 1990.