



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA E MICROESTRUTURAL DE
IMÃS SINTERIZADOS DE Pr-Fe-B PROCESSADOS PELA
TÉCNICA DE TRANSFERÊNCIA DE PÓS E UTILIZANDO
DECREPITAÇÃO POR HIDROGÊNIO**

EDSON PEREIRA SOARES

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

Orientador:
Dr. Rubens Nunes de Faria Júnior

São Paulo
2005

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA E MICROESTRUTURAL DE ÍMÃS SINTERIZADOS DE Pr-Fe-B PROCESSADOS PELA TÉCNICA DE TRANSFERÊNCIA DE PÓS E UTILIZANDO DECREPITAÇÃO POR HIDROGÊNIO

EDSON PEREIRA SOARES



Dissertação apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do grau de Mestre em Ciências na
Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:

Dr. Rubens Nunes de Faria Júnior.

SÃO PAULO

2005

À minha querida Bete pelo amor, carinho, companheirismo e paciência durante estes anos.

Às minhas filhas Rebeqa e Isabelle.

Aos meus pais pela minha formação.

Ao meu irmão Milton, aos cunhados Jacob, Isabel e Madalena e aos sobrinhos Levy, Luis, Suzana e Matheus pelo apoio e incentivos recebidos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS por ter me capacitado e ajudado em todos os momentos de minha vida.

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

Ao Dr. Hidetoshi Takiishi pela co-orientação durante a realização deste trabalho e pela amizade expressa por muitos anos de trabalho.

Aos companheiros Élio, Chiba, Davilson e Henrique pela grande ajuda em informática durante a etapa inicial deste trabalho.

Ao IPEN pela oportunidade concedida.

À FAPESP pelo suporte financeiro.

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

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

Ao Msc. Gilberto Marcondes pela análise de distribuição de tamanho de grãos.

A todos companheiros do laboratório de materiais magnéticos, que de alguma forma contribuíram para execução deste trabalho.

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

CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA E MICROESTRUTURAL DE ÍMÃS SINTERIZADOS DE Pr-Fe-B PROCESSADOS PELA TÉCNICA DE TRANSFERÊNCIA DE PÓS E UTILIZANDO DECREPITAÇÃO POR HIDROGÊNIO.

Edson Pereira Soares

RESUMO

A aplicação de ímãs permanentes de terras raras teve nas últimas décadas um aumento significativo, devido as características destes ímãs, tais como: elevada coercividade, boa remanência, elevado produto de energia e uma boa temperatura de Curie.

A produção de ímãs permanentes de TR-Fe-B na sua maior parte utiliza a rota de metalurgia do pó, pelo processo de decrepitação por hidrogênio (HD), seguido de moagem mecânica ou de alta energia como uma forma efetiva de preparação de pós.

Durante a etapa de secagem e transferência do pó a ser manuseado, existe uma dificuldade de controle devido à rápida oxidação.

A produção de ímãs sinterizados em escala de laboratório requer uma glove box com boa atmosfera inerte e com uma baixa quantidade de oxigênio (O_2) na ordem de 30 ppm.

Para manter este nível de O_2 uma "glove box" será abastecida por um fluxo contínuo de nitrogênio (N_2) livre de O_2 na câmara principal.

A transferência do material de dentro para fora da câmara é realizada pela porta na qual pode ser feito vácuo através de uma bomba de vácuo mecânico. A câmara é então preenchida com atmosfera de N_2 a fim de retirar a baixa concentração de O_2 dentro da câmara principal.

A utilização de uma "glove box" é essencial durante a etapa de transferência, do pó fino e altamente reativo, para um tubo de borracha, utilizado

durante a prensagem isostática. A “glove box” que requer níveis de O_2 de até 30 ppm, tem um custo considerável de operação e manutenção.

Neste trabalho uma nova técnica para preparação de ímãs permanentes em laboratórios sem “glove box”, tem sido desenvolvido. Um sistema foi construído para permitir a transferência do pó do pote de moagem para o tubo de borracha para ser prensado isostaticamente. Ímãs permanentes sinterizados HD tem sido produzidos por esta nova técnica de baixo custo empregando vários tempos de moagem.

Neste trabalho, ímãs permanentes sinterizados obtidos pela rota convencional de metalurgia do pó utilizando o processo de decrepitação por hidrogênio (HD), com ligas bruta de fusão nas composições $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ e $Pr_{17}Fe_{79}B_4$, preparados por esta nova técnica de transferência do pó. Foi realizado um estudo comparativo desta forma de processamento com a técnica convencional, que utiliza uma “glove box”.

Além disto, foi investigado também o efeito da variação do tempo de moagem sobre as propriedades magnéticas e microestruturais dos ímãs estudados.

Os melhores resultados das propriedades magnéticas dos ímãs na composição $Pr_{17}Fe_{79}B_4$ foram, $Br = 1,14$ T, $\mu_{0i}H_C = 1,16$ T, $\mu_{0b}H_C = 0,93$ T, $(BH)_{Max.} = 217$ KJ/m³ e $FQ = 0,61$, foram obtidos com tempos de moagem de 27 horas. Enquanto que, para os ímãs na composição $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ tiveram as suas propriedades magnéticas foram superiores, $Br = 1,19$ T, $\mu_{0i}H_C = 1,50$ T, $\mu_{0b}H_C = 1,08$ T, $(BH)_{Max.} = 280$ KJ/m³ e $FQ = 0,78$, com um tempo de moagem inferior que foi 18 horas.

As ligas estudadas foram obtidas pelo método convencional, preparadas por fusão na forma de lingote.

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para avaliação da morfologia, das fases presentes e composição química das ligas e dos ímãs. Foi utilizado, também análise por dispersão de energia de raios-X (EDS), de forma a complementar este estudo.

MAGNETIC CHARACTERIZATION AND MICROSTRUCTURAL OF SINTERED MAGNETS OF Pr-Fe-B PROCESSED BY THE TECHNIQUE OF TRANSFER OF POWDERS AND USING HYDROGEN DECREPITATION.

Edson Pereira Soares

ABSTRACT

The application of permanent magnets of rare earth had in the last decades a significant increase, this is due to the characteristics of these magnets, such as: elevated intrinsic coercivity, good remanence, high product of energy and a good temperature of Curie.

The production of permanent magnets of TR-Fe-B in its largest part it uses the route of metallurgy of the powder, for the decrepitation process for hydrogen (HD), following by mechanical grinding or of high energy as an effective form of preparation of powders.

During the drying stage and transfer the powder when being handled a larger difficulty of control exists due to the fast oxidation.

The production of sintered magnets in laboratory scale requests a glove box with good inert atmosphere and with a low amount oxygen (O_2) in the order of 30 ppm.

To maintain this level of O_2 a glove box it will be supplied by a flow continue of nitrogen (N_2) free from O_2 in the main camera.

To transfer the material from within outside of the camera is for the door which can be done vacuum with a bomb of mechanical vacuum and, filled out inside with atmosphere of N_2 to remove the low concentration of O_2 of the main camera.

The use of a glove box is essential during the stage of transfer of the fine powder and highly reagent for an eraser tube, used during the isostatic pressing. The glove box requests levels of O_2 of up to 30 ppm, it has a considerable cost of operation and maintenance.

In this work the technique for preparation of magnets in laboratories without a glove box, it has been developed. A system was built to allow the transfer of the powder of the grinding pot for the eraser tube for isostatically to be pressed is exposed to the air. Magnets permanent sintered HD has been produced by this new technique of low cost using several times of grinding .

In this work, permanent magnets with the compositions $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ e $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$, prepared by the decrepitation process by hydrogen (HD), using a new transfer technique. It was made a study comparing this processing form with the conventional technique, which uses a glove Box for drying and transfer of the powder.

The best results of the magnetic properties of the magnets in the composition $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ were, $B_r = 1,14 \text{ T}$, $\mu_{0i}H_C = 1,16 \text{ T}$, $\mu_{0b}H_C = 0,93 \text{ T}$, $BH_{\text{Max.}} = 217 \text{ KJ/m}^3$ and $FQ = 0,61$, they were obtained with times of grinding of 27 hours, while for the magnets in the composition $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ had their superior magnetic properties, $B_r = 1,19 \text{ T}$, $\mu_{0i}H_C = 1,50 \text{ T}$, $\mu_{0b}H_C = 1,08 \text{ T}$, $BH_{\text{Max.}} = 280 \text{ KJ/m}^3$ and $FQ = 0,78$, in the time of grinding of 18 hours.

It was also investigated the effect of the variation of the time of grinding on the magnetic properties and their microstructures.

The studied alloys were obtained by the conventional method, prepared for coalition in the ingot form.

The technique of Scanning Electron Microscope (SEM) it was used for evaluation of the morphology, of the present phases and chemical composition of the cast alloys and of the magnets were also used energy dispersive X-ray (EDX), in way the complemental this study.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT.....	v
1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 -Objetivos.....	4
1.2 -Resumo das propriedades magnéticas.....	5
1.2.1 - Magnetização.....	5
1.2.2 - Campo desmagnetizante interno.....	7
1.2.3 - Ciclo de desmagnetização e ciclo de histerese.....	8
1.2.4 - Remanência.....	10
1.2.5 - Coercividade intrínseca.....	10
1.2.6 - Produto de energia máximo.....	11
1.2.7 - Fator de quadratura.....	12
1.2.8 - Unidades magnéticas.....	12
1.2.9 - Microestrutura.....	13
2 - REVISÃO DA LITERATURA.....	14
2.1 - Ímãs sinterizados de Terras Raras-Ferro-Boro (TR-Fe-B).....	14
2.2 - Processo de decrepitação por hidrogênio (HD).....	22
2.3 - Microestrutura dos ímãs de TR-Fe-B.....	28
2.4 - Controle de processamento na produção dos ímãs permanentes de TR-Fe-B	31
3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	35
3.1 - Obtenção dos ímãs sinterizados de PrFeB.....	35
3.2 - Processo.....	36
3.3 - Secagem, transferência e prensagem isostática.....	37

3.4 Sinterização.....	42
3.5 - Caracterização dos ímãs de PrFeB.....	43
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
4.1 - Caracterização das ligas magnéticas.....	45
4.2 - Obtenção do pó pelo processo HD.....	48
4.3 - Propriedades Magnéticas.....	49
4.4 - Propriedades microestruturais.....	57
5 - CONCLUSÕES.....	67
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA.....	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Avanço histórico do produto de energia máximo.	2
Figura 1.2 - Curva de desmagnetização de um ímã de NdFeB.	9
Figura 1.3 - Microestrutura idealizada de um ímã permanente.	13
Figura 2.1 - Célula unitária da estrutura tetragonal do $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	15
Figura 3.1 - Fluxograma das etapas de obtenção dos ímãs de PrFeB.	35
Figura 3.2 - Desenho esquemático da etapa de absorção do hidrogênio.	37
Figura 3.3 - Sistema utilizado para decrepitação por hidrogênio da liga magnética.	38
Figura 3.4 - Glove box, utilizada para transferência de pós-reativos.	39
Figura 3.5 - Componentes do sistema da nova técnica de transferência para pós-reativos.	40
Figura 3.6 - Componentes de uma vista explodida do sistema de secagem e transferência de pós-reativos.	40
Figura 3.7 - Sistema de secagem do pó.	41
Figura 3.8 - Sistema de transferência do pó.	41
Figura 3.9 - Magnetizador, modelo LDJ 450-20C.	42
Figura 3.10 - Sistema de sinterização.	43
Figura 3.11 - Permeâmetro, modelo LDJ BH-5000.	45
Figura 4.1 - Micrografias das ligas de $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ (a) e $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ brutas de fusão (b)	46
Figura 4.2 - Fotos da liga de PrFeB, antes e após a decrepitação.	48
Figura 4.3 - Gráfico de coercividade intrínseca X tempo de moagem.	49
Figura 4.4 - Gráfico de remanência X tempo de moagem.	50
Figura 4.5 - Gráfico do produto de energia máximo X tempo de moagem.	51
Figura 4.6 - Gráfico da coercividade indutiva X tempo de moagem.	52
Figura 4.7 - Gráfico do fator de quadratura X tempo de moagem.	52
Figura 4.8 - Gráfico da densidade X tempo de moagem.	54
Figura 4.9 - Curvas de desmagnetização dos ímãs de $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$	56
Figura 4.10 - Curvas de desmagnetização dos ímãs de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$	56
Figura 4.11 - Micrografia do ímã de $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ com 9 horas de moagem, (1000x).	58

Figura 4.12 - Micrografia do ímã de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ com 9 horas de moagem, (1000x)...	58
Figura 4.13 - Micrografia do ímã de $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ com 18 horas de moagem, (1000x).....	59
Figura 4.14- Micrografia do ímã de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ com 18 horas de moagem, (1000x).....	59
Figura 4.15 - Micrografia do ímã de $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ com 27 horas de moagem, (1000x).....	60
Figura 4.16 - Micrografia do ímã de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ com 27 horas de moagem, (1000x).....	60
Figura 4.17 - Micrografia do ímã de $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ com 36 horas de moagem, (1000x).....	61
Figura 4.18 - Micrografia do ímã de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ com 36 horas de moagem, (1000x).....	61
Figura 4.19 - Micrografia do ímã de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ com 27 horas de moagem (1000x).....	62
Figura 4.20 - Micrografia do ímã de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ com 18 horas de moagem, (1000x).....	62
Figura 4.21 - Micrografias dos ímãs de $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ e $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ sinterizados, com ataque de NITAL 3%.....	65
Figura 4.22 - Gráfico do tamanho médio de grãos em função do tempo de moagem.....	66

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I - Unidades magnéticas dos sistemas CGS e SI.....	12
Tabela II - Propriedades magnéticas dos ímãs permanentes sinterizados de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ sem tratamento térmico	20
Tabela III - Tipos e aparência do pó obtido pelo processo HD.	25
Tabela IV - Valores do nº total de átomos de H absorvidos pelas ligas de NdFeB variando-se o teor de Nd e pelas fases $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e rica em Nd presentes na liga.	26
Tabela V - Propriedades magnéticas de ímãs NdFeB obtidas variando o teor de oxigênio e condições de processamento	27
Tabela VI - Composição das fases da liga de NdFeB obtidas por microscopia eletrônica	29
Tabela VII - Composição química das ligas magnéticas de $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ e $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ fornecida pelo fabricante.....	45
Tabela VIII - Composição química das fases nas ligas magnéticas de $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ e $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, determinadas por EDS.....	47
Tabela IX - Propriedades magnéticas dos ímãs HD sinterizados produzidos com a liga $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ preparada pela nova técnica de transferência.....	55
Tabela X - Propriedades magnéticas dos ímãs HD sinterizados produzidos com a liga $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ preparada pela nova técnica de transferência.	55
Tabela XI - Composição química das fases determinadas por EDS, dos ímãs obtidos a partir da liga de $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$, variando-se o tempo de moagem	63
Tabela XII - Composição química das fases determinadas por EDS, dos ímãs obtidos a partir da liga de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, variando-se o tempo de moagem	64

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Símbolos	Denominação
TR-Fe-B	- Ímãs de terras raras-ferro-boro
Nd-Fe-B	- Ímãs de neodímio-ferro-boro
Pr-Fe-B	- Ímãs de praseodímio-ferro-boro
ϕ	- Fase matriz $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
i	- Corrente elétrica
η	- Fase rica em boro $\text{Pr}_{1+x}\text{Fe}_4\text{B}_4$
μ_r	- Permeabilidade relativa
μ_0	- Permeabilidade do vácuo
HD	- Processo de decrepitação por hidrogênio
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
EDS	- Espectrometria de energia dispersiva de raios-X
WDX	- Espectrometria de comprimento de ondas de raios-X
M	- Magnetização
H	- Campo magnético
H_d	- Campo desmagnetizante
T_c	- Temperatura de Curie
B	- Indução magnética (T)
M_s	- Magnetização de saturação
m	- Magnitude do momento magnético atômico
n	- Número de átomos por unidade de volume
N_d	- Fator de desmagnetização
$\mu_0 i H_c$	- Coercividade intrínseca (T)
$\mu_0 b H_c$	- Coercividade indutiva (T)
B _r	- Remanência (T)

Símbolos**Denominação**

$(BH)_{MÁX.}$	-	Produto de energia máximo (KJ/m^3)
ρ_h	=	Densidade hidrostática (g/cm^3)
m_s	-	Massa seca
m_u	-	Massa úmida
m_i	-	Massa imersa

1 - INTRODUÇÃO

Materiais magnéticos têm uma história muito antiga. Os registros mais antigos foram em relação à magnetita, uma rocha magnética (óxido de ferro), à aproximadamente 2000 a.C. A primeira magnetita de uso prático, também denominada “lodestone”, foi a bússola utilizada para navegação.

As primeiras experiências sistemáticas em magnetismo foram executadas por Willian Gilbert, em aproximadamente 1600 d.C. No livro, “**De Magnete**”, ele descreveu as propriedades de atração e repulsão e perda das propriedades magnéticas ao aquecer os materiais magnéticos e, reconhecendo também que a própria terra é um enorme ímã.

O estudo científico de magnetismo, que começou com Gilbert, reiniciou no século XIX, com a observação de Oersted em 1820, onde verificou que o campo magnético está relacionado com uma corrente elétrica.

O desenvolvimento de materiais magnéticos permanentes teve início no começo do século XX, quando vários aços magnéticos substituíram a magnetita. O aspecto principal desses ímãs se expressou no produto de energia máximo $(BH)_{max}$ de aproximadamente 2,5 MGOe.

Na década de 1940, os aços foram substituídos por ligas de alumínio, níquel, cobalto e ferro, chamados de ímãs ALNICO, que apresentaram um produto de energia máximo de 5 MGOe. Foram necessários vinte anos de pesquisas para obter um produto de energia máximo de 10 MGOe (ímãs de TICONAL, com adição de titânio nas ligas de ALNICO).

Nos anos de 1960, foram desenvolvidos ímãs de terras raras (TR), metais de transição (MT). A primeira geração de ímãs permanentes (TR-MT) foram os ímãs de samário-cobalto ($SmCo_5$) com um produto de energia máximo

de 20 MGOe, seguido dos ímãs de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ com produto de energia máximo em torno de 33 MGOe.

Em 1983, foi descoberto no Japão um novo material magnético à base de neodímio-ferro-boro (NdFeB). Estes ímãs foram produzidos, utilizando a técnica de metalurgia do pó, com um $(BH)_{\text{max}}$ de 36 a 50 MGOe. Embora, estes ímãs apresentem temperatura de Curie de 312°C , inferior aos de Sm-Co ($\sim 650^\circ\text{C}$) eles substituíram gradualmente os ímãs de Sm-Co (Sagawa et al. 1984-A; Buschow, 1986, 1991). Na Figura 1.1 está ilustrada a evolução do produto de energia máximo dos ímãs permanentes ao longo das últimas décadas.

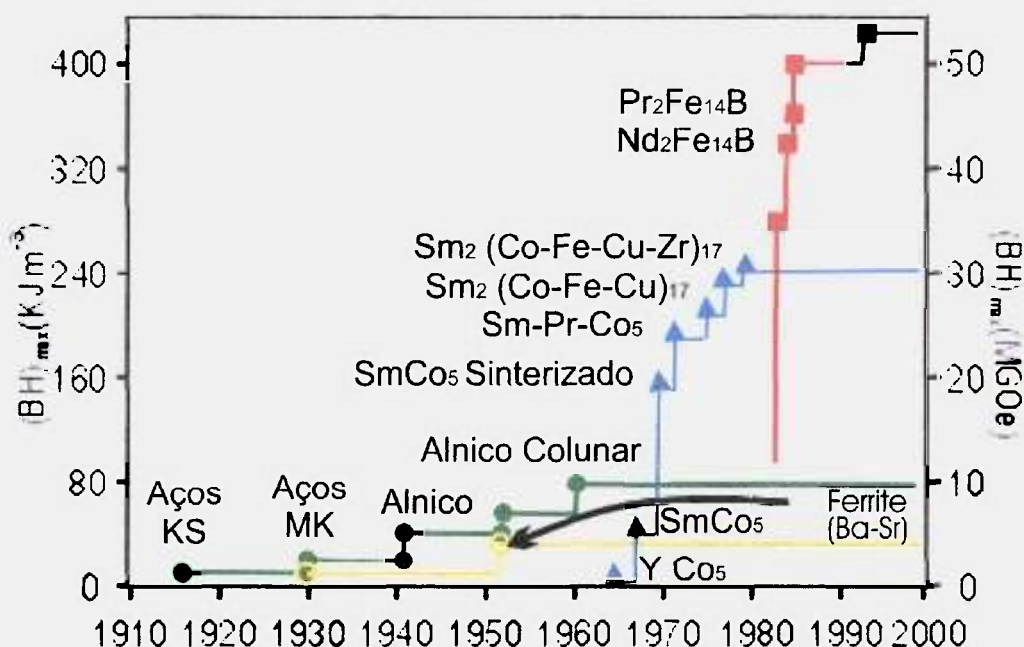


Figura 1.1 - Avanço histórico do produto de energia máximo.

Desde a descoberta dos ímãs permanentes de NdFeB, houve uma grande variedade de trabalhos de pesquisa com a finalidade de estudar e melhorar as propriedades magnéticas destes ímãs (Faria et al. 1991 e 2002).

Ultimamente, houve grande interesse no desenvolvimento de ímãs à base de praseodímio (PrFeB). O praseodímio (Pr) e o neodímio (Nd) são bastante similares no estado elementar, estão bem próximos na tabela periódica, e têm o mesmo comportamento nos compostos $\text{TR}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Entretanto, no $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ a

reorientação dos spins ocorre em temperaturas na ordem de -123°C , enquanto que o $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ não exibe reorientação dos spins até $-268,8^{\circ}\text{C}$ e possui um campo anisotrópico (H_a) maior, quando comparado ao composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Em baixas temperaturas o $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ apresenta maior estabilidade, o que é importante para aplicações em baixas temperaturas (Boltich et al., 1984 e Kown et al., 1992).

Atualmente, uma outra vantagem no desenvolvimento destes ímãs é de que a matéria prima (Pr) apresenta menor custo que o Nd (McGuinness et al., 2001), porque o Pr durante o processo de extração do Nd ele acompanha por pertencer a mesma família na tabela periódica, e é 1/3 em relação ao Nd, por ter sido estocado por anos devido às aplicações do Nd, além de ímãs permanentes também em componentes elétricos, se tornou cerca de trinta por cento mais barato.

Os processos mais utilizados na produção de ímãs permanentes de terras raras são: metalurgia do pó convencional e solidificação rápida. Novas técnicas também foram desenvolvidas com o objetivo de melhorar as propriedades magnéticas e diminuir o custo de produção, por exemplo, a etapa de decrepitação por hidrogênio (HD) para facilitar a moagem das ligas magnéticas (Harris et al., 1985).

Ímãs permanentes de TRFeB têm uma larga aplicação industrial, como por exemplo: na fabricação de relógios analógicos, microfones, alto falantes, servos motores, instrumentação e detecção eletrônica (radares), sensores e componentes para computadores (Coey, 2002).

Uma das grandes contribuições para o desenvolvimento de materiais magnéticos foi a utilização de hidrogênio no processo de preparação de ímãs permanentes de TR, denominado de decrepitação por hidrogênio (HD), (Harris et al., 1985; Harris, 1987-A; Gaolin et al., 1999; Corfield et al., 2000; Faria et al., 1993; Faria et al., 1991; Faria et al., 2002). O processo HD tem como finalidade eliminar a etapa de britagem das ligas magnéticas, necessárias no procedimento convencional de fabricação de ímãs, assim como, diminuir os custos de fabricação.

Nesta etapa do processamento, o material gerado pela absorção intersticial do hidrogênio sofre uma expansão da rede cristalina gerando tensões e levando a decrepitação da liga, tornando-a friável e desta forma, facilitando a etapa de moagem das ligas magnéticas.

Recentemente, foi desenvolvido um novo processo de preparação de ímãs permanentes de NdFeB, utilizando uma nova técnica de transferência de pós, em escala de laboratório, com a finalidade de diminuir custo de produção (Takiishi et al., 2002).

1.1 - Objetivos

Produzir ímãs sinterizados HD nas composições $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ e $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, utilizando a nova técnica de transferência de pós altamente reativos, variando os tempos de moagem de 9 a 36 horas com intervalos de 9 horas, comparar as suas propriedades magnéticas e microestruturais.

A caracterização microestrutural obtida foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado a um analisador por dispersão de energia de raios-X (EDS) para determinar a composição química das fases presentes no material. Estes resultados serão avaliados em conjunto com as propriedades magnéticas exibidas por estes ímãs.

1.2 – Resumo das propriedades magnéticas

1.2.1 - Magnetização

Um campo magnético é gerado por uma carga elétrica em movimento ou é produzido por um ímã permanente. Neste caso o campo é gerado pelo movimento orbital e pelo spin dos elétrons nos átomos (Faria e Lima, 2005).

Embora o campo magnético tenha o mesmo conceito que o elétrico, apresenta particularidades: As linhas do campo não nascem nem morrem nos ímãs mas os atravessam. Fora dos ímãs as linhas vão do norte ao sul e dentro deles do sul para o norte. Não existe equivalência, no campo magnético, algo como uma carga de prova, ou seja, não existe um “pólo de prova”. Se for utilizada uma pequena agulha de bússola como prova não existe equivalência com uma carga na medida em que a agulha, ao sofrer a ação de uma força, sofre a ação de duas, por isso a agulha tende a girar. Por isso as bússolas tendem a manter-se na direção norte-sul da Terra.

A intensidade do campo magnético (H), em consonância com a conexão entre campo magnético e corrente elétrica tem sua unidade de medida em Ampère por metro (A/m). Quando um campo H é gerado em média por uma corrente, de acordo com a lei de Ampère, tem como resposta uma indução magnética média B que é medido em webers/metro² que é um Tesla (T).

No vácuo podemos escrever:

$$B = \mu_0 H \quad (1.1)$$

sendo μ_0 a permeabilidade do vácuo.

Se uma espira circular tem área A e é percorrida por uma corrente i , o momento de dipolo magnético é:

$$m = i \cdot A \quad (1.2)$$

cuja unidade é dada em Am^2 .

A intensidade de magnetização M é dada por:

$$M = m/V \quad (1.3)$$

cuja unidade é A/m ,
onde V , é o volume do ímã que é dado em m^3 .

Uma maneira bastante prática de se produzir um campo magnético é através de um solenóide.

Caso o solenóide se encontre em um outro meio qualquer, que não seja o vácuo, o campo magnético será dado por:

$$B = \mu_r \mu_0 H \quad (1.4)$$

A permeabilidade relativa (μ_r) depende do material em que o solenóide está imerso ou que é colocado em seu interior.

Os materiais podem ser classificados em paramagnéticos, diamagnéticos e ferromagnéticos. Um material paramagnético tem um valor de (μ_r) que é ligeiramente superior à unidade, enquanto que, em um diamagnético, (μ_r) é um pouco menor que a unidade (por definição a permeabilidade relativa no vácuo é igual a 1 e adimensional). Um material ferromagnético tem um valor de (μ_r) que é consideravelmente maior que a unidade. Usando-se esta relação é possível encontrar a permeabilidade relativa dos diversos materiais e classificá-los de acordo com suas respostas a um campo magnético. Assim, com a interação entre campo magnético e material pode-se estabelecer uma propriedade magnética importante.

Quando se coloca um material ferromagnético submetido a um campo de um solenóide esse material passa a gerar um campo externo e se comporta como um solenóide, cuja intensidade depende do material e do volume. Diz-se que este material está uniformemente magnetizado pois possuem um grande

número de dipolos magnéticos homoganeamente distribuídos em seu volume e orientados em uma só direção.

Para um ímã cilíndrico o campo no centro é descrito por:

$$B = \mu_0 M \quad (1.5)$$

cuja unidade de medida é A/m.

Já nas extremidades divide-se por dois:

$$B = \mu_0 M/2 \quad (1.6)$$

A intensidade de pólo (p), do ímã é dada pela razão entre o momento de dipolo magnético (m) e o comprimento l :

$$p = m/l \quad (1.7)$$

cuja unidade de medida é Am.

A relação entre B , H e M é dada por:

$$B = \mu_0(H+M) \quad (1.8)$$

1.2.2 - Campo desmagnetizante interno

No interior de um ímã cada pólo está perto de um pólo oposto provocando uma compensação de pólos. Nas extremidades há uma descontinuidade, não há compensação e tem-se a formação de uma carga de magnetismo livre. O campo magnético externo é considerado como proveniente da distribuição superficial dessa carga ou pólos livres que são fictícios, ou seja instrumentos teóricos para compreensão do fenômeno.

As linhas externas se dirigem do pólo norte para o sul. Na parte interna estas linhas se invertem formando um campo desmagnetizante (H_d) que pode ser reduzido com ímãs longos e finos. O campo H_d tem direção oposta à da magnetização e também à do campo magnetizante H . A magnitude de H_d é proporcional à magnetização (M):

$$H_d = N_d M \quad (1.9)$$

Sendo N_d constante adimensional de proporcionalidade ou fator de desmagnetização que depende da forma do material e da direção de magnetização.

Poros, precipitações e impurezas formam pólos livres que alteram as propriedades magnéticas. Caso isso aconteça o campo desmagnetizante deve ser levado em consideração.

A retenção da magnetização distingue os materiais ferromagnéticos dos paramagnéticos que ainda que adquiram um momento magnético quando submetidos a um campo H , não mantêm a magnetização depois que ele é removido.

1.2.3 - Curvas de Magnetização e Ciclo de histerese

A aplicação adequada de um material ferromagnético é determinada principalmente pela curva de histerese. Materiais para transformadores precisam de alta permeabilidade e baixa perda por histerese pela necessidade de eficiência na conversão de energia. Materiais eletromagnéticos necessitam de baixa remanência e coercividade nessa ordem, para assegurar que a magnetização possa ser reduzida a zero com facilidade. Ímãs permanentes precisam de alta remanência e coercividade, nessa ordem para reter a magnetização tanto quanto possível. A curva de histerese é obtida com a aplicação de um campo H até a saturação, ou seja, a condição em que todos os

dipolos magnéticos possíveis são alinhados na direção do campo H . A saturação (M_s) depende somente da magnitude do momento magnético atômico m e do número de átomos por unidade de volume n .

$$M_s = nm \quad (1.10)$$

Aplicando um campo reverso ocorre a desmagnetização e nesse procedimento se extrai as medidas que caracterizam o material.

As curvas de magnetização são representações gráficas do comportamento dos materiais magnéticos sendo a indução magnética (B) ou a magnetização (M) plotadas em função do campo magnetizante ou desmagnetizante (H).

A Figura 1.2 mostra a curva de desmagnetização de um ímã Nd-Fe-B. A curva "A" é a curva intrínseca do material que é a magnetização M em função de H cuja relação é $M = (B - H)$. A curva "B" é a indutiva, ou seja B em função de H , cuja relação é $B = \mu_0(H+M)$.

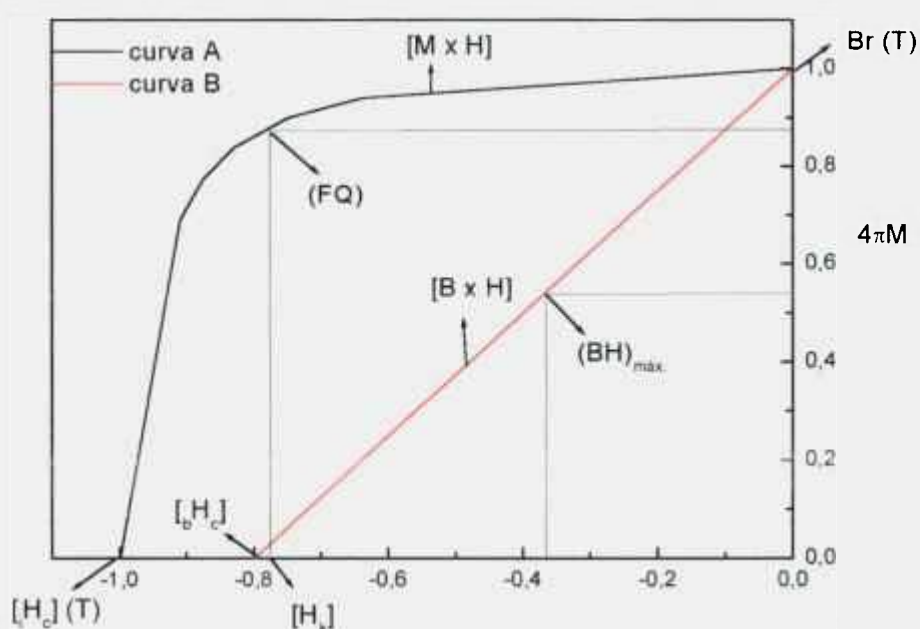


Figura 1.2 - Curva de desmagnetização de um ímã de Pr-Fe-B.

1.2.4 - Remanência (B_r)

É o campo produzido por um material magnetizado, ou o campo retido quando há eliminação do campo externo aplicado. O limite superior dessa propriedade é dado pela magnetização de saturação do material (M_s). Também depende do grau de orientação cristalográfica $\langle \cos\theta \rangle$ dos grãos magnéticos do material, este fator varia de 0,5, para um material em que os grãos estão aleatoriamente orientados, até 1, para o caso ideal em que há uma total orientação cristalográfica (o símbolo $\langle \rangle$ significa que é o valor médio de todos os grãos contidos no material). Quanto maior o número de grãos monocristalinos com orientação na direção de fácil magnetização, maior será sua remanência, a qual pode ser medida através de um permeâmetro (método utilizado em nosso laboratório) ou magnetometro de amostra vibrante. Também influenciam, a fração volumétrica de grãos magnéticos (f) podendo variar de zero até um onde ($0 \leq f \leq 1$), o fator de densidade (P) que é a relação entre a densidade teórica (ρ_t) e a densidade real (ρ_r).

$$B_r = \langle \cos\theta \rangle \cdot f \cdot P \cdot \mu_0 \cdot M_s \quad (1.11)$$

Sendo a unidade de medida, tesla (T), onde:

$\langle \cos\theta \rangle$ é a orientação média dos grãos magnéticos,

f , fração volumétrica,

P , fator de densidade,

$\mu_0 \cdot M_s$, magnetização de saturação.

Magnetização de saturação ($\mu_0 \cdot M_s$) é uma propriedade intrínseca do material e quanto maior for essa propriedade maior será o campo produzido pelo ímã. Ímãs de mesmo volume possuem maior força de atração a uma chapa de ferro quanto maior a remanência (Faria e Lima, 2005).

1.2.5 - Coercividade Intrínseca ($\mu_0 i H_c$)

Coercividade ou campo coercivo é a resistência a um campo desmagnetizante (contrário ou reverso). Quanto maior a coercividade mais difícil a desmagnetização de um ímã permanente. É dada pela relação:

$$\mu_0 i H_c = c \mu_0 H_A - N \mu_0 M_s \quad (1.12)$$

A unidade de medida é kA/m, T ou kOe.

sendo:

c e N, fatores que dependem da microestrutura do ímã permanente,

$\mu_0 H_A$, o campo anisotrópico do material,

$\mu_0 M_s$, Magnetização de saturação.

1.2.6 - Produto de Energia Máximo $(BH)_{\text{máx}}$.

Na curva indutiva (BxH) de desmagnetização, definida no segundo quadrante, quando os valores de B e H (na curva de desmagnetização) são multiplicados um pelo outro, encontra-se um valor máximo que é referência da energia de um ímã permanente e conhecido como produto de energia máximo ou $(BH)_{\text{máx}}$. O produto de energia máximo é uma medida útil da performance de um ímã permanente. Esse fator é inversamente proporcional ao volume, sendo assim, quanto maior for seu valor, menor será o volume de material necessário para se produzir este campo ou indução magnética. O campo necessário para reduzir a indução magnética a zero é chamado coercividade indutiva (bH_c).

A unidade de medida é kJ/m³ ou MGOe.

1.2.7 - Fator de Quadratura (FQ)

O fator de quadratura (FQ) é definido pela curva de desmagnetização intrínseca, $M = (B - H)$, no segundo quadrante. É necessário determinar a grandeza H_k nesta curva. Este valor corresponde ao do campo desmagnetizante H , no eixo do campo H do gráfico da curva de desmagnetização, quando da redução de 10% da remanência. O fator de quadratura (FQ, que é adimensional) é dado pela razão:

$$FQ = H_k / iH_c \quad (1.13)$$

Quanto mais próximo de 1, maior será a estabilidade de um ímã quando submetido a um campo desmagnetizante. Fisicamente, FQ representa o número de grãos magnéticos que já reverteu sua magnetização devido à aplicação de um campo desmagnetizante. Um ímã permanente de boa qualidade apresenta FQ superior a 0,9.

1.2.8 – Unidades Magnéticas

O estudo do magnetismo torna-se complexo pela existência de dois diferentes sistemas de unidades de medida: o C.G.S e o S.I., que são amplamente utilizados. O sistema eletromagnético C.G.S (centímetros – grama – segundo) ou sistema C.G.S de Gauss é extremamente usado pela maioria dos pesquisadores atuantes na área de materiais magnéticos, devido à igualdade dimensional entre a densidade de fluxo magnético (B) e o campo magnetizante (H).

Atualmente, o sistema internacional (S.I.) apresenta-se com maior aceitação nas áreas de tecnologia de engenharia e ciência embora, estas grandezas magnéticas apresentem diferentes unidades dimensionais. A Tabela 1 mostra a conversão de unidades com o intuito de proporcionar a relação entre estes dois sistemas de unidades para as principais grandezas (Cullity, 1972; Swartzendruber, 1991).

Tabela I - Unidades Magnéticas.

Grandeza	C.G.S	S.I	Relação CGS/S.I
H	Oersted (Oe)	A/m	1 Oe = 79,58A/m
$\mu_0 H$	Oersted (Oe)	Tesla (T)	1 Oe = 10^{-4} T
B	Gauss (G)	Tesla (T)	1 G = 10^{-4} T
$(BH)_{\text{máx}}$	MGOe	KJm^{-3}	1MGOe = 7,958 KJm^{-3}

1.2.9 - Microestrutura

Um ímã ideal é constituído de uma fase ferromagnética ϕ que produz o campo externo. A fase não ferromagnética deve promover um isolamento dos grãos da fase ϕ . Quanto maior a fase não magnética maior será a diluição da fase ϕ e menor a remanência. Portanto, há necessidade de se buscar uma estrutura em que uma camada fina da fase não ferromagnética isola somente um grão do outro. Os grãos devem ter tamanho de 3 a 8 μm e uma orientação cristalográfica favorável.

Nos ímãs de terras raras, na prática, como por exemplo nos ímãs de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, exibem uma microestrutura com outras fases que influenciam na coercividade e na remanência. As três principais fases encontradas são: Fase Tetragonal, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ϕ), que é magneticamente dura e responsável pelos ímãs permanentes; Fase rica em boro (η), $\text{Pr}_{1+c}\text{Fe}_4\text{B}_4$ e, a fase rica em Praseodímio. A fase ϕ é a responsável pelas propriedades magnéticas desses ímãs.

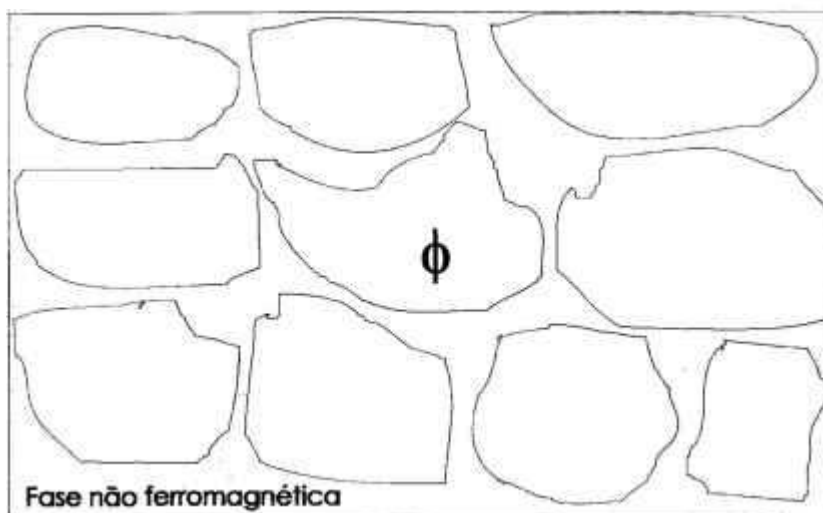


Figura 1.3 - Microestrutura idealizada de um ímã permanente.

2 – REVISÃO DA LITERATURA

2.1 – Ímãs sinterizados de Terras Raras-Ferro-Boro (TR-Fe-B)

Ímãs permanentes de terras raras (TR) têm sido largamente estudados nas últimas décadas. Os primeiros ímãs de TR a serem pesquisados foram os de Samário-Cobalto (Sm-Co), na década de 60, que apresentaram produto de energia $(BH)_{\text{máx.}}$ de 160 kJ/m^3 e temperatura de Curie (T_C) superior a 600°C . Estas propriedades magnéticas eram superiores as dos seus antecessores, os ímãs de Alnico e Ferrites. Estes ímãs de Sm-Co tinham como desvantagem o alto custo devido às matérias primas e, este fato, levou ao desenvolvimento de novos materiais, principalmente da família TR-Fe.

Sagawa et al. (1984-A) foram os pioneiros no desenvolvimento de um novo composto ternário à base de neodímio (Nd), ferro (Fe) e boro (B), com estrutura tetragonal, que apresentou melhores propriedades magnéticas, por exemplo: $(BH)_{\text{máx.}}$ de 290 kJ/m^3 ($36,5 \text{ MGOe}$). Além das propriedades magnéticas serem superiores as dos ímãs de Sm-Co, este novo material apresentou menor custo de produção e maiores recursos das matérias primas necessárias na produção destes ímãs. Outra característica importante deste composto é que sua estrutura tetragonal tem anisotropia uniaxial paralela ao eixo c , o que não ocorre nos compostos binários TR-Fe. Como desvantagem, estes materiais apresentaram coeficientes de temperatura, de remanência (B_r) e coercividade (iH_c) elevados e também, baixa temperatura de Curie.

Croat et al. (1984), desenvolveram no mesmo período ligas isotrópicas de Nd-Fe-B e Pr-Fe-B, preparadas por solidificação rápida (melt spun). Estes materiais apresentaram boas propriedades magnéticas com $(BH)_{\text{máx.}}$ de 110 kJ/m^3 e a curva de magnetização em função da temperatura revelou uma Temperatura de Curie (T_C) de 312°C (585 K).

Sagawa et al. (1984-B), determinaram a estrutura cristalina do composto ternário (Nd-Fe-B) por difração de raios X. A simetria da rede apresentada por este composto é tetragonal (grupo espacial $P4_2/mnm$) e cada célula unitária contém quatro fórmulas unitárias por molécula ou 68 átomos. Nesta rede o ferro se apresenta em seis posições cristalográficas distintas, a terra rara em duas posições diferentes e o boro em apenas uma posição. Cada célula unitária da estrutura $Nd_2Fe_{14}B$ está relacionada como do tipo $CaCu_5$. Herbst et al (1984-A e 1985) e Givord et al. (1984) determinaram a estrutura cristalina do composto $Nd_2Fe_{14}B$ por difração de nêutrons. Posteriormente, Faria (1993) e Marcondes e Faria (1999) apresentaram a estrutura cristalina do composto $Pr_2Fe_{14}B$ que está mostrada na Figura 2.1.

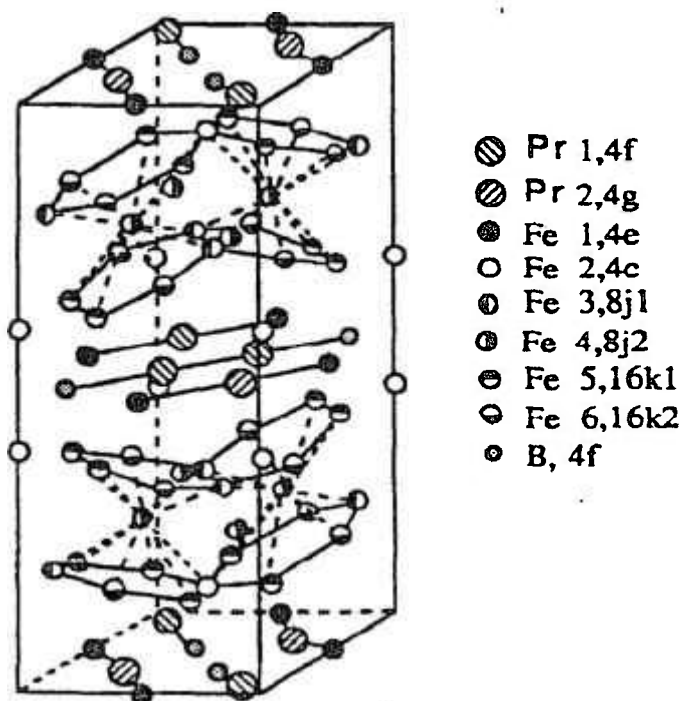


Figura 2.1 - Célula unitária da estrutura tetragonal do $Pr_2Fe_{14}B$ (Faria (1993) e Marcondes e Faria (1999)).

Herbst e Yelon (1985), realizaram análises por difração de nêutrons nos pós de $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e, utilizando o método de Rietveld determinaram que ambas formam a estrutura cristalina tetragonal $P4_2/mnm$. Verificaram também que, nas temperaturas de 77 e 293 K todos os momentos magnéticos em cada composto são colineares com o eixo c e que os momentos da terra rara no $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ são paralelos aos momentos do Fe (ferromagnéticos) e são antiparalelos no $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ferrimagnético).

Boltich et al (1984), determinaram algumas propriedades magnéticas dos sistemas $(\text{TR})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, preparados com terras raras (TR) de alta pureza, onde TR = Ce, Pr, Dy e Er. A magnetização de saturação obtida neste trabalho (na temperatura de 77K) foram de 29,4; 34,8; 12,1 e 14,7 μ_B / fórmula unitária para as terras raras, Ce, Pr, Dy e Er, respectivamente. Estes resultados mostraram que para o composto $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ o acoplamento é ferromagnético enquanto que, para o Dy e Er o acoplamento é antiferromagnético. Os campos de anisotropia à temperatura ambiente, que são fortemente dependentes da terra rara utilizada, variaram de 37kOe (TR = Ce) para 158 kOe (TR = Dy). O composto $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ exibiu reorientação dos spins próximo à temperatura ambiente enquanto que, a baixa temperatura o composto $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, diferente do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, não exibiu reorientação dos spins.

Jinghua et al. (1987), estudaram o diagrama de fases do sistema ternário Pr-Fe-B pelas técnicas de difração de raios-X e análise térmica diferencial (DTA). Com os resultados obtidos determinaram a estrutura cristalina do $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ como sendo tetragonal do grupo espacial $P4_2/mnm$ e os parâmetros de rede foram: $a = 0,8808\text{nm}$ e $c = 1,2244\text{nm}$. A estrutura cristalina do $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}$ foi a mesma do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. e os átomos de Pr ocupam as posições dos átomos de Nd. A densidade calculada foi 7,513g/cm³ e a observada no trabalho foi 7,510g/cm³.

Paik et al (1989), estudaram o efeito do teor de boro nas propriedades magnéticas e microestruturais dos ímãs permanentes sinterizados de TR (Ce, Pr, Nd)₁₇Fe_{83-x}B_x, (x = 1 a 7). Os ímãs sinterizados foram processados pelo método de

metalurgia do pó convencional. A temperatura de sinterização foi de 1060°C para as ligas de NdFeB, de 1040°C para as ligas de PrFeB e 1000°C para as ligas de CeFeB. Os resultados mostraram que as ligas de PrFeB com adições de 2 a 5%at B apresentaram melhor coercividade que as ligas de NdFeB. O produto de energia, remanência e a coercividade intrínseca dos ímãs sinterizados aumentaram conforme o aumento da adição do elemento B, sendo que, o maior valor de coercividade foi obtida em 3%at de B para as ligas de PrFeB.

Jiang et al. (1988) estudaram ímãs sinterizados produzidos pelo processo HD, a partir das ligas de $Pr_{14}TbFe_{79}B_6$, sob vazão constante de argônio (Ar). Verificaram que nestas condições há aparecimento de poros nos ímãs e conseqüentemente, ocorre diminuição dos valores de remanência e densidade. Para estes ímãs as melhores propriedades magnéticas foram: $B_r = 11,3 \text{ KG}$; $H_c = 10,4 \text{ Koe}$; $(BH)_{max} = 28,6 \text{ MGOe}$. A densidade obtida foi de $6,93 \text{ g/cm}^3$.

McGuinness et al (1988), produziram ímãs permanentes utilizando uma combinação do processo HD e moagem por jateamento de partículas (Jet Milling). O procedimento na produção de ímãs com a liga $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ (NEOMAX) e a liga de alta coercividade $Nd_{14,5}Dy_{1,5}Fe_{76}NbB_7$ mostrou que esta combinação foi de grande qualidade. Os ímãs produzidos pelo processo HD/JM apresentaram excelente coercividade quando sinterizados na temperatura entre 980 e 1040°C. Para temperaturas mais elevadas houve um aumento no tamanho de grão, reduzindo a coercividade dos ímãs.

McGuinness et al (1989-A), estudaram a variação dimensional que ocorre durante a sinterização dos ímãs de NdFeB utilizando um dilatômetro a vácuo e de alta temperatura. Estas medidas foram realizadas em amostras produzidas pela técnica convencional de metalurgia do pó e também pelo processo HD. A retração, a uma determinada temperatura, foi maior para os compactos HD e, foram observadas contrações pronunciadas nas temperaturas onde o hidrogênio é liberado. Realizaram também estudos de retração variando o campo aplicado de alinhamento na

prensagem do pó. Os resultados mostraram que a retração é maior na direção paralela do que na direção perpendicular ao alinhamento, e que, o crescimento do grão é maior na direção do eixo **a** do que na direção **c**.

Chang et al (1989), estudaram a cinética de dissolução do Fe- α em três tipos de ligas magnéticas de Nd-Fe-B com composições próximas das fases matriz Nd₂Fe₁₄B (ϕ) do diagrama de fases pseudobinário Fe-(Nd:B = 2:1). A dissolução do Fe- α é extremamente importante para atingir alta coercividade nos ímãs permanentes de Nd-Fe-B. Verificaram que a presença da fase rica em Nd tem um papel importante no processo de dissolução e que a cinética de dissolução do Fe- α dentro da matriz varia com sua composição. Para a composição com menor teor de terra rara (composição hipo- ϕ) a dissolução é controlada por difusão, enquanto que, para as composições, matriz (ϕ) e hiper- ϕ dominam as reações de interface.

Noh et al (1991), estudaram o efeito da moagem, realizada em moinhos de bolas (moagem mecânica), nas propriedades magnéticas das ligas de Pr₁₅Fe₈₀B₅. A liga bruta de fusão apresentou as fases, matriz Pr₂Fe₁₄B, fase rica em Pr e a fase de Fe- α , que foram determinadas por difração de raios X e elétrons retro-espalhados (MEV) e as propriedades magnéticas determinadas por magnetômetro de amostra vibrante. Com a moagem, em moinho planetário de bolas por 96 horas, verificaram que a coercividade diminui devido à diminuição da cristalinidade das fases matriz e rica em Pr. Entretanto, tratamentos térmicos subsequentes aumentaram significativamente o iH_c . Utilizando o moinho de bolas, com tempo de moagem de 48 horas e após tratamento térmico de 600°C, a amostra apresentou iH_c de 17,4 KOe, B_r de 5,8 KG e $(BH)_{m\acute{a}x}$ de 6,5 MGOe. A alta coercividade apresentada pela amostra, após otimização do tempo de moagem e tratamento térmico, foi atribuída à precipitação da fase fina amorfa de Pr₂Fe₁₄B e da efetiva dissolução da fase Fe- α dentro da fase matriz.

Faria et al. (1991), prepararam ímãs permanentes sinterizados variando o tempo de moagem, a partir das composições Pr_{20,5}Fe_{73,8}B_{3,7}Cu₂ e Pr_{16,9}Fe_{79,1}B₄

utilizando o processo de decrepitação por hidrogênio. Realizaram também, vários experimentos de tratamento térmico após sinterização para ambas as ligas. Verificaram que sob determinadas condições de processamento os ímãs tratados termicamente a 1000°C resultaram em um aumento do iH_c de 11 para 20 KOe para ambas as ligas. Os ímãs sinterizados que foram resfriados lentamente (dentro do forno) exibiram iH_c mais elevado do que os resfriados bruscamente.

Faria et al. (1992), estudaram o efeito do tratamento térmico realizado na liga $Pr_{20,5}Fe_{73,8}B_{3,7}Cu_2$, bruta de fusão, sob as propriedades magnéticas dos ímãs HD sinterizados. Verificaram que o ímã preparado com a liga após tratamento térmico, de 24 horas a 1000 °C, apresentou melhor remanência, produto de energia e melhor fator de quadratura do que o ímã preparado com a liga sem tratamento térmico (bruta de fusão). Neste trabalho mostraram também que, a coercividade intrínseca, após atingir um máximo de 20 kOe, diminui rapidamente com o aumento do tempo de moagem.

Posteriormente, Faria et al (1994), verificaram que a coercividade intrínseca e remanência podem ser aumentados para os ímãs HD sinterizados preparados com a liga $Pr_{20,5}Fe_{73,8}B_{3,7}Cu_2$ bruta de fusão, sem tratamento térmico. Este aumento nas propriedades magnéticas foi obtido após tratamento térmico a alta temperatura, de 1000°C por 24 horas, realizado após sinterização. Esta melhora na coercividade, após tratamento térmico, foi atribuído a um melhor isolamento magnético dos grãos da fase matriz, $Pr_2Fe_{14}B$ pela fase rica em Pr e também, pela diminuição da fase Pr_2Fe_{17} e formação de grãos individuais e isolados desta fase.

Faria et al (1996), estudaram o efeito do tempo de moagem, de 09 a 45 horas, nas propriedades magnéticas nos ímãs de $Pr_{16}Fe_{76}B_8$, preparados pelo processo HD. Verificaram que há um aumento substancial da coercividade intrínseca para os tempos de 18 e 27 horas de moagem. Na Tabela II estão apresentadas as propriedades magnéticas dos ímãs HD obtidos sem tratamento térmico. Após

tratamento térmico, a 1000°C, observaram que a remanência e produto de energia tiveram um aumento razoável, para todos os ímãs preparados neste trabalho.

Tabela II – Propriedades magnéticas dos ímãs permanentes sinterizados de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, sem tratamento térmico.

Tempo de moagem (h)	Propriedades magnéticas			
	Br (T)	μ iH_c (T)	$(BH)_{\text{máx.}}$ (KJ/m ³)	FQ
9	1,01	1,36	190	0,62
18	1,09	1,49	234	0,77
27	1,10	1,32	228	0,79
36	1,11	1,43	229	0,75
45	1,14	1,39	248	0,84

Kim e Camp (1997), demonstraram ímãs a base de NdFeB com grande aumento no produto de energia, ampliando desta forma suas aplicações industriais. Ímãs com valores no $(BH)_{\text{máx.}}$ de 430 KJ/m³ foram obtidos em laboratório e, industrialmente, com valores em torno de 360 KJ/m³. Entretanto, algumas propriedades como, baixa estabilidade térmica (T_c) e baixa resistência à corrosão, limitam suas aplicações.

Corfield et al. (2000), estudaram o efeito de longos períodos de tratamento térmico (1000°C por 24 horas) sobre as propriedades magnéticas e microestruturais de ímãs HD sinterizados produzidos com as ligas $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ e $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$. O efeito deste tratamento térmico nos ímãs de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ resultou em um aumento de todas as propriedades magnéticas, especialmente na coercividade intrínseca. O aumento na coercividade foi atribuído à mudança na morfologia da fase rica em Pr ao longo do contorno de grão, resultando em um grão da fase matriz $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ mais arredondado e menos facetado. Em contraste com estes resultados, o mesmo tratamento térmico foi prejudicial para todas as propriedades magnéticas dos ímãs preparados com a liga $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$. Esta constatação foi atribuída ao crescimento excessivo dos grãos,

regiões com grande quantidades da fase rica em Nd e aprisionamento da fase NdFe_4B_4 dentro dos grãos da fase matriz durante seu crescimento.

Kianvash e Harris (1999), produziram ímãs HD sinterizados de $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ utilizando moinho vibratório (vibration milling) para moagem da liga sob atmosfera de hidrogênio, com a finalidade de diminuir o teor de oxigênio nos ímãs. Os resultados mostraram que houve uma melhora nas propriedades magnéticas e na densidade dos ímãs, quando comparados com os obtidos por moagem por jateamento de partículas e moinho de bolas. Esta melhora das propriedades foi atribuída à menor absorção de oxigênio pelo pó produzido sob atmosfera de hidrogênio, que pode ter resultado em um aumento da molhabilidade da fase líquida no contorno de grão, durante a etapa de sinterização.

Marcondes e Faria (1999) mostraram que nos ímãs permanentes de Pr-Fe-B-Cu produzidos por forjamento (compressão axial) de materiais brutos de fusão, a coercividade intrínseca pode ser aumentada substancialmente por tratamentos térmicos realizados em dois estágios posteriores ao forjamento, de 1000°C por 5 h e 500°C por 3 h. O aumento da coercividade intrínseca após estes tratamentos foi atribuído à redução substancial da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ (Fe/Pr~8.2), ocorrida após o segundo tratamento térmico, de 500°C e, pelo aumento do isolamento magnético da fase matriz.

Faria et al. (2001), produziram ímãs HD sinterizados, através da mistura das ligas magnéticas em proporções iguais, utilizando as composições: $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{75,5}\text{B}_8\text{Zr}_{0,5}$, $\text{Pr}_{13}\text{Fe}_{80,5}\text{B}_6\text{Zr}_{0,5}$ e $\text{Pr}_{12,6}\text{Fe}_{68,7}\text{Co}_{11,6}\text{B}_6\text{Zr}_{0,5}\text{Ga}_{1,0}$. Esta técnica de produzir ímãs permanentes com mistura de ligas magnéticas tem por finalidade obter melhor controle da composição final dos ímãs após sinterização, bem como, melhorar suas propriedades magnéticas. As ligas com adição de Zircônio (0,5%at) teve o efeito de melhorar o fator de quadratura do ímã, mas, com diminuição da coercividade intrínseca. Adições de cobalto e gálio melhoraram um pouco a coercividade intrínseca. O aumento no produto de energia verificado nos ímãs

produzidos pela mistura de ligas magnéticas, quando comparados com ímãs produzidos sem a mistura, foi atribuído ao aumento da fração volumétrica da fase matriz $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

2.2 – Processo de decrepitação por hidrogênio (HD)

A fabricação de ímãs de terras raras - metais de transição (TR-MT) pelo processo de decrepitação por hidrogênio (HD), patenteado em 1979 por Harris & Evans, foi utilizado inicialmente para os ímãs do tipo Sm-Co mas, com aplicações em ligas de TR-MT, que eram capazes de absorver uma quantidade significativa de hidrogênio.

O processo de metalurgia do pó é, atualmente, o método mais utilizado na produção de ímãs de NdFeB . A inclusão da etapa de decrepitação por hidrogênio (HD), na produção destes ímãs, foi atribuída à facilidade de absorção do hidrogênio pela liga, transformando-a rapidamente em um material friável eliminando assim, a etapa de britagem do lingote do processo de preparação dos ímãs, além de diminuir consideravelmente o tempo de moagem.

Harris et al. (1985), foram os primeiros a estudar a etapa de decrepitação por hidrogênio nas ligas $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$. Verificaram que a liga durante sua exposição ao hidrogênio à temperatura ambiente, absorve hidrogênio formando um hidreto metálico com conseqüente aumento do seu volume e, desta forma, ocorre sua decrepitação. O tamanho, a distribuição e a natureza colunar do cristalito do material decrepitado são consistentes com a estrutura inicial. O material decrepitado mostrou ser constituído de cristalitos individuais, extremamente friáveis, podendo ser reduzidos facilmente para partículas muito finas. A dessorção do hidrogênio, verificada durante o aquecimento do material decrepitado, ocorre em dois estágios, sendo o primeiro da fase matriz $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (de 150 a 260 °C) e o segundo da fase rica em Nd no contorno de grão (de 350 a 650 °C).

McGuinness et al. (1986), produziram ímãs de Nd-Fe-B utilizando a rota de decrepitação por hidrogênio e moagem por atrito ("attritor milling"). O procedimento experimental adotado para produzir ímãs HD foi o seguinte:

- a) o lingote bruto de fusão foi britado em pedaços de 1 a 2 cm³, colocados em seguida, em um vaso de aço inoxidável para hidrogenação;
- b) o vaso foi então submetido a vácuo antes de adicionar o hidrogênio;
- c) o hidrogênio foi introduzido no vaso até uma pressão de 40 bar à temperatura ambiente (estudos posteriores mostraram que pressão de 1 bar pode ser utilizada nesta etapa);
- d) a absorção de H₂ pela liga foi acompanhada de aumento da temperatura (natureza exotérmica da absorção de hidrogênio);
- e) após a etapa de decrepitação por hidrogênio, o pó (tamanho de partícula menor que 1 mm) foi transferido para o moinho para sua moagem utilizando ciclohexano como meio de moagem e, após moagem, o pó foi seco para a obtenção dos ímãs. Os ímãs produzidos apresentaram boas propriedades magnéticas ($B_r = 1175$ mT e $iH_c = 740$ kA/m).

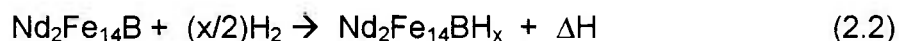
Cadogan e Coe (1986) e Wiensinger et al (1987), também estudaram o efeito da absorção de hidrogênio pela liga de NdFeB formando hidretos.

Harris (1987), estudou as reações de absorção e dessorção de hidrogênio pela liga Nd-Fe-B, conforme descritas pelas equações de 2.1 a 2.5, e o efeito destas sobre a microestrutura. Observaram que, para a liga estequiométrica Nd_{11,8}Fe_{82,3}B_{5,9} (Nd₂Fe₁₄B), foi necessário realizar tratamento térmico da liga para eliminar o Fe livre e, para que ocorresse a absorção de hidrogênio, foi necessário aquecer a liga até 160°C. Para a liga Nd₁₆Fe₇₆B₈ não foi necessário o aquecimento devido à presença da fase rica em Nd no contorno de grão.

Na etapa de absorção de hidrogênio, as ligas de NdFeB reagem com o H₂ conforme as reações 2.1 e 2.2:

Fase rica:

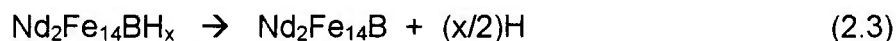
Onde y depende da temperatura e pressão: y ~ 2,7 para pressão de 1 bar à temperatura ambiente.

Fase matriz:

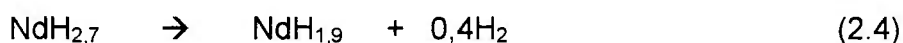
Onde x depende da temperatura e pressão: x ~ 2,9 para pressão de 1 bar à temperatura ambiente.

Após esta etapa, o hidrogênio é retirado na etapa de sinterização conforme as reações 2.3 a 2.5, descritas a seguir:

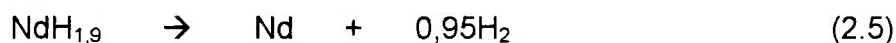
Inicialmente, ocorre a dessorção total da fase matriz (ϕ), da temperatura ambiente até 300°C.



Em seguida, há a conversão do trihidreto de Nd ($\text{NdH}_{\alpha 2,7}$) para dihidreto de Nd ($\text{NdH}_{\alpha 1,9}$) no intervalo de temperatura de 250 - 400°C.



Finalmente, ocorre a dessorção total do dihidreto de Nd no intervalo de temperatura de 550 - 650°C.



Harris et al., (1987) e Harris e McGuiness (1990), estudaram a utilização do hidrogênio no processamento dos ímãs de NdFeB. Verificaram que o processo de absorção do hidrogênio pela liga acontece em dois estágios, sendo: o primeiro, na fase rica em Nd e no segundo, na fase matriz ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). A forma do pó resultante no processo HD depende do material de partida e estão resumidos na Tabela III.

Tabela III – Tipos e aparência do pó obtido por decrepitação por hidrogênio.

Tipo	Aparência
1- Fratura Intergranular	Forma granular, sendo cristais equiaxiais, colunares ou suas variações. Superfície plana com fragmentos aderidos na superfície
2 – Fratura Transgranular	
a) aleatório	Formas irregulares com aspecto de agulhas. Superfície plana se a fratura for frágil,
b) plano de clivagem	Forma cristalográfica regular. Superfície plana.
c) Interface	Depende da natureza da interface, podendo ser aciculares, plaquetas, etc.
3 – Falha Dúctil	Efeito "onion skin". Partículas com forma de escamas e com superfície irregular.

McGuiness and Harris (1988) e McGuiness et al., (1990) , realizaram um estudo sobre a absorção e a dessorção de hidrogênio na liga Nd-Fe-B, variando-se o teor de Nd para verificar a influência da fase rica em Nd na reação. Eles verificaram que a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ absorve 3,3 átomos de hidrogênio por fórmula unitária e que, cada átomo de Nd na fase rica em neodímio, está associado com 2,8 átomos de hidrogênio. Na tabela IV está mostrada a quantidade de hidrogênio absorvido pelas ligas Nd-Fe-B.

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

Estequiométrica do hidreto Determinado experimentalmente	Valores calculados - total de Átomos de H	
	fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	fase rica em Nd
$\text{Nd}_{27}\text{Fe}_{67}\text{B}_6\text{H}_{64,7}$	15,6	48,7
$\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{73,75}\text{B}_{6,25}\text{H}_{42,4}$	16,4	27,8
$\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8\text{H}_{31,9}$	16,9	14,9
$\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{80,5}\text{B}_{6,5}\text{H}_{26,4}$	17,5	4,6
$\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}\text{H}_{21,6}$	17,8	0,6
$\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}\text{H}_{20}$ (homogeneizada)	20	0

Turek et al (2000), estudaram a cinética de hidrogenação da liga $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{75,8}\text{B}_{8,2}$ sobre a distribuição do hidrogênio nas fases presentes. Este processo foi controlado por dois parâmetros: a quantidade de hidrogênio e a taxa de alimentação de hidrogênio a baixa pressão na amostra. Verificaram que a combinação destes parâmetros gerou quatro diferentes esquemas do processo de hidrogenação, sendo: (1) hidrogenação seletiva da fase rica em Nd; (2) hidrogenação da fase rica em Nd seguido pela difusão do hidrogênio dentro da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$; (3) hidrogenação parcial de ambas as fases simultaneamente e (4) hidrogenação completa de ambas as fases simultaneamente.

Liu e Kim (1990) produziram ímãs de Nd-Fe-B utilizando o processo de decrepitação por hidrogênio e compararam suas propriedades magnéticas e microestruturais com ímãs preparados sem a etapa de hidrogenação da liga. Verificaram que, para os ímãs produzidos por HD, ocorreu um crescimento anormal de grãos, reduzindo as propriedades magnéticas. O crescimento de grão ocorre normalmente devido ao baixo teor de oxigênio presente nos ímãs HD e, este fato pode levar a uma diminuição na temperatura de sinterização dos ímãs de Nd-Fe-B. Todavia, verificaram que, para melhorar as propriedades magnéticas dos ímãs HD,

foi necessário aumentar o teor de oxigênio presente na amostra. Na Tabela V, estão mostradas as propriedades magnéticas dos ímãs obtidos sob diferentes condições de processamento.

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

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

Kianvash e Harris (1998), mostraram que a produção de ímãs sinterizados à base de Nd-Fe-B, utilizando a rota de preparação de pós pelo processo HD seguido da moagem por jateamento de partículas é um método economicamente conveniente. Verificaram que, freqüentemente, no material após decrepitação por H₂ e moagem da liga, há resíduos devido a presença de Fe- α na microestrutura da liga bruta de fusão. Este resíduo, ao ser separado do material por peneiramento do pó, irá alterar a composição e aumentar o custo final do ímã. Neste estudo, mostraram que a quantidade de resíduo, que é necessário eliminar, é proporcional ao teor de Nd nas ligas, ou seja, com o aumento do teor de Nd, há uma redução do Fe- α diminuindo assim sua quantidade. Outra forma encontrada para eliminar o resíduo foi o de realizar tratamento térmico para eliminar o Fe- α da liga bruta de fusão.

Gutfleisch e Harris (1998), mostraram que o processo HD é amplamente utilizado na obtenção de ímãs permanentes sinterizados como um meio efetivo para se obter materiais particulados quando estes terão que ser submetidos a moagem. Onde o processo envolvendo a dessorção parcial do pó HD, antes da etapa de moagem, reduz a oxidação durante a etapa de moagem. Verificaram também que os ímãs anisotrópicos sofrem decrepitação somente a partir dos pontos terminais das

barras cilíndricas enquanto que para os ímãs isotrópicos são atacados pelo hidrogênio em todos os pontos da sua superfície, sem que haja uma decrepitação preferencial. Onde não se tem ainda estabelecida a razão deste comportamento.

Taylor et al (2002), realizaram um estudo comparativo sobre o comportamento na sinterização dos ímãs permanentes de NdFeB e PrFeB. Concluíram que a sinterização por fase líquida tem um importante papel na produção de ímãs à base de terras raras. Descreveram também que, pela curva de dilatométrica, ímãs de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ sinterizados em baixo vácuo (10^{-2} bar) tem uma maior taxa de densificação quando comparado com ímãs de $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ preparados nas mesmas condições. Este fato indica que a fase líquida, para o Pr, apresenta melhor característica de molhamento ou que a solubilidade do $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ são diferentes na respectiva fase líquida.

2.3 – Microestrutura dos ímãs de TR-Fe-B

Sagawa et al. (1984-B), determinaram por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura a composição dos ímãs de $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$. Eles verificaram a presença de três fases, sendo: a fase rica em Nd (~ 95 % at. Nd), encontrada ao longo do contorno de grão ou no ponto triplo, uma fase rica em B ($\text{Nd}_2\text{Fe}_7\text{B}_6$) e a fase matriz $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Fidler (1985), em análises realizadas em vários ímãs permanentes sinterizados comerciais de $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ por microscopia eletrônica de varredura, identificou a mesma microestrutura em todos os ímãs. Foram detectadas três fases: a fase magneticamente dura $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, a fase magneticamente mole $\text{Nd}_2\text{Fe}_7\text{B}_6$ e a fase rica em Nd. Verificou que, a fase rica permanece preferencialmente ao longo do contorno de grão da fase matriz na forma de finas camadas (de 10nm de espessura)

e que, a fase magneticamente mole determina a magnetização reversa e limita a coercividade intrínseca dos ímãs sinterizados à base de Nd-Fe-B.

Fidler (1987), estudou através de análises com microscópio eletrônico de transmissão, ímãs sinterizados de $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, onde foram encontradas microestruturas que continham: na fase rica em Nd uma parte essencial da fase líquida no processo de sinterização podendo ser dividida em 4 subtipos com diferentes relações de Fe:Nd. Impurezas da matéria prima tais como óxidos de Nd e cloretos de Nd são formados nos ímãs, tendo a forma de pequenas inclusões dentro dos grãos da fase matriz, tendo como consequência uma elevada concentração de vacâncias de boro (B) e ferro (Fe) especialmente na região de contorno de grão, isto tem contribuído para que o grau de continuidade da fase intergranular da fase rica em Nd seja proporcional a coercividade intrínseca do ímã.

Tokunaga et al. (1986), determinaram a composição das fases encontradas na liga $\text{Nd}(\text{Fe}_{0,9}\text{B}_{0,1})_{5,5}$ por microscopia eletrônica e os resultados estão mostrados na Tabela VI.

Tabela VI - Composição em % at. das fases da liga $\text{Nd}(\text{Fe}_{0,9}\text{B}_{0,1})_{5,5}$ obtidas por microscopia eletrônica conforme Tokunaga et al. (1986)

Fase	Nd	Fe	B
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	12	82	6
Rica em B	12	43	45
Rica em Nd	94	6	-

Kwon et al (1991 e 1992), determinaram a microestrutura das ligas magnéticas com as seguintes composições: liga (A) $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{74}\text{B}_{3,5}\text{Cu}_2$ e liga (B) $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$. Para a liga A, no estado bruto de fusão, foram detectadas 3 fases: a fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ matriz, a fase de contorno de grão rica em Pr e a fase de ferro livre que está dentro da fase matriz. Pequena quantidade da fase rica em boro

($\text{Pr}_{1+\varepsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$) foi observada na liga A. Na liga B, no estado bruto de fusão, foram encontradas 4 fases: as três fases que foram observadas na liga A juntamente com a fase $\text{Pr}_{1+\delta}\text{Fe}_4\text{B}_4$. Foi observada na liga A uma grande quantidade da fase no contorno de grão e menor tamanho de grão comparado com a liga B. Ao realizar tratamento térmico (1000°C por 5 horas) e resfriamento lento, foi observado na liga A uma fase extra com forma irregular ou forma de agulha na região do contorno do grão. A análise desta fase extra apresentou a relação Pr:Fe de 1:2 e foi sugerida ser a fase PrFe_2 . Na liga B, a microestrutura não se alterou após o tratamento térmico, exceto pelo desaparecimento da fase Fe livre.

Faria et al (1994), estudaram as propriedades magnéticas e microestruturais dos ímãs permanentes de $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$, preparados pelo processo HD, tanto no estado sem tratamento térmico como com tratamento térmico de 1000°C por 24 horas. As análises realizadas indicaram a presença das fases $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}$ e $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ nos ímãs. Verificaram que a quantidade da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ diminuiu após o tratamento térmico. Observaram também, a presença da fase $\text{Pr}_{34}\text{Fe}_{62}\text{Cu}_4$ nos ímãs após tratamento térmico 1000 °C por 24 horas. Verificaram também que, as propriedades magnéticas foram superiores para os ímãs após tratamento térmico e atribuíram este aumento à melhora da isolação dos grãos da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e pela diminuição da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$.

Vasilyeva e Brecharya (1998), estudaram a relação entre as propriedades magnéticas dos ímãs $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ e a homogeneidade da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Verificaram que, nos ímãs tratados termicamente a 500°C e com resfriamento rápido o Nd é dissolvido na rede da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Isto é verificado pelas alterações na tetragonalidade da célula unitária (medidas por raios-X), microdureza e propriedades magnéticas. O aumento da coercividade dos ímãs tratados termicamente a 500°C foi atribuído à existência da zona Guinier-Preston, rica em Nd, dentro dos cristalitos de na estrutura da fase $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$.

2.4 - Controle e processamento na produção de ímãs permanentes de TR-Fe-B

Ramesh et al (1988), estudaram o efeito do tamanho e da distribuição do grão sobre a coercividade intrínseca e a curva de histerese dos ímãs à base de Nd-Fe-B. Eles mostraram que a coercividade intrínseca varia com o tamanho de grão, e, que é inversamente proporcional ao logaritmo do quadrado do tamanho médio de grão do ímã. O aumento da temperatura de sinterização provoca um aumento do tamanho médio de grão, diminuindo bastante a coercividade intrínseca do ímã. Verificaram também que, se a distribuição do tamanho de grão não for uniforme, aparecerão dobras ("kinks") na curva de desmagnetização (curva de histerese) no segundo quadrante, destes ímãs.

Ormerod (1989), relatou que o grau de alinhamento depende da forma e distribuição e dos tamanhos de partículas, pela magnitude do campo magnetizante e pela pressão de compactação. Assim os parâmetros críticos a serem controlados durante a etapa de moagem devem ser a distribuição e o tamanho de partículas que causam danos à estrutura e à oxidação.

McGuinness et al. (1989-B), produziram ímãs a partir da liga de $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, através da combinação de decrepitação por hidrogênio e moagem por jateamento de partículas, o que introduziu várias vantagens significantes quando comparada a rota de moagem convencional na produção de ímãs permanentes, onde: A decrepitação por hidrogênio elimina a etapa de britagem da liga, o qual pode ser extremamente duro, se tiver uma elevada adição de Ferro (Fe), desta forma promovendo um método barato e direto de produzir material em larga escala utilizando outra forma de moagem atrito ou jateamento de partículas. O material extremamente friável facilita para diminuição do tempo de moagem, em alguns casos atrito ou jateamento de partículas.

Endoh e Shindo (1994), produziram ímãs de NdFeB com $(\text{BH})_{\text{Max}}$ superior a 358KJ/m^3 , controlando a composição (pequena variação no tamanho do grão e aumento do volume da fase matriz) e teor de oxigênio. Melhorou o fator de quadratura

nestes ímãs com elevado produto de energia com uma pequena variação no tamanho de grão.

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

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

Scholz et al (1987), produziram ímãs de NdFeB utilizando o processo HD e moagem por jateamento de partículas (“jet milling”) variando a temperatura de sinterização. Os resultados da caracterização magnética dos ímãs, mostraram que as propriedades magnéticas melhoraram devido a este tipo de moagem.

Faria et al., (1991) e Faria et al (1993), produziram ímãs permanentes sinterizados utilizando o processo HD com as ligas $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$ e $\text{Pr}_{16,9}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$, variando-se o tempo de moagem e tratamento térmico. Verificaram que as propriedades magnéticas melhoram com o tempo moagem até um máximo e depois diminuem rapidamente. O tempo de moagem, necessário para atingir melhores propriedades magnéticas, foi menor para o ímã produzido com a liga

$\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$. Após tratamento térmico, a 1000 °C, houve uma melhora considerável nas propriedades magnéticas de todos os ímãs produzidos neste trabalho.

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

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

Takiishi (2001), Takiishi et al. (1999 e 2003), produziram ímãs permanentes sinterizados com pós obtidos pelo processo HD utilizando a liga $\text{Nd}_{14,5}\text{Dy}_{1,5}\text{Fe}_{76}\text{B}_7\text{Nb}_1$, nas formas de lingote (bruta de fusão) e lamelar ("flakes").

Estes ímãs foram produzidos utilizando a nova técnica de transferência de pós (Takiishi et al. (2002)). Suas propriedades magnéticas foram comparadas com as propriedades dos ímãs obtidos com a liga comercial $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ (NEOMAX) e também, com propriedades de ímãs comerciais. Nesse processo, o material HD foi transferido para o pote de moagem (ao ar) utilizando ciclohexano como meio de moagem. O material foi moído variando-se o tempo, de 06 a 60 horas. Após moagem, o moinho foi acoplado ao novo sistema de secagem e de transferência. O pó resultante foi então, seco e transferido em atmosfera de nitrogênio (N_2) para o molde de borracha. O pó foi alinhado em um campo magnético de 6 T (três pulsos), compactado isostaticamente a uma pressão de 200 MPa e sinterizados a 1050 °C por 1 hora. Os resultados mostraram que ímãs HD à base de NdFeB produzidos com esta nova técnica apresentaram propriedades similares aos produzidos com a técnica convencional, onde é necessário uma "glove-box" na transferência de pós após moagem. A grande vantagem desta nova técnica, foi o baixo custo apresentado na obtenção de ímãs HD sinterizados, em escala de laboratório, quando comparados com o processo convencional.

3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1- Obtenção de ímãs sinterizados de PrFeB

Para realização deste trabalho, foram produzidos ímãs sinterizados com pós obtidos pelo processo HD utilizando-se duas ligas comerciais fornecidas pela empresa REP (Rare Earth Products), bruta de fusão na forma de lingotes, nas composições $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ e $Pr_{17}Fe_{79}B_4$, variando os tempos de moagem de 9 a 36 horas com intervalos de 9 horas. Os ímãs foram caracterizados magnética e microestruturalmente. A Figura 3.1, mostra o fluxograma das etapas de processamento para obtenção dos ímãs sinterizados de PrFeB.

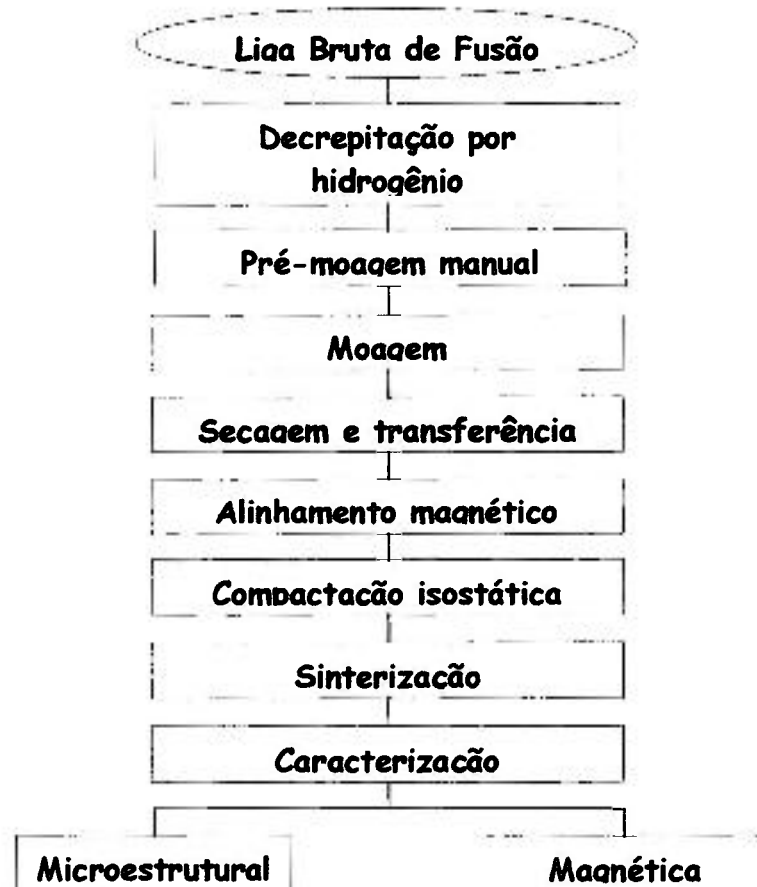


Figura 3.1 - Fluxograma das etapas de obtenção dos ímãs de PrFeB utilizando o processo HD.

3.2 – Processo HD

A partir da liga no estado bruto de fusão, na forma de lingote, esta foi submetida ao processo de decrepitação por hidrogênio (HD) para obtenção do material para moagem.

Inicialmente, foi necessário britar a liga em pedaços inferiores ao diâmetro do cadinho de reação (10 mm), antes da etapa de HD. A seguir, aproximadamente 15 gramas de liga, foi colocada no vaso de hidrogenação e submetida a um vácuo de aproximadamente 10^{-1} bar e, finalmente, hidrogênio foi adicionado ao sistema até a pressão de 1 bar. Na Figura 3.2 está mostrado o sistema utilizado nesta etapa de HD.

Após o início da reação, que ocorreu depois de um curto período de contato da liga com H_2 , observou-se uma queda da pressão no interior do vaso de hidrogenação seguido de aquecimento da retorta (reação exotérmica), de 25 até aproximadamente 150 °C.

Com a diminuição da pressão interna devido a reação, foi introduzido H_2 para manter a pressão inicial de 1 atm (tempo desta etapa foi de aproximadamente 30 min.).

As reações de hidrogenação das ligas de Pr-Fe-B estão mostradas nas equações 3.1 a 3.5. Foram consideradas, neste caso, que o praseodímio sendo similar ao neodímio no estado elementar (Harris et al (1987), Kown et al. (1992), as reações de absorção do hidrogênio, provavelmente, são as mesmas do sistema das ligas de Nd-Fe-B.

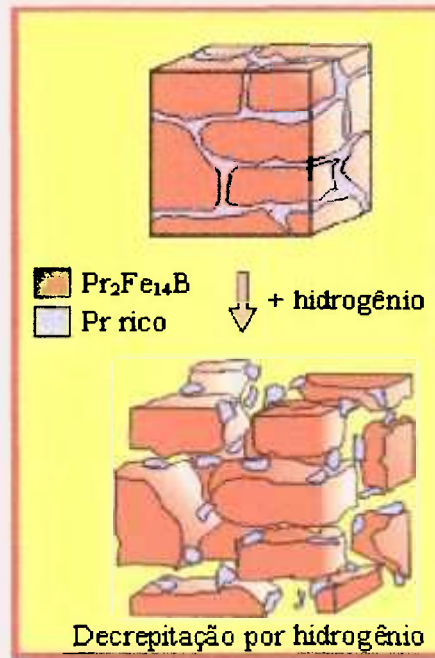
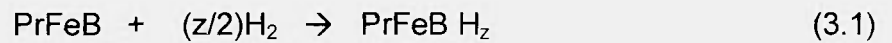
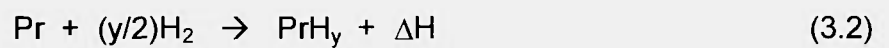


Figura 3.2 – Desenho esquemático da etapa de absorção do hidrogênio.



O processo de hidrogenação foi dividido em 2 etapas sendo:

a) Absorção do H_2 pela fase rica em Pr



b) Absorção do H_2 pela fase matriz

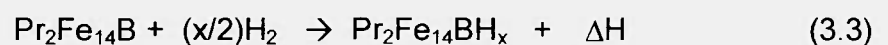




Figura 3.3 - Sistema utilizado para decrepitação por hidrogênio da liga magnética. (1) retorta; (2) bomba de vácuo e (3) Cilindro de hidrogênio.

3.3 – Secagem, transferência e prensagem isostática

Após moagem, o moinho, foi acoplado ao sistema de transferência do pó, apresentado na Figura 3.3 b. A Figura 3.4 está mostrando os componentes do sistema da nova técnica de transferência do pó. Este sistema permitiu eliminar a utilização da glove-box (Figura 3.5) durante a etapa de secagem e transferência, diminuindo assim o custo de produção destes ímãs.

Durante a etapa de secagem, para ocorrer total vaporização para liberação do ciclohexano do pote de moagem, foi necessário aproximadamente 1 hora de bombeamento em vácuo mecânico, conforme o sistema de secagem do pó apresentado na Figura 3.6.

Em seguida, adicionou-se nitrogênio (N_2) para proteção do pó neste sistema e, acoplou-se através de quatro parafusos o funil e o molde de borracha para

transferência e armazenamento do pó, conforme esta mostrando a Figura 3.7. O pó foi separado das esferas de moagem, por uma peneira de 100 mesh localizada no interior deste sistema, e, transferido para o molde de borracha, que foi recoberto por um invólucro flexível, de espessura fina, para maior proteção do pó durante sua transferência.

Após esta etapa, o pó resultante foi alinhado aplicando-se um campo magnético de 6 Tesla (T), com três pulsos, utilizando o magnetizador LDJ 450-20C, mostrado na Figura 3.8. Em seguida, o pó foi compactado isostaticamente a uma pressão de 200 MPa.

Após prensagem, o compacto a verde foi colocado em um cadinho de aço inox e introduzido em uma retorta de aço inox. A amostra foi sinterizada a 1060 °C por 1 hora em vácuo (10^{-5} mbar) e, em seguida, resfriada a uma taxa de $\sim 3,5$ °C/min. O sistema de sinterização é apresentado na Figura 3.9. Após a sinterização, as amostras foram preparadas, em formas cilíndricas com $\varnothing = 10$ mm e $L = 10$ mm, para caracterização magnética.

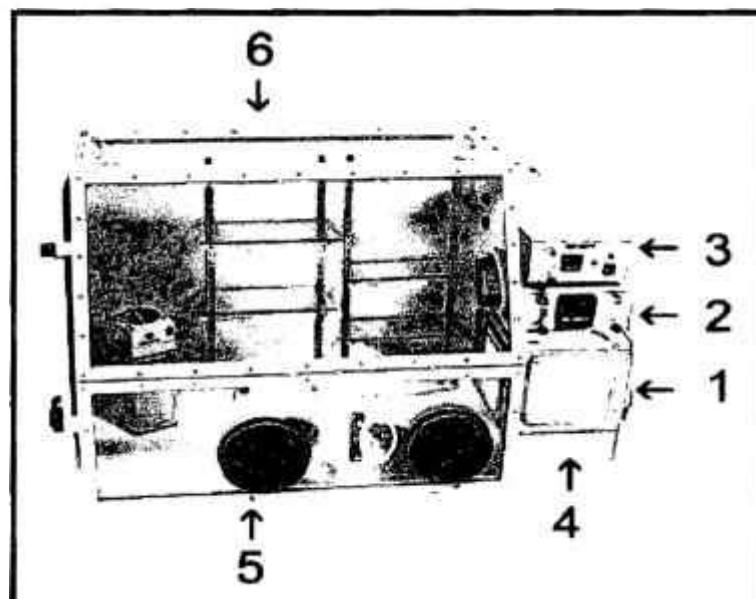


Figura 3.4– “Glove box”, utilizada para transferência do pó magnético na técnica convencional onde: (1) porta da antecâmara, (2) detector de O₂, (3) detector de umidade relativa do ar, (4) antecâmara, (5) luvas e (6) câmara de trabalho.

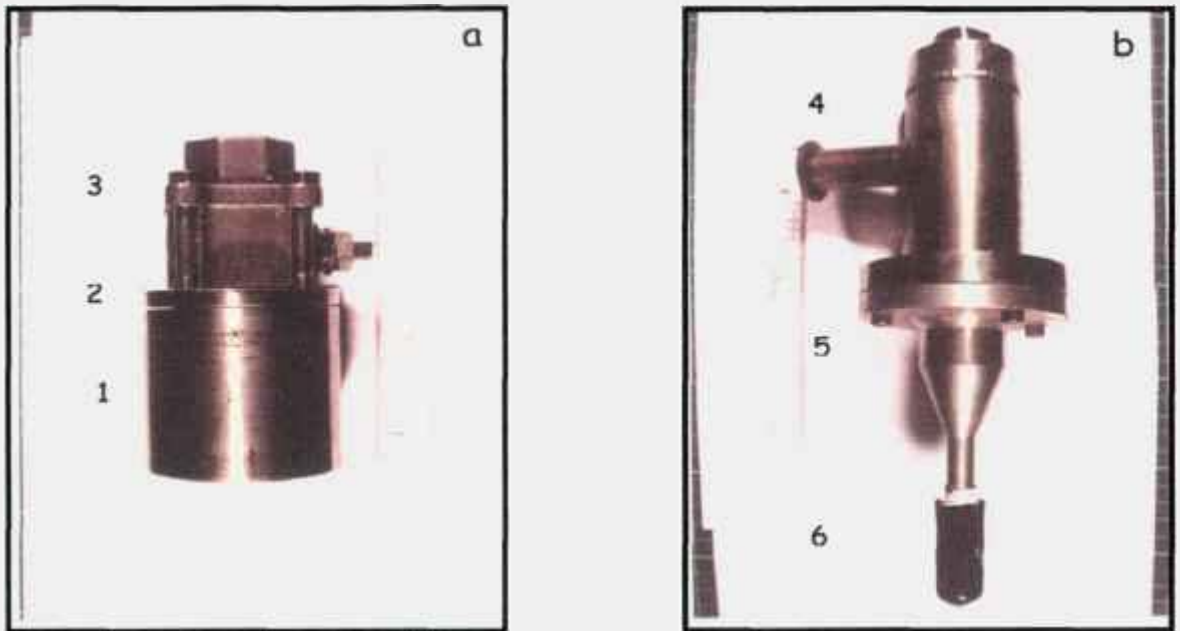


Figura 3.5 - Componentes do sistema da nova técnica de transferência de pós-reativos: a) (1) pote de moagem; (2) tampa do pote; (3) válvula esférica; b) (4) passagem de vácuo e gás; (5) funil e (6) molde de borracha.

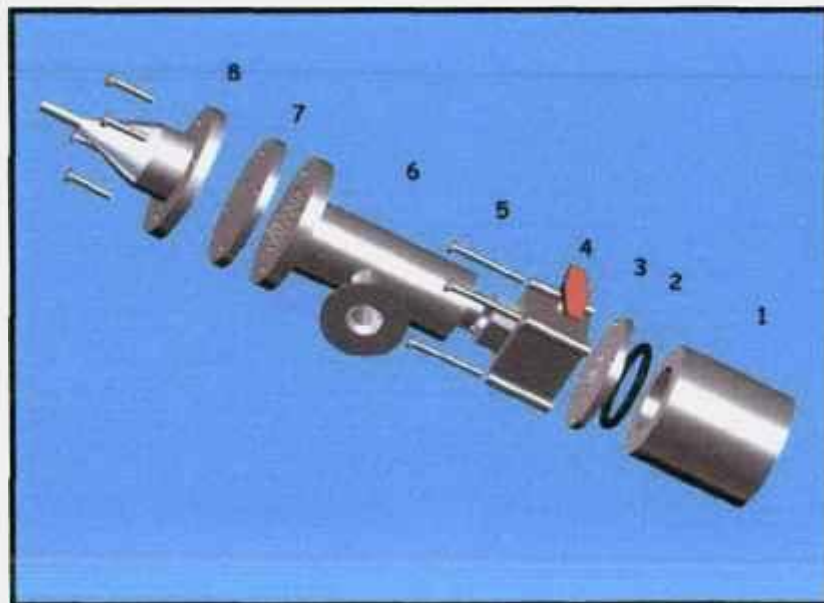


Figura 3.6 – Componentes de uma vista explodida do sistema de secagem e transferência de pós – reativos: (1) pote de moagem, (2) anel de vedação, (3) tampa do pote, (4) válvula, (5) parafusos de fixação, (6) suporte de passagem para vácuo e gás, (7) tampa para secagem e (8) funil.

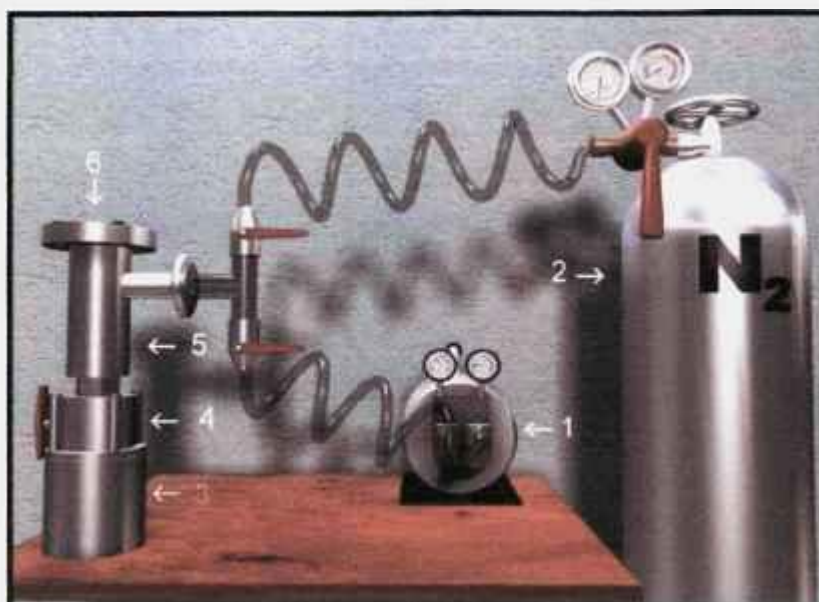


Figura 3.7 - Sistema de secagem do pó: (1) Bomba de vácuo; (2) cilindro de N_2 ; (3) pote de moagem; (4) válvula esférica; (5) dispositivo de transferência do pó; (6) tampa de vedação.

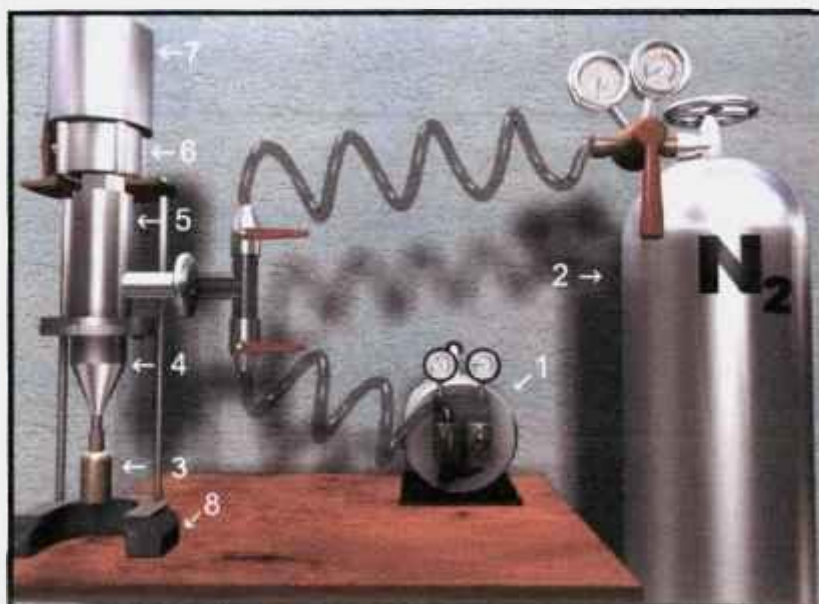


Figura 3.8 Sistema de transferência do pó: (1) bomba de vácuo; (2) cilindro de N_2 ; (3) molde de borracha; (4) funil; (5) dispositivo de transferência do pó; (6) válvula esférica; (7) pote para moagem; (8) base de fixação.

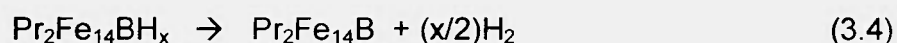


Figura 3.9 - Magnetizador utilizado para orientação das partículas (etapa anterior à prensagem isostática) e para saturação das amostras após sinterização, modelo LDJ 450-20C.

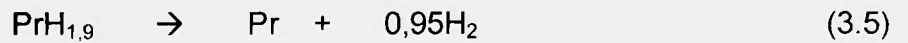
3.4 – Sinterização

Durante esta etapa, observou-se que a dessorção do H_2 ocorreu em 2 etapas, sendo: a primeira etapa da fase matriz, na faixa de temperatura entre 100 e 300°C, e a segunda, da fase rica em Pr, entre 300 e 700°C. Estas etapas estão representadas pelas equações 10 e 11, descritas por Harris et al (1987) e McGuinness et al (1989) para o neodímio.

A dessorção total da fase matriz ocorre na faixa de temperatura entre 100 e 300°C.



A dessorção total do H_2 da fase rica em Pr ocorre no intervalo de temperatura entre 300 e 700°C.



Após dessorção total, o material foi aquecido até atingir a temperatura de sinterização com uma taxa de aquecimento do forno de ~ 20 °C por minuto.

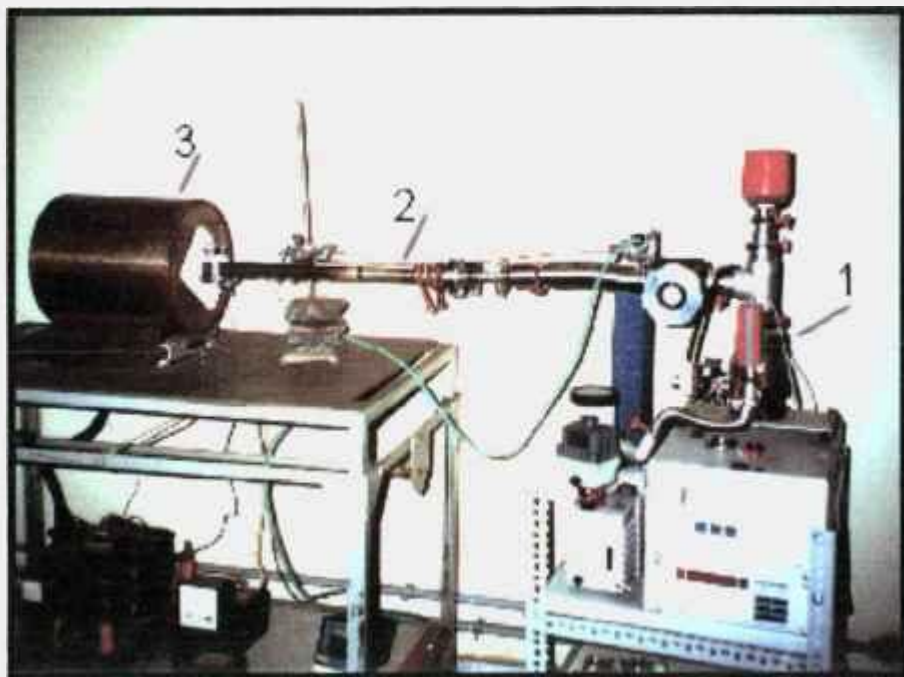


Figura 3.10 - Sistema de sinterização: (1) Bomba mecânica e bomba turbo molecular; (2) retorta; (3) forno para sinterização.

3.5- Caracterização dos ímãs de PrFeB

A caracterização microestrutural dos ímãs sinterizados de PrFeB via processo HD foi realizada utilizando as técnicas convencionais de metalografia (embutimento, lixamento e polimento), microscopia óptica (Microscópio Zeiss-Leica 440i) e microscopia eletrônica de varredura (Philips XL 30), que acoplada a um espectrômetro por dispersão de energia (EDS) determinou a composição química das fases existentes nos ímãs.

A distribuição do tamanho de grão dos ímãs sinterizados foi realizada utilizando-se, um microscópio óptico Olympus modelo PME3, acoplado a um analisador de imagens Bueller Omnimet Enterprise, e a densidade hidrostática foi obtida pelo método de Arquimedes, fornecido pela seguinte equação (3.6):

$$\rho_h = \left\{ \left[\frac{m_s}{m_h - m_i} \right] \times \rho_{\text{meio}} \right\} \quad (3.6)$$

Onde:

- ρ_h é a densidade hidrostática da amostra,
- m_s é a massa seca,
- m_h é a massa úmida,
- m_i é a massa imersa e
- ρ_{meio} é a densidade do meio.

Para a caracterização magnética, foi aplicado um campo magnético de 6 T para saturação das amostras (três pulsos), utilizando o magnetizador LDJ 450-20C. Posteriormente, foram determinadas as curvas de desmagnetização dos ímãs no segundo quadrante, utilizando o permeâmetro LDJ BH 5000, mostrado na Figura 3.10.

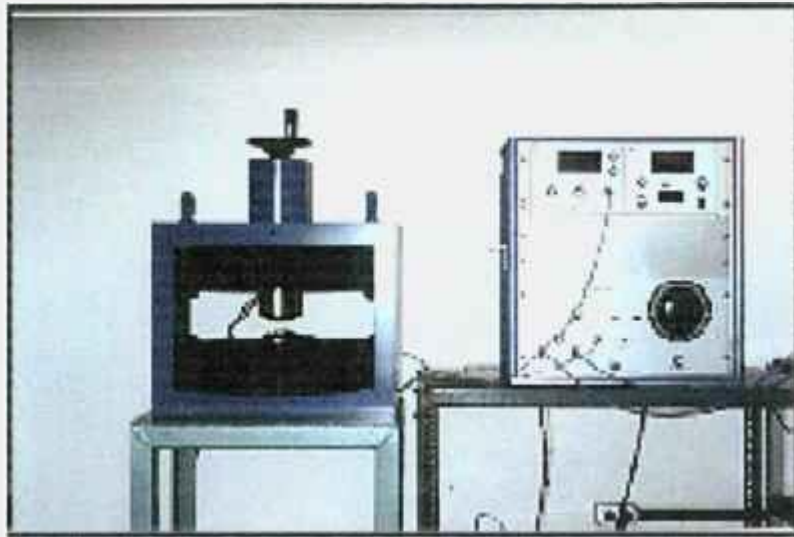


Figura 3.11 - Permeâmetro utilizado para caracterização magnética dos ímãs, modelo LDJ BH-5000.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Caracterização das ligas magnéticas

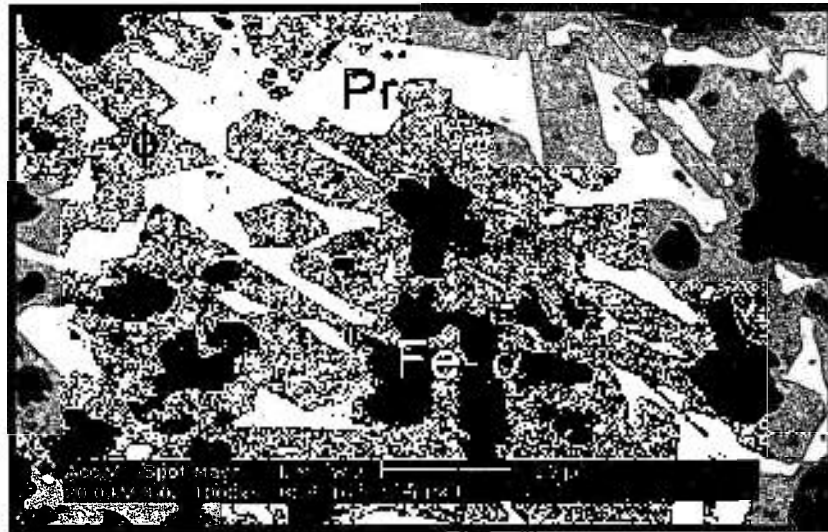
As ligas magnéticas estudadas neste trabalho, $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ e $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, foram fornecidas pela empresa REP (Rare Earth Products). A composição química, enviada pelo fornecedor, está mostrada na Tabela VII.

Tabela VII - Composição química das ligas magnéticas $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ e $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ fornecidas pela REP (Rare Earth Products).

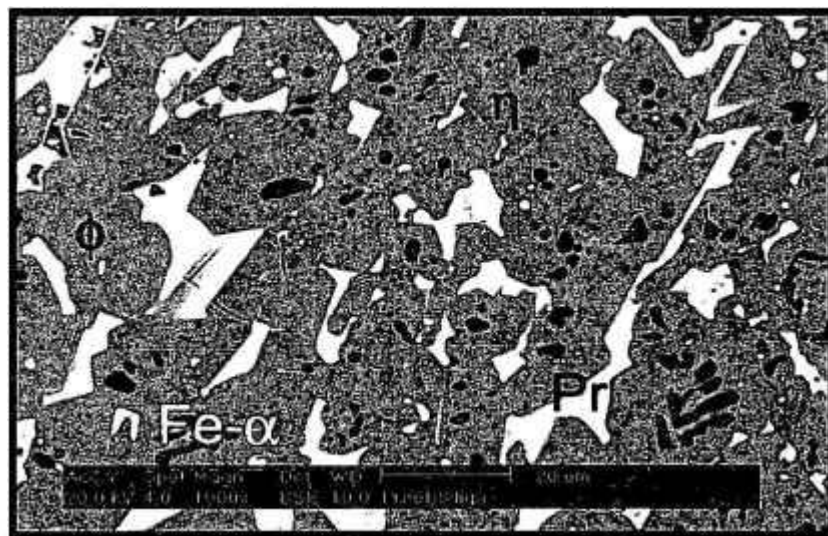
Composição nominal	Composição analisada (At.%)	Composição Química (%peso)		
		Pr	Fe	B
$\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$	$\text{Pr}_{16,9}\text{Fe}_{79,1}\text{B}_4$	34,80	64,57	0,63
$\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$	$\text{Pr}_{15,67}\text{Fe}_{76,38}\text{B}_{7,95}$	34,19	64,51	1,30

Na Figura 4.1 (a e b) estão mostradas as micrografias obtidas por MEV das ligas magnéticas $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ e $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, respectivamente, e, estão identificadas as fases presentes. Na liga magnética $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$, Fig. 4.1 a, verificou-se a presença de três fases sendo: a fase matriz $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ϕ), de coloração cinza claro, a fase rica em Pr, de coloração clara, localizada no contorno da fase matriz e a fase $\text{Fe-}\alpha$, rica em ferro (escura), que está dentro da fase matriz. Sagawa et al, (1984-B); Tokunoga et al (1986); Kown et al (1992); Mycock et al (1993); Marcondes e Faria (1999) e Corfield et al (2000) também verificaram que a fase $\text{Fe-}\alpha$ encontra-se dentro da fase matriz.

Na liga magnética $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, Fig. 4.1 b, foram identificadas as mesmas fases presentes na liga $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$, mas, apresentou uma outra fase, rica em boro, $\text{Pr}_{1+i}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (η), que apresentou coloração cinza escuro. Esta fase foi identificada também por Fidler (1985), Paik et al (1989) e Faria et al (1994).



a)



b)

Figura 4.1. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, obtidas por elétrons retro-espalhados das ligas brutas de fusão: a) Pr₁₇Fe₇₉B₄ e b) Pr₁₆Fe₇₆B₈, com aumento de 1000x.

Verifica-se também que na liga Pr₁₆Fe₇₆B₈, bruta de fusão, há melhor refinamento na microestrutura, ou seja, as fases, rica em Pr e Fe livre estão em tamanhos inferiores aos da liga Pr₁₇Fe₇₉B₄ e como visto anteriormente, poderá influenciar as etapas posteriores, na preparação dos ímãs. Observou-se também que, a fase Pr₂Fe₁₇, fase de Laves, não está presente na liga Pr₁₇Fe₇₉B₄,

provavelmente, devido ao resfriamento rápido utilizado no processo de fabricação da liga, evitando desta forma a formação desta fase.

A composição química, obtida por EDS, das fases presentes nas ligas estudadas estão apresentadas na Tabela VIII. A fase matriz, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ϕ) fase magneticamente dura, foi determinada através da relação Fe:Pr, visto que, na análise realizada por EDS o elemento B não é identificado por esta técnica. Para determinar especificamente este elemento deveria ser utilizada a análise por espectrometria de comprimento de onda de raios-X (WDS), que neste trabalho não pode ser utilizada por problemas técnicos operacionais. Faria et al. (2001) também identificaram estas fases com este procedimento.

As presenças da fase rica em boro, $\text{Pr}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (η), e Fe- α alteram as propriedades magnéticas dos ímãs permanentes. As fases, matriz e rica em Pr são determinantes na qualidade dos ímãs do tipo TR-MT, encontradas nas duas ligas estudadas.

Tabela VIII – Composição química das fases, determinada por análise de EDS (MEV) desconsiderando o teor do Boro, nas ligas $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ e $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, bruta de fusão.

Liga	Fases	Composição Química (%At)		Razão (Pr : Fe)
		Pr	Fe	
$\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ϕ)	13,9±0,3	86,1±1,7	2 : 13
	Rica Pr	94,4±1,8	5,6±0,1	8 : 1
	Fe- α	1,2±0,03	98,8±2,0	1 : 9
$\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ϕ)	13,4±0,3	86,6±1,7	2 : 13
	$\text{Pr}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (η)	24,9±0,5	75,1±1,5	1 : 3
	Rica Pr	83,3±1,6	12,5±0,3	7 : 1
	Fe- α	1,1±0,03	98,9±2,0	1 : 9

4.2 – Obtenção do pó pelo processo HD

A partir da liga no estado bruto de fusão, na forma de lingote, esta foi submetida ao processo de decrepitação por hidrogênio (HD) para obtenção do material para moagem.

Na Figura 4.2 a e b, estão mostradas a liga no estado bruto de fusão, na forma de lingote e o produto resultante do processo HD, respectivamente. O produto HD apresentou-se em pedaços quebradiços (friáveis), facilitando a etapa de moagem, necessário para obtenção do tamanho de partícula desejado. As reações de hidrogenação das ligas de Pr-Fe-B estão mostradas nas equações 3.1 a 3.3, conforme já descrito no capítulo 3.

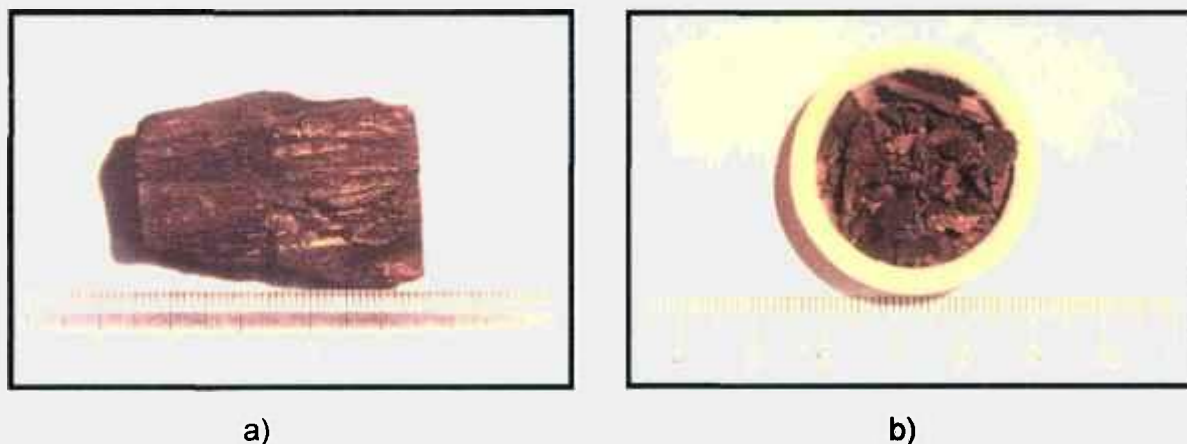


Figura 4.2 – Fotos da liga de PrFeB onde: a) na forma de lingote, bruta de fusão e b) material após decrepitação por hidrogênio.

4.3 - Propriedades magnéticas dos ímãs sinterizados

Na Figura 4.3 está mostrada a variação da coercividade intrínseca ($\mu_{0i}H_C$) em função da variação do tempo de moagem, de 9 a 36 horas, dos ímãs HD sinterizados, obtidos para as composições $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ e $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$.

O comportamento das curvas, da variação da coercividade intrínseca com o tempo de moagem, foram semelhantes para os ímãs permanentes HD sinterizados para as duas composições estudadas. A coercividade aumentou com o tempo de moagem até atingir um máximo e depois, decresceu rapidamente. Os melhores resultados da coercividade foram obtidos com o tempo de 27 horas de moagem, para os ímãs produzidos com as ligas $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ e 18 horas para os ímãs da liga $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, foram de 1,16 T e 1,50 T, respectivamente. A diminuição da coercividade intrínseca com o aumento do tempo de moagem, pode ser atribuído ao menor tamanho de partículas do pó que irá facilitar sua oxidação e também à introdução de defeitos na rede cristalina. Este comportamento foi observado por Omerod (1985); Christodoulou et al., (1987); Ramesh et al., (1988); McGuinness (1989) e Faria et al., (1991-A).

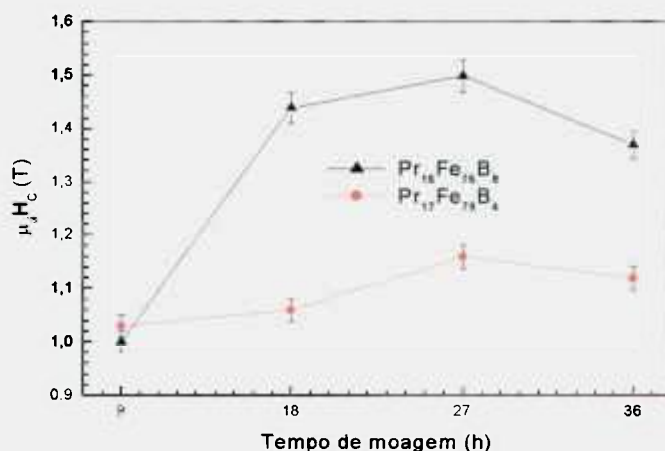


Figura 4.3 - Coercividade intrínseca ($\mu_{0i}H_C$) versus tempo de moagem dos ímãs HD sinterizados obtidos com as ligas de $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ e $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$.

O efeito do tempo de moagem sobre a remanência (B_r) e produto de energia máximo ($BH_{m\acute{a}x}$) dos ímãs permanentes HD sinterizados de $Pr_{17}Fe_{79}B_4$ e $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ estão apresentados nas Figuras 4.4 e 4.5, respectivamente. Notou-se o mesmo comportamento, da remanência e no produto de energia máximo. Para os ímãs sinterizados com a liga $Pr_{17}Fe_{79}B_4$ os melhores resultados foram obtidos com o tempo de moagem de 27 horas, enquanto que, para os ímãs obtidos com a liga $Pr_{16}Fe_{76}B_8$, com 18 horas de moagem.

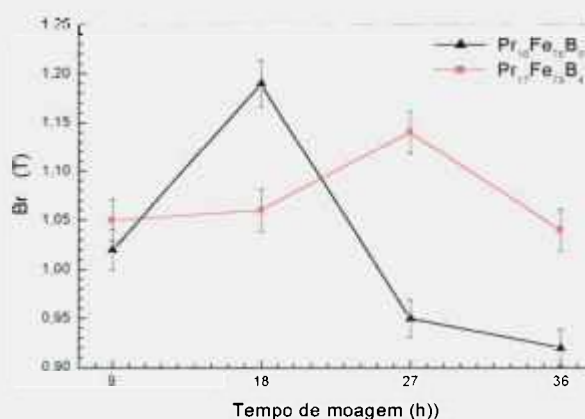


Figura 4.4. Remanência (B_r) versus tempo de moagem dos ímãs sinterizados de $Pr_{17}Fe_{79}B_4$ e $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ obtidos pelo processo HD.

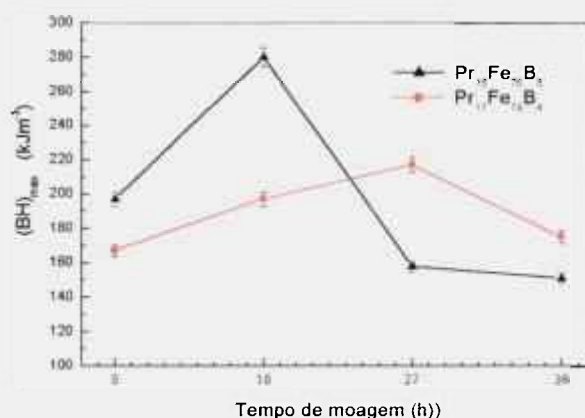


Figura 4.5- Produto de energia máximo $(BH)_{m\acute{a}x}$ versus tempo de moagem para os ímãs de $Pr_{17}Fe_{79}B_4$ e $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ produzidos pelo processo HD

Em 27 e 18 horas de moagem foram encontrados os melhores resultados da remanência e produto de energia máximo que foram de 1,14 e 1,19 Tesla (T) e de 217 e 280 KJm^{-3} nos ímãs de $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ e $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, respectivamente. Foi observado que com o aumento do tempo de moagem, após aqueles periodos estas propriedades, sofreram um decréscimo substancial.

Nas Figuras 4.6 e 4.7 pode-se observar o efeito do tempo de moagem sobre a coercividade indutiva ($\mu_0 H_C$) e o fator de quadratura (FQ), respectivamente, nos ímãs HD sinterizados de $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ e $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$.

Os melhores resultados destas propriedades foram obtidos com o tempo de 27 e 18 horas de moagem, para os ímãs de $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ e $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, respectivamente.

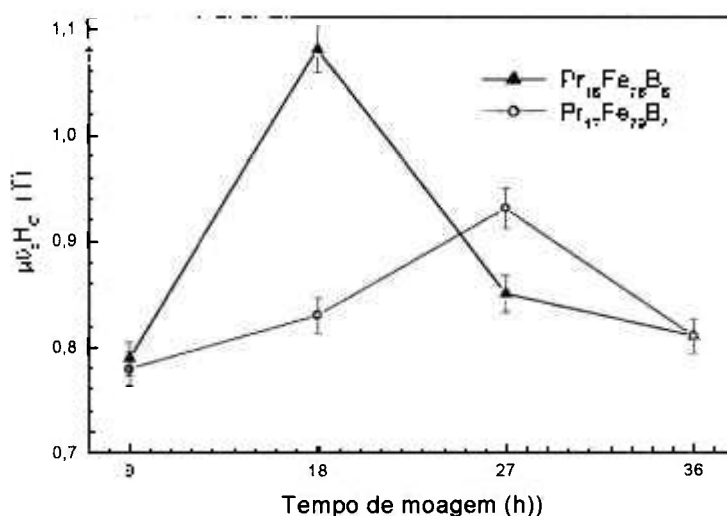


Figura 4.6 - Coercividade indutiva ($\mu_0 H_C$) versus tempo de moagem para os ímãs HD sinterizados obtidos com as ligas de $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ e $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$.

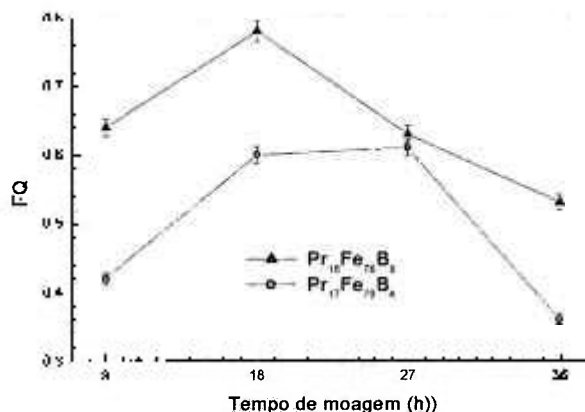


Figura 4.7 - Fator de quadratura versus tempo de moagem dos ímãs HD sinterizados obtidos com as ligas de Pr₁₇Fe₇₉B₄ e Pr₁₆Fe₇₆B₈.

Para a propriedade $\mu_{0b}H_C$, o resultado mais expressivo obtido para os ímãs de Pr₁₇Fe₇₉B₄ foi de 0,93 T enquanto que, para os de Pr₁₆Fe₇₆B₈ foi de 1,08 T. O valor máximo para o FQ obtido para os ímãs de Pr₁₇Fe₇₉B₄ foi de 0,61 e, para os de Pr₁₆Fe₇₆B₈ de 0,78.

Na Figura 4.8 está apresentada a variação da densidade hidrostática em função do tempo de moagem para os ímãs HD sinterizados de Pr₁₇Fe₇₉B₄ e Pr₁₆Fe₇₆B₈.

Os melhores valores das densidades encontradas nos ímãs obtidos a partir da liga Pr₁₇Fe₇₉B₄ foi com 36 horas de moagem e para os de Pr₁₆Fe₇₆B₈, com 27 horas de moagem, é igualmente de 7,37 g.cm⁻³, nas duas ligas. Sendo que para os ímãs de Pr₁₇Fe₇₉B₄, houve uma maior densificação para um tempo de moagem mais elevado, visto que o seu valor máximo de densidade foi obtido em 36 horas de moagem. Este comportamento pode ser explicado pelo fato da matéria prima inicial apresentar uma microestrutura com tamanhos de grão superiores para esta composição, necessitando maior tempo de moagem para obter melhor compactação e distribuição granulométrica e, desta forma, melhor densidade. Para os ímãs de

$\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ houve um aumento da densidade até 27 horas de moagem, sofrendo uma leve diminuição em 36 horas de moagem. Para esta composição o efeito da oxidação e introdução de defeitos, provavelmente, tem início após 27 de moagem (influência também da microestrutura da liga magnética).

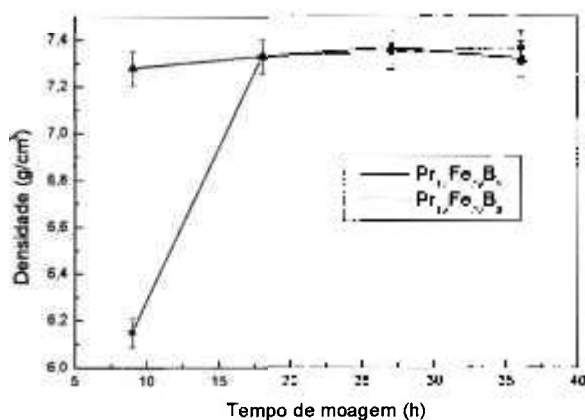


Figura 4.8 - Densidade dos ímãs HD sinterizados de $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ e $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ versus tempo de moagem.

A relação da densidade encontrada neste trabalho, nos ímãs permanentes HD sinterizados de $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ e $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, está bem próxima do valor da densidade teórica que é aproximadamente $7,50 \text{ g.cm}^{-3}$, conforme descrito anteriormente por Jungua et al., (1987). Ficou em torno de aproximadamente 98% que é um bom parâmetro para justificar também o processamento destes ímãs pela nova técnica apresentada neste trabalho.

Nas Tabelas IX e X estão apresentados os resultados das propriedades magnéticas dos ímãs permanentes HD sinterizados produzidos com as ligas de $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ e $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, respectivamente, obtidas pelas curvas de desmagnetização no segundo quadrante.

Tabela IX - Propriedades magnéticas dos ímãs HD sinterizados produzidos com a liga $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$, preparados pela nova técnica de transferência (erro: $\pm 2\%$).

Tempo de moagem(h)	B_r (T)	$\mu_{0i}H_c$ (T)	$\mu_{0b}H_c$ (T)	$(BH)_{\text{máx}}$ (KJ/m^3)	$\text{FQ} = H_k / iH_c$	ρ (g/cm^3)
9	1,05	1,03	0,78	167	0,42	6,15
18	1,06	1,06	0,83	197	0,60	7,33
27	1,14	1,16	0,93	217	0,61	7,35
36	1,04	1,12	0,81	175	0,36	7,37

Tabela X. Propriedades magnéticas dos ímãs HD sinterizados produzidos com a liga $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, preparados pela nova técnica de transferência (erro: $\pm 2\%$).

Tempo de moagem(h)	B_r (T)	$\mu_{0i}H_c$ (T)	$\mu_{0b}H_c$ (T)	$(BH)_{\text{máx}}$ (KJ/m^3)	$\text{FQ} = H_k / iH_c$	ρ (g/cm^3)
9	1.02	1.00	0.79	197	0.64	7,28
18	1.19	1.44	1.08	280	0.78	7,33
27	0.95	1.50	0.85	158	0.63	7,37
36	0.92	1.37	0.81	151	0.53	7,32

As curvas de desmagnetização obtidas para todos os ímãs HD sinterizados, variando o tempo de moagem, estão mostrados nas Figuras 4.9 e 4.10. As propriedades magnéticas, remanência (B_r), coercividade intrínseca ($\mu_{0i}H_c$), coercividade indutiva ($\mu_{0b}H_c$), produto de energia máximo ($(BH)_{\text{máx}}$) e o fator de quadratura (FQ) foram determinadas a partir destas curvas.

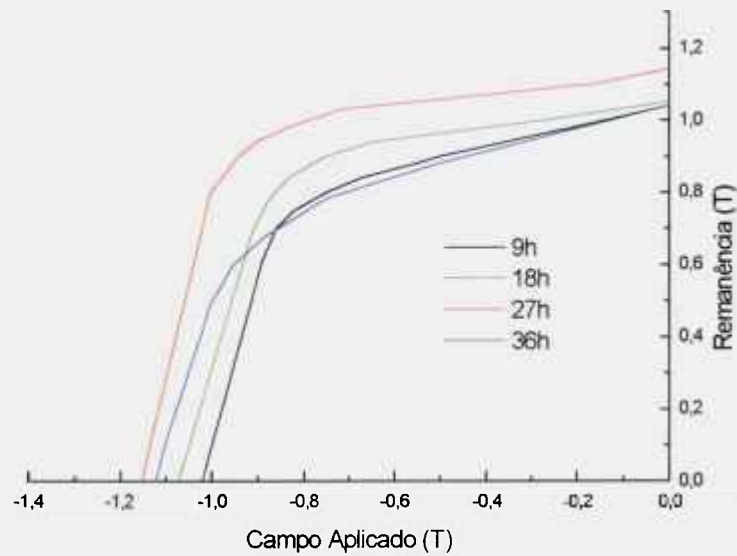


Figura 4.9 - Curvas de desmagnetização dos ímãs permanentes HD sinterizados obtidos com a liga $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$.

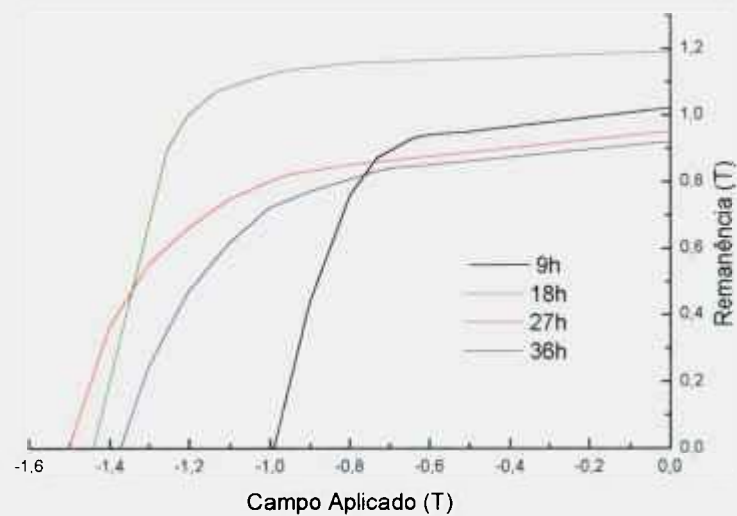


Figura 4.10 - Curvas de desmagnetização, dos ímãs permanentes HD sinterizados com a liga $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$.

4.4 – Estudo das propriedades microestruturais

Os ímãs permanentes HD sinterizados obtidos com as ligas $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ e $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, variando o tempo de moagem, foram analisadas por MEV e EDS para identificação das fases presentes. Nas Figuras 4.11, a 4.18, estão apresentadas as micrografias, dos ímãs HD sinterizados com a liga $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ e $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$.

As fases presentes estão identificadas nas micrografias apresentadas. Nos ímãs obtidos com a liga $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ foram identificadas as seguintes fases: a fase matriz (ϕ), magneticamente dura ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), a fase rica em Pr, localizada na região de contorno do grão da fase matriz, a fase magneticamente mole $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$, que determina a magnetização reversa e o limite da coercividade intrínseca dos ímãs sinterizados, sendo que esta fase aparece dentro da fase matriz. De acordo com Paik et al (1989), Faria et al (1994) e Marcondes e Faria (1999), esta fase só aparece em composições com quantidades de boro inferiores a 5%. A baixa concentração de boro promove a formação desta fase inibindo o crescimento dos grãos da fase matriz e por último, a fase PrFe_2 que é a fase de Laves, que aparece na região de contorno de grão da fase matriz, dentro da fase rica em Pr.

Para os ímãs HD sinterizados com a liga $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ foram identificadas três fases, sendo: a fase matriz ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) (ϕ), a fase rica em Pr localizada no contorno de grão da fase matriz e, a fase rica em boro ($\text{Pr}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$) (η). Esta fase boreto é identificada em ligas magnéticas com quantidades superiores a 5% at. de boro e é prejudicial às propriedades magnéticas e está localizada dentro da fase matriz.

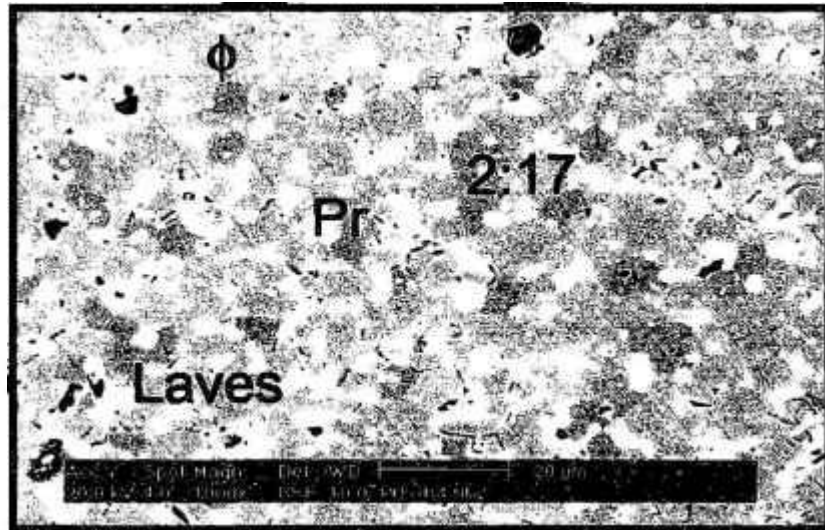


Figura 4.11 - Micrografia do ímã de $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ com 9 horas de moagem, (1000x).



Figura 4.12 – Micrografia do ímã de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ com 9 horas de moagem, (1000x).

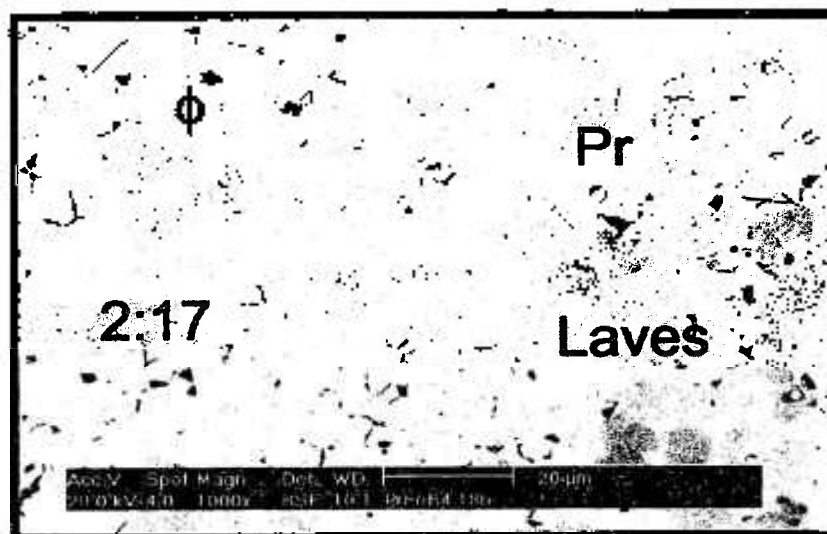


Figura 4.13 – Micrografia do ímã de $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ com 18 horas de moagem, (1000x).

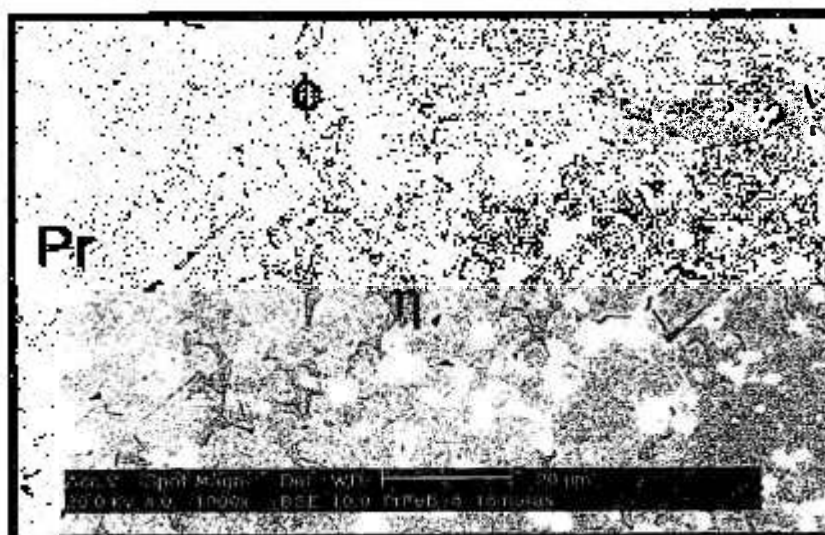


Figura 4.14 – Micrografia do ímã de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ com 18 horas de moagem, (1000x).

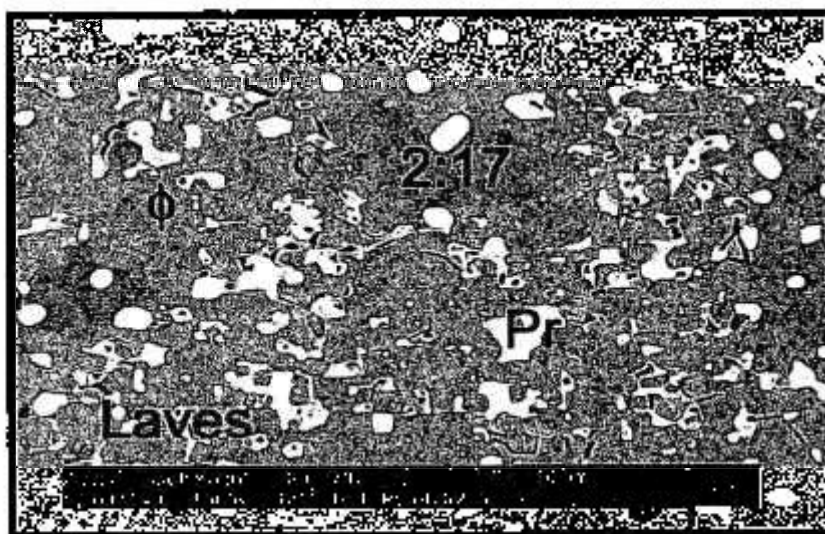


Figura 4.15 – Micrografia do ímã de $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ com 27 horas de moagem, (1000x).

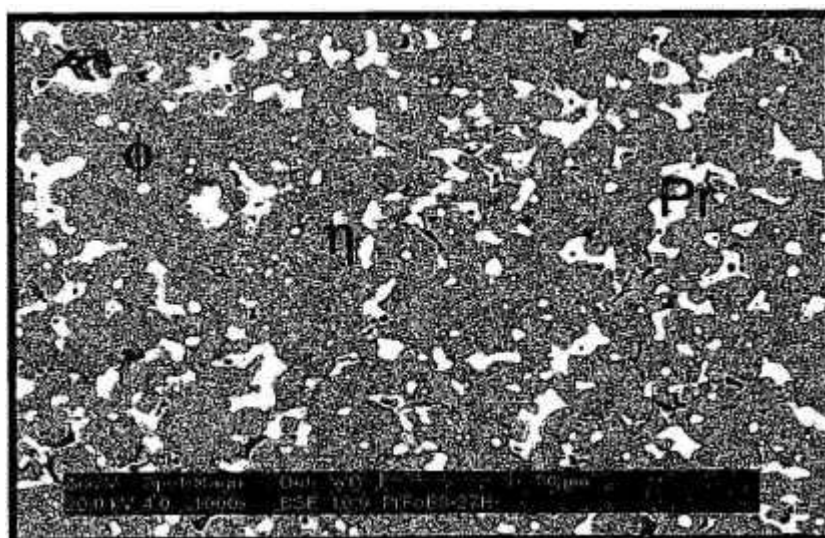


Figura 4.16 – Micrografia do ímã de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ com 27 horas de moagem, (1000x).

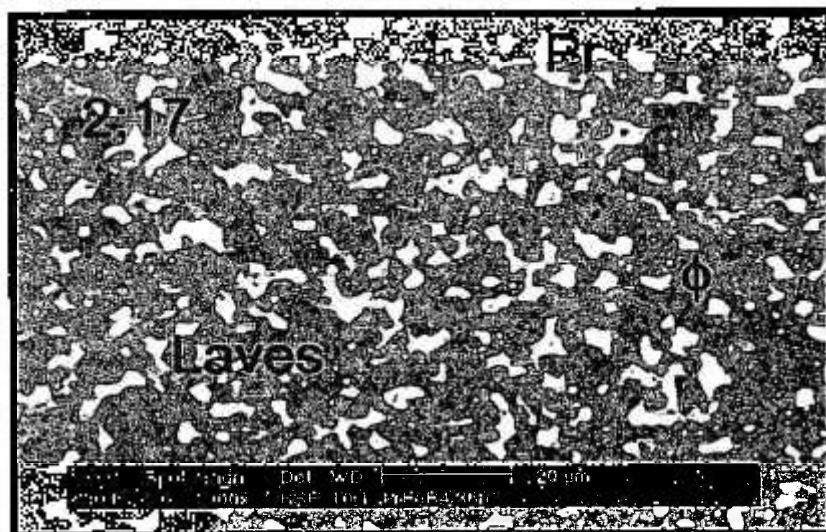


Figura 4.17 – Micrografia do ímã de $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ com 36 horas de moagem, (1000x).

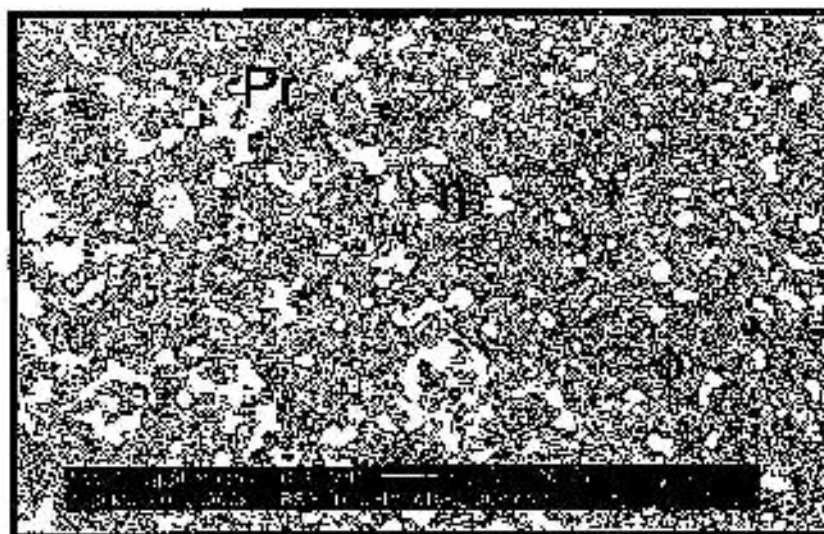


Figura 4.18 – Micrografia do ímã de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ com 36 horas de moagem, (1000x).

Foi possível verificar também que, com o aumento do tempo de moagem, há uma melhor distribuição da fase rica em Pr para as duas composições, indicando que houve um bom controle das etapas de processamento como, moagem, transferência e sinterização, conforme descrito por Takiishi (2001).

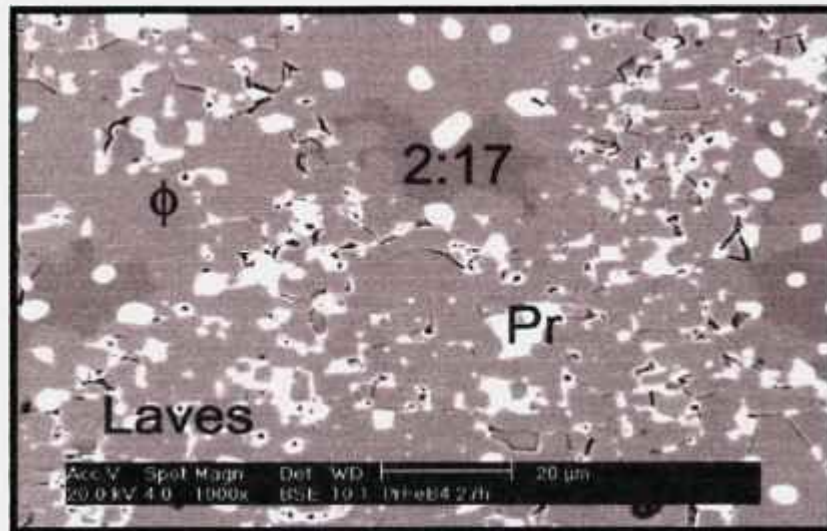


Figura 4.19 – Micrografia do ímã de $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ com 27 horas de moagem, (1000x).

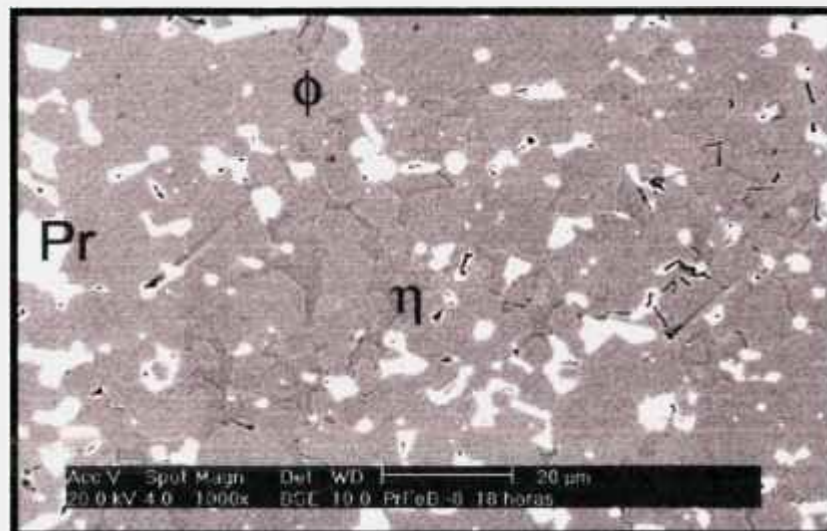


Figura 4.20 – Micrografia do ímã de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ com 18 horas de moagem, (1000x).

Nas Tabelas XI e XII estão apresentadas as composições químicas das fases presentes, determinadas por EDS, nos ímãs HD sinterizados obtidos com as ligas de $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ e $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$. O elemento B não foi analisado e as fases presentes foram identificadas, através da relação Fe:Pr, conforme Faria et al (2002).

Tabela XI. Composição química das fases determinadas por EDS, dos ímãs obtidos a partir da liga $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$, variando-se o tempo de moagem.

Tempo de Moagem (horas)	Fases	Composição Química (At%)		Razão (Pr : Fe)
		Pr	Fe	
9	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ϕ)	13,4±0,3	86,6±1,7	2 : 13
	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$	11,6±0,2	88,4±1,8	2 : 15
	Rica em Pr	89,8±1,8	10,2±0,2	9 : 1
	Laves	32,1±0,6	67,9±1,3	1 : 2
18	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ϕ)	13,3±0,3	86,7±1,7	2 : 13
	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$	11,5±0,2	88,5±1,8	2 : 15
	Rica em Pr	89,0±1,8	11,0±0,2	9 : 1
	Laves	23,4±0,5	76,6±1,5	1 : 2
27	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ϕ)	13,3±0,3	86,7±1,7	2 : 13
	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$	11,5±0,2	88,5±1,8	2 : 15
	Rica em Pr	89,7±1,8	10,3±0,2	9 : 1
	Laves	22,1±0,5	77,9±1,5	1 : 2
36	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ϕ)	13,3±0,3	86,7±1,7	2 : 13
	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$	11,6±0,2	88,4±1,8	2 : 15
	Rica em Pr	89,9±1,8	10,1±0,2	9 : 1
	Laves	22,3±0,5	77,7±1,5	1 : 2

Tabela XII. Composição química das fases determinadas por EDX, dos ímãs obtidos a partir da liga $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, variando-se o tempo de moagem.

Tempo de Moagem (h)	Fases	Composição Química (At%)		Razão (Pr : Fe)
		Pr	Fe	
9	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ϕ)	14,4±0,3	85,6±1,7	2 : 13
	$\text{Pr}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (η)	24,6±0,5	75,4±1,5	1 : 3
	Rica em Pr	88,1±1,7	11,9±0,2	7 : 1
18	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ϕ)	14,2±0,3	85,8±1,7	2 : 13
	$\text{Pr}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (η)	26,0±0,5	74,0±1,5	1 : 3
	Rica em Pr	87,8±1,7	12,2±0,3	7 : 1
27	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ϕ)	14,7±0,3	85,3±1,7	2 : 13
	$\text{Pr}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (η)	24,7±0,5	75,3±1,5	1 : 3
	Rica em Pr	88,0±1,7	12,0±0,2	7 : 1
36	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ϕ)	14,3±0,3	85,1±1,7	2 : 13
	$\text{Pr}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (η)	23,6±0,5	76,4±1,5	1 : 3
	Rica em Pr	85,4±1,6	14,6±0,4	6 : 1

Na Figura 4.21 (a até h) estão mostradas as micrografias dos ímãs HD sinterizados, onde (a), (c), (e) e (g) são as dos ímãs obtidos com a liga $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ e (b), (d), (f) e (h) são as dos ímãs de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, com 9, 18, 27 e 36 horas de moagem, respectivamente, com ataque de NITAL 3%.

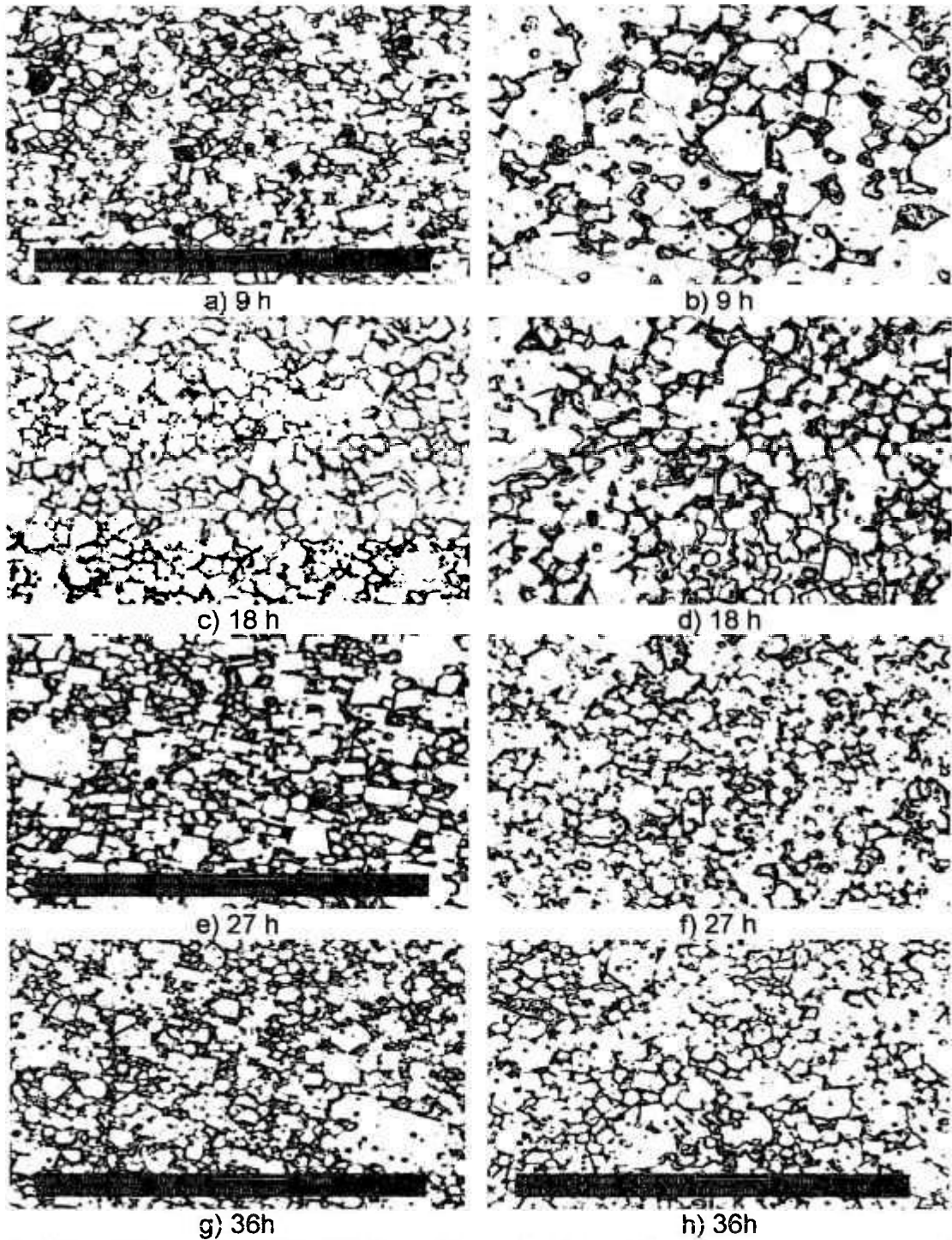


Figura 4.21 - As micrografias (a), (c), (e) e (g) estão representando as microestruturas dos ímãs obtidos com a liga $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ e as (b), (d), (f) e (h) estão representando as dos ímãs de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, com 9, 18, 27 e 36 horas de moagem, respectivamente, com ataque de NITAL 3%, (1000x).

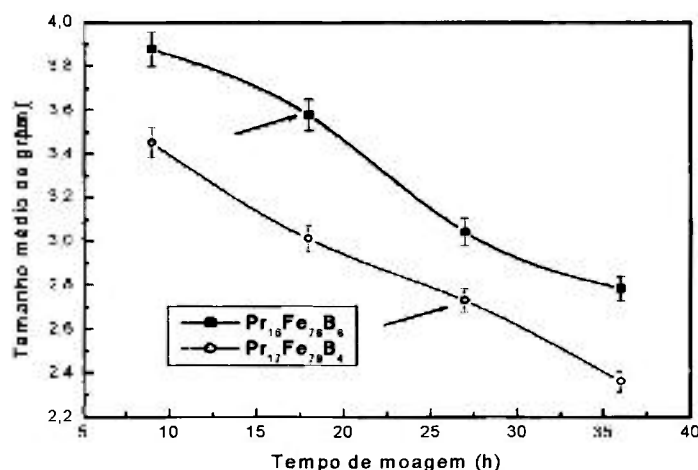


Figura 4.22 – Gráfico do tamanho médio de grão em função do tempo de moagem dos ímãs sinterizados HD de Pr₁₇Fe₇₉B₄ e Pr₁₆Fe₇₆B₈.

Pode-se observar que o tamanho de grão após a sinterização diminui com o aumento do tempo de moagem, o que possibilitou obter melhores propriedades magnéticas em tempos de moagem inferiores, o que corrobora com as pesquisas realizadas a respeito das propriedades magnéticas destes ímãs HD sinterizados obtidos com as ligas de Pr₁₇Fe₇₉B₄ e Pr₁₆Fe₇₆B₈ utilizando a nova técnica de transferência de pós altamente reativos em escala laboratorial, descrita por Takiishi et al. (2002).

Faria et al. (1991), verificou que, longos tempos de moagem acarretaram em uma perda nas propriedades magnéticas dos ímãs, provavelmente devido à oxidação dos pós. McGuinness et al. (1989), também verificaram que os baixos valores obtidos nas propriedades magnéticas se deu para em pós finos obtidos em longos tempos de moagem prolongados.

Ormerod (1985) descreveu que altos tempos de moagem causam a inclusão de defeitos na superfície das partículas e estrutura cristalina reduzindo as propriedades magnéticas dos ímãs.

Para os ímãs obtidos pela nova técnica de transferência do pó, utilizando tempos de moagem longos, também houve uma diminuição das propriedades magnéticas, como este demonstrado na Figura 4.22, onde a seta indica os tempos de moagem nos quais foram obtidas as melhores propriedades magnéticas.

5 – Conclusões:

A etapa de decrepitação por hidrogênio mostrou, ser bastante efetiva no processamento de ímãs sinterizados com as ligas magnéticas $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ e $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$.

O sistema de processamento desenvolvido em laboratório para transferência do pó finamente moído e hidrogenado, para a etapa de prensagem mostrou-se bastante eficiente para a obtenção de ímãs permanentes sinterizados à base de Pr-Fe-B.

Esta nova técnica de transferência provou ser satisfatória e econômica na produção de ímãs sinterizados em escala de laboratório.

Ímãs HD produzidos utilizando esta nova técnica exibiram comportamento magnético semelhante aos dos ímãs descritos na literatura.

As propriedades magnéticas dos ímãs permanentes produzidos por esta nova técnica de transferência foram equivalentes às dos ímãs produzidos com uma técnica convencional que utilizou uma "glove box".

Os ímãs permanentes sinterizados produzidos por esta técnica de transferência, apresentaram propriedades magnéticas otimizadas com tempo de moagem de 18 horas para a liga $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, e de 27 horas para a liga $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$.

Tempos de moagem curtos e prolongados foram prejudiciais às propriedades magnéticas dos ímãs permanentes à base de praseodímio-ferro-boro.

6 - Referências bibliográficas

BOLTICH, E. B.; OSWALD, E.; HUANG, M. Q.; HIROSAWA, S.; WALLACE W. E.; BURZO, E. Magnetic characteristic of $R_2Fe_{14}B$ systems prepared with high purity rare earth ($R = Ce, Pr, Dy$ and Er), *J. Appl. Phys.*, v. 57, nº 1, (1984) 4106-4108.

BUSCHOW, K.H.J. New permanent magnet materials. *Mat. Scien. Rep.*, v. 1, nº 1, 1986, p. 3 –63.

BUSCHOW, K.H.J. New developments in hard magnetic materials. *Rep. Prog. Phys.*, v. 54, nº 9, 1991, p. 1123-1213.

CADOGAN, J. M.; COEY, J. M. D. Hydrogen absorption and desorption in $Nd_2Fe_{14}B$, *Appl. Phys. Lett.*, v.48, nº 6 (1986) p. 442-444.

CHANG, W. C.; CHIN, T. S.; LIU, K. S. The dissolution kinetics of free iron in Nd-Fe-B permanent magnet alloys, *J. Magn. Magn. Mater.*, 80 (1989) 352-358.

CHRISTODOULOU, C. N.; SCHLUP, J.; HADJIPANAYIS, G. C. Oxidation of Fe-R-B powders during preparation of permanent magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 61, nº 8, 1987, p. 3760-3762.

COEY, J. M. D. Permanent magnet applications, *J. Magn. Magn. Mater.*, 248 (2002) 441-456.

CORFIELD, M. R.; WILLIAMS, A. J.; HARRIS, I. R. The effects of long term annealing at $1000^{\circ}C$ for 24h on the microstructure and magnetic properties of Pr-Fe-B/Nd-Fe-B magnets based on $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ and $Nd_{16}Fe_{76}B_8$, *Journal of Alloys and Compounds*, 296 (2000) 138-147.

CROAT, J. J.; HERBST, J. F.; LEE, R. W.; PINKERTON, F.E. Pr-Fe and Nd-Fe based materials: A new class of high-performance permanent magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 55, nº 6, (1984), 2078-2082.

CULLITY, B. D. Introduction to magnetic materials. New York, N.Y.: Addison-Wesley Publishing Company, 1972.

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

FARIA, R. N. The structures and properties of Pr/Nd-Fe-B-(Cu) permanent magnets and alloys. Thesis for the degree of doctor of philosophy, 1993.

FARIA, R. N. The influence of Zr additions and process parameters on the magnetic properties of Pr-Fe-B sintered magnets, *J. Magn. Magn. Mater.*, 238/1 (2002) 56-64.

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

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, *Journal of Alloys and Compounds*, 185 (1992) 81-88.

FARIA, R. N.; HARRIS, I. R. The microstructural characterization of Nd-Fe-B alloys. I : Light element microanalysis, X. J. Yin, M. G. Hall, I. P. Jones, *J. Magn. Magn. Mater.*, 125 (1993) 78-90.

FARIA, R. N.; LIMA, L. F. C. P. Introdução ao magnetismo dos materiais. São Paulo, S.P.: Editora Livraria da Física, 2005.

FARIA, R. N.; TAKIISHI, H.; LIMA, L. F. C. P.; COSTA, I. Praseodymium-based HD sintered magnets produced using a mixture of cast alloys, *J. Magn. Magn. Mater.*, 237/3 (2001) 261-266.

FARIA, R. N.; TAKIISHI, H.; LIMA, L. F. C. P.; COSTA, I. The effect of Zirconium additions on the properties of Pr-Fe-B HD sintered magnets, *Materials Science Forum*, v. 416-418 (2003) 168- 171.

FARIA, R. N.; WILLIAMS, A. J.; ABELL, J. S.; HARRIS, I. R. Magnetic properties of Pr-Fe-B sintered magnets produced from hydride powder and from partially and totally desrbed hydride powder. Fourteenth internatinal workshop on rare-earths magnets and their applications, September 1-4, 1996, São Paulo, Brasil. *Proceedings*, 1996, p. 570-9.

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*, 129 (1994) 263-270.

FIDLER, J. Analitical microscope studies of sintered Nd-Fe-B magnets, *IEEE Trans. Magn.*, Vol. 21, 1985, nº 5, p?.

FIDLER, J. On the role of the Nd-rich phases in sintered NdFeB magnets. *IEEE Trans. Magn.*, v. 23, 1987, nº 5, p. ?.

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

GIVORD, D.R.; LI, H.S.; MOREAU, J.M. Magnetic properties and crystal structure of Nd₂Fe₁₄B. *Sol. St. Comm.*, v. 50, nº 6, 1984, p. 497-499.

GUTFLEISCH, O. and HARRIS, I. R. Hydrogen assisted processing of rare-earth permanent magnets. In : 15th INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, 30 August, Dresden, Germany. Processing..., Dresden, 1998, p. 487-506.

HARRIS, I. R.; Evans, J.; Nyholm, P. British Patent 1 554 384 (October 1979).

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

HARRIS, I. R.; McGUINNESS, P. J.; JONES, D. G. R.; ABELL, J. S. Nd-Fe-B permanent magnets: Hydrogen absorption/desorption studies (HADS) $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ and $Nd_2Fe_{14}B$. *Phys. Scripta*, v. T19, 1987, p. 435-440.

HARRIS, I. R.; McGUINNESS, P. J. Hydrogen: its use in the processing of NdFeB-type magnets in the characterization of NdFeB-type alloys and magnets, 11th International Workshop on Rare Earth Magnets and their applications, Pittsburgh, PA, October (1990), p. 29-48.

HARRIS, I. R.; NOBLE, C.; BAILEY, T. The hydrogen decrepitation of an $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ alloy, *J. Less Common Metals*, 106 (1985), p. L1-L4.

HERBST, J. F. AND YELON, W. B. Crystal and magnetic structure of $Pr_2Fe_{14}B$ $Dy_2Fe_{14}B$, *J. Appl. Phys.*, v. 57, n° 6, (1985), p. 2343-2345.

HERBST, J. F.; CROAT, J. J.; PINKERTON, F.E. Relationships between crystal structure and magnetic properties in $Nd_2Fe_{14}B$, *Physical Review*, v. 29, n° 7 (1984-A), p. 4176-4178.

HERBST, J. F.; CROAT, J. J.; YELON, W. B. Structural and magnetic properties of $Nd_2Fe_{14}B$, *J. Appl. Phys.*, v. 57, n° 1, (1984-B), p. 4086-4090.

JIANG, S. Y.; CHEN, H. Y.; CHENG, S. F.; BOLTICH, E. B.; SANKAR, S. G.; LAUGHLIN, D. E.; WALLACE, W. E. Magnetic properties of R-Fe-B and R-Fe-Co-Al-B magnets (R= Pr and Nd). *J. Appl. Phys.*, v. 64, n° 10, 1988, p. 5510-2.

JINGHUA, T.; YIYING, H.; JINGKUI, L. The Pr-Fe-B ternary system, *Scientia Sinica*, vol. 6, (1987), p. 607-619.

KIAVASH, A. and HARRIS, I. R. The influence of free on the hydrogen decrepitation capability of some Nd(Pr)-Fe-B alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 279, (1998), p. 245-251.

KIAVASH, A. and HARRIS, I. R. The production of a Nd₁₆Fe₇₆B₈ sintered magnet by the hydrogen decrepitation/ hydrogen vibration milling route, *Journal of Alloys and Compounds*, 282 (1999) 213-219.

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

KOWN, H. W.; BOWEN, P.; HARRIS, I. R. Microstructural and magnetic studies on Pr-Fe-B-Cu alloys, *J. Appl. Phys.*, v. 70, n° 10, (1991) 6357-6359.

KOWN, H. W.; BOWEN, P.; HARRIS, I. R. A study of Pr-Fe-B-Cu permanent magnetic alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 182, (1992), 233-242.

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

MARCONDES, P. V. P. and FARIA, R. N. Microstructural studies on Pr-Fe-B-Cu magnets produced by upset forging of cast ingot, *Materials Science and Engineering*, A272 (1999) 245-249.

McGUINNESS, P. J.; AHMED, A.; JONES, D. G. R.; HARRIS, I. R. The hydrogen decrepitation behaviour of alloys and magnets based on Nd₁₆Fe₇₆B₈, *J. Appl. Phys.*, v.67, n° 9 (1990), p. 4626-4628.

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

McGUINNESS, P. J.; HARRIS, I. R. The use of hydrogen in the production and characterization of NdFeB magnets, *J. Appl. Phys.*, v.64, nº 10 (1988) p. 5308-5310.

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

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

MYCOCK, G. J.; FARIA R. N.; HARRIS, I. R. The microstructures and magnetic properties of some cast and annealed Pr-Fe-Cu-B alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 201,(1993), p. 23-28.

NOH, T. H.; JEUNG, W. Y.; KANG, I. K.; SHIN, S. H.; LEE, J. J. Magnetic properties of Pr-Fe-B alloy powders prepared by mechanical grinding, *Journal of Applied Physics*, 70 (10) (1991) 6591-6593.

NOTHNAGEL, P.; MÜLLER, K. H.; ECKERT, D.; HANDERSTEIN, A. The influence of particule size on the coercivity of sintered NdFeB magnets. *J. Magn. Mater.*, v. 101, 1991, p. 379-381.

ORMEROD, J. Powder metallurgy of rare earth permanent magnets. *The International Journal Of Powder Metallurgy*, v. 25, nº 3, 1989, p. 197-205.

PAIK, C. R.; NAKAMURA, H.; OKADA, M.; HOMMA, M. Effects of B content on magnetic properties and micorstructures in R(Ce, Pr, Nd)-Fe-B alloys, 9th International workshop on rare earth magnets and their applications, Kyoto, Japan, 1989, 631640.

RAMESH, R.; THOMAS, G.; MA, B. M. Magnetization reversal in nucleation controlled magnets. II. Effect of grain size distribution on intrinsic coercivity of Fe-Nd-B magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 64, nº 11, 1988, p. 6416-6423.

RODEWALD, W.; WALL, B.; FERNENGEL, W. Grain growth kinetics in sintered Nd-Fe-B magnets, *IEEE Trans. Magn.*, Vol. 33, 1997, nº 5.

SAGAWA, M.; FUJIMURA, S.; TOGAWA, N.; YAMAMOTO, H.; MATSUURA, Y. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe. *J. Appl. Phys.*, v.55, nº 6 (1984-A) p. 2083-2087.

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

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

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

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

SWARTZENDRUBER, L. J. Properties, units and constants in magnetism. *J. Magn. Mater.*, v. 100, 1991, p. 573-575.

TAKIISHI, H. Estudo da microestrutura e propriedades das ligas magnéticas e ímãs permanentes de terras raras-metals de transição-boro processados com hidrogênio. Tese de doutorado, 2001.

TAKIISHI, H.; LIMA, L. F. C. ; FARIA, R. N. The production of rare earth sintered magnets by a low cost powder technique, Powder technology, 127 (2002) 223-225.

TAKIISHI, H.; LIMA, L. F. C. ; COSTA, I.; FARIA, R. N. The influence of parameters and alloy structure on the magnetic properties of NdDyFeBNb HD sintered magnets, J. Mat. Proces. Technol., v. 152, (2003), 1-8.

TAKIISHI, H.; SOARES, E. P.; LIMA, L. F. C. P.; FARIA, R. N. Magnets properties of Nd-Dy-Fe-B-Nb sintered magnets produced using the hydrogen decrepitation process, Materials Science Forum, 302-303 (1999) p. 309-314.

TAYLOR, M. G.; DAVIES, B. E.; HARRIS, I. R. A comparative study of sintering behaviour of NdFeB and PrFeB for permanent magnet applications, J. Magn. Mater., 242-254 (2002) 1375-1377.

TOKUNAGA, M.; TOBISE, M.; MEGURO, N.; HARADA, H. Microstructure of R-Fe-B sintered magnets, IEEE Trans. Magn., Vol. 22, nº 5, september 1986.

TUREK, K.; LISZKOWSKI, P.; FIGIEL, H. The influence of the hydrogenation of Nd-Fe-B alloys on Hydrogen distribution in the alloy phase. J. Alloy and Compounds, v. 309, 2000, p.239-243.

VASILYEVA, E. and BRECHARYA, G. Relation between the magnetic properties of Nd₁₆Fe₇₆B₈ magnets and homogeneity of the Nd₂Fe₁₄B phase, Materials letters v. 35, 1998, p. 10-17.

WIENSINGER, G.; HILSCHER, G.; GRÖSSING, R. Effect of hydrogen absorption on the magnetic properties of Nd₁₅Fe₇₇B₈. J. Less Common Metals, v. 131, 1987, p. 409- 417.