

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**TECNOLOGIA DE FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO
DE ÍMÃS Nd-Fe-B**

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SANTA CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

MARCOS FLÁVIO DE OLIVEIRA SCHIEFLER FILHO

FLORIANÓPOLIS, JULHO DE 1993

TECNOLOGIA DE FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÍMÃS Nd-Fe-B

MARCOS FLÁVIO DE OLIVEIRA SCHIEFLER FILHO

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO

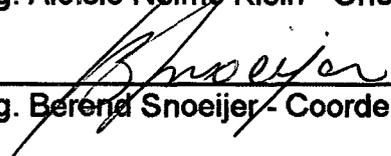
DO TÍTULO DE

MESTRE EM ENGENHARIA

ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO FABRICAÇÃO MECÂNICA, APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA.



Prof. Dr. Ing. Aloísio Nelmo Klein - Orientador

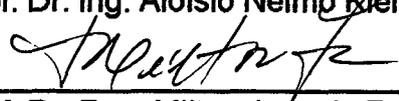


Prof. Dr. Ing. Berend Snoeijs - Coordenador do Curso

BANCA EXAMINADORA:



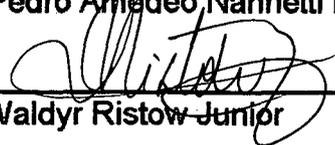
Prof. Dr. Ing. Aloísio Nelmo Klein - Presidente



Prof. Dr. Eng. Milton Antônio Zaro (UFRGS)



Prof. Dr. Eng. Pedro Amadeo Nannetti Bernardini



M. Eng. Mec. Waldyr Ristow Júnior

*A meus pais, Marcos e Miriam,
a minha esposa, Maria Christina,
e a meus futuros filhos ...*

AGRADECIMENTOS

- A **Deus**, patrono de tudo e de todos;
- Ao professor e mestre Aloísio Nelmo Klein, pelo exemplo profissional legado, pelos ensinamentos e orientação recebidos, além do apoio demonstrado durante todas as etapas desta dissertação;
- Ao companheiro e amigo Waldyr Ristow Junior, pelos ricos anos de convivência, pelos “galhos quebrados”, pelas sugestões, auxílio e co-orientação no desenvolvimento deste trabalho;
- Aos demais colegas do LABMAT - EMC/UFSC, inclusive àqueles que por aqui passaram e deixaram sua contribuição. Em especial, a Paulo Victor Prestes Marcondes, Paulo Antônio Pereira Wendhausen, Paulo Roberto Vitorino (“Bigorna”), Nilton César Pereira (“Nico”) e Júnior Gervásio Justino (“Perna”), valorosos companheiros do “grupo de ímãs”, no passado e no presente;
- Ao Dr. Fernando José Gomes Landgraf (IPT-SP), pelas sugestões recebidas e pelas medidas de oxigênio realizadas;
- A Augusto Câmara Neiva e Sérgio Romero, do Instituto de Física da USP, pelas medidas de propriedades magnéticas;
- A Eneida da Graça Guilherme (IPEN-SP), pela troca de idéias e pela medição de tamanho e distribuição de partículas;
- Ao Prof. César V. Franco, do Depto. de Química da UFSC, pela viabilização das análises de hidrogênio;
- À EMBRACO, pelas facilidades laboratoriais oferecidas;
- À WEG Motores, pela atenção dedicada na medição de propriedades magnéticas;
- À CAMECA francesa, pelas medições de composição química;
- Ao CNPq-RHAE, pela bolsa de estudos e pelo apoio financeiro concedidos;
- Aos meus tios Marelin, Marco André e “Tico”, pelo importantíssimo apoio logístico oferecido neste período crucial de minha vida profissional;
- A João Mansano Neto, técnico em Processamento de Dados e Arte-Educando na UFPR, pelo auxílio na elaboração dos originais;
- A Sandra Elisa Mortean, aluna do curso técnico em Mecânica do CEFET/PR, pela confecção final de desenhos apresentados neste trabalho;
- Aos amigos que fiz, às pessoas com as quais convivi saudável e cordialmente, e a todos que, direta ou indiretamente, trabalharam em prol da concretização deste trabalho.

SUMÁRIO

• LISTA DE FIGURAS	<i>viii</i>
• LISTA DE TABELAS	<i>xiii</i>
• LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS	<i>xiv</i>
• RESUMO	<i>xvi</i>
• ABSTRACT	<i>xvii</i>
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	01
2. ÍMÃS DE COMPOSIÇÃO BÁSICA Nd-Fe-B - FUNDAMENTOS	05
2.1 - COMPARAÇÃO COM OUTROS ÍMÃS PERMANENTES	06
2.2 - PROPRIEDADES DESEJÁVEIS NOS ÍMÃS PERMANENTES	09
2.3 - TÉCNICAS EXISTENTES PARA A FABRICAÇÃO DOS ÍMÃS	14
2.3.1 - Metalurgia do pó	14
2.3.2 - Solidificação rápida (“melt spinning”)	14
2.3.3 - “Mechanical alloying”	17
2.4 - DIAGRAMA DE FASES DO DO SISTEMA TERNÁRIO Nd-Fe-B	18
2.5 - DESCRIÇÃO DAS FASES PRESENTES NOS ÍMÃS Nd-Fe-B	22
2.5.1 - Fatores metalúrgicos e de processamento	24
2.5.2 - Fase magnética dura Nd ₂ Fe ₁₄ B	26
2.5.3 - Fase rica em Nd	27
2.5.4 - Fase boreto Nd _{1,1} Fe ₄ B ₄	28
2.6 - INFLUÊNCIA DO OXIGÊNIO NA MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES DOS ÍMÃS Nd-Fe-B SINTERIZADOS	29
OBTENÇÃO DE ÍMÃS Nd-Fe-B PELA TÉCNICA DE P/M	32
3.1 - PREPARAÇÃO DA LIGA	33
3.1.1 - Processo de fusão convencional	34

3.1.2 - Processo de redução calciotérmica	35
3.1.3 - Comparação entre os dois processos anteriores	36
3.2 - PRÉ-MOAGEM	37
3.2.1 - Processo de trituração convencional	37
3.2.2 - Processo de decrepitação por hidrogênio (HD)	37
3.3 - MOAGEM	39
3.4 - CONTROLE E AJUSTE DA COMPOSIÇÃO	40
3.5 - ALINHAMENTO E COMPACTAÇÃO DO PÓ SOB CAMPO MAGNÉTICO	41
3.6 - SINTERIZAÇÃO	42
3.6.1 - Sinterização com fase líquida	44
3.7 - TRATAMENTO TÉRMICO PÓS-SINTERIZAÇÃO	46
3.8 - USINAGEM E OPERAÇÕES DE ACABAMENTO	47
3.9 - RECOBRIMENTO SUPERFICIAL	47
3.10 - MAGNETIZAÇÃO FINAL	48
4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	50
4.1 - MATERIAIS E MÉTODOS UTILIZADOS	50
4.1.1 - Liga magnética estudada	50
4.1.2 - Fragilização da liga por hidrogênio e trituração mecânica	50
4.1.3 - Moagem da liga em moinho planetário	53
4.1.4 - Secagem e peneiramento dos pós obtidos	53
4.1.5 - Compactação sob campo de corpos cilíndricos	54
4.1.6 - Sinterização sob atmosfera controlada	55
4.1.7 - Preparação das amostras para análises microestruturais	59
4.1.8 - Preparação das amostras para a medição de propriedades magnéticas	61
4.2 - ANÁLISES E ENSAIOS REALIZADOS	61
4.2.1 - Medição do teor de H ₂ nas amostras hidrogenadas	61
4.2.2 - Determinação do teor de O ₂ nas diversas etapas	62
4.2.3 - Medição do tamanho e distribuição das partículas	62
4.2.4 - Medição do tamanho de grão e distribuição granulométrica dos ímãs sinterizados	62
4.2.5 - Determinação da densidade e porosidade dos corpos sinterizados	63

4.2.6 - Quantificação relativa das fases presentes	63
4.2.7 - Medição das propriedades magnéticas	64
4.2.8 - Observação de domínios magnéticos	64
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1 - PROCESSO DE DECREPITAÇÃO POR HIDROGÊNIO (HD)	65
5.1.1 - Otimização da pressão de hidrogênio	65
5.1.2 - Otimização do tempo de exposição do material	68
5.1.3 - Influência do hidrogênio no processo de moagem	71
5.1.4 - Influência do hidrogênio na microestrutura dos ímãs sinterizados	75
5.2 - PROCESSO DE MOAGEM	75
5.2.1 - Teor de oxigênio ao longo do processo	75
5.2.2 - Influência do tempo de moagem no tamanho de grão	77
5.2.3 - Tamanho e distribuição de tamanho das partículas	78
5.3 - COMPACTAÇÃO DO PÓ SOB CAMPO MAGNÉTICO	81
5.4 - TRATAMENTO DE SINTERIZAÇÃO	83
5.4.1 - Microestrutura dos ímãs produzidos	83
5.4.2 - Influência das velocidades de aquecimento e resfriamento	88
5.4.3 - Influência do tempo de moagem no tamanho de grão	89
5.4.4 - Correlação do tamanho de grão após sinterização com o teor de oxigênio	93
5.4.5 - Influência do tamanho de grão após sinterização nas propriedades magnéticas	94
5.4.6 - Comentários finais com relação às propriedades magnéticas obtidas	96
6 - CONCLUSÕES	104
7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS CORRELATOS	106
8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Um automóvel “raro”. Aplicações de terras raras e de ímãs de terras raras - metais de transição em componentes de um automóvel [7]. 04
- Figura 2 - Representação esquemática de corpos magnéticos fabricados a partir de diferentes materiais iniciais [19]. 06
- Figura 3 - Variação do produto energia estático para importantes ímãs de terras raras. 07
- Figura 4 - Curvas de desmagnetização $J(H)$ de diferentes ímãs permanentes sinterizados. 09
- Figura 5 - Curvas de magnetização $B \times H$ e $M \times H$, originando laços de histerese para um ímã. Figura adaptada da ref. [1]. 10
- Figura 6 - Curvas de magnetização para um material magnético mole e para um material magnético duro [9]. 11
- Figura 7 - **(I)** Segundo quadrante do laço de histerese para um material magneticamente duro, ou permanente; **(II)** produto energia (BH) em função de B . 13
- Figura 8 - Aparato típico utilizado no processo “melt-spinning” [3]. 15
- Figura 9 - **(I)** Cortes transversais à direção de compactação de corpos magnéticos permanentes, baseados em fitas Nd-Fe-B obtidas por solidificação rápida: (A) compactado a frio e ligado com resina; (B) compactado a quente; (C) carregamento em matriz, seguido de compactação a quente. **(II)** Representação esquemática de: (A) compactação em matriz; (B) compactação sem matriz. Figura adaptada de [15]. 17
- Figura 10 - Secção isotérmica do diagrama de fases Nd-Fe-B, a 900°C para as ligas pobres em Nd e a 700°C para as ligas ricas em Nd [34]. 19
- Figura 11 - Secção isotérmica parcial do sistema ternário Nd-Fe-B, na temperatura de 1000°C [35]. 20
- Figura 12 - Esboço de microestruturas de ímãs Nd-Fe-B sinterizados: **(a)** real; **(b)** ideal [21]. 23
- Figura 13 - Célula unitária do composto magnético $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ϕ). 26
- Figura 14 - Fluxograma das etapas básicas necessárias para a fabricação de ímãs

Nd-Fe-B pelo processo de metalurgia do pó (adaptação da fig. 23-10 da ref. [10]).	33
Figura 15 - Valores de remanência (B_r) em função do campo magnético empregado no alinhamento das partículas.	43
Figura 16 - Variação de propriedades magnéticas e da densidade com a temperatura de sinterização, para ímãs $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ [2].	45
Figura 17 - Micrografias óticas da liga $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ fundida. (a) estrutura de grãos colunares; (b) fases presentes.	51
Figura 18 - Esquema do sistema de hidrogenação empregado nos experimentos de decrepitação da liga.	53
Figura 19 - Sistema de alinhamento e compactação de partículas sob campo magnético usado na produção dos corpos a verde orientados.	54
Figura 20 - Variação do campo magnético (kOe) com a tensão (V) e com a distância do entreferro (mm), para o sistema de alinhamento e compactação de partículas.	55
Figura 21 - (a) Esquema mostrando o conjunto de equipamentos e dispositivos utilizados na sinterização dos ímãs; (b) Fotografia do sistema de sinterização quando do início do resfriamento da retorta ao ar.	56
Figura 22 - Visão detalhada do dispositivo utilizado para evacuação da câmara, injeção de gás, controle da pressão e da atmosfera.	57
Figura 23 - Cadinhos construídos para abrigar as amostras durante a sinterização. (a) primeira concepção; (b) versão melhorada.	58
Figura 24 - Curvas de aquecimento e resfriamento utilizados para a sinterização.	60
Figura 25 - Ciclo de sinterização empregado na produção dos ímãs $Nd_{15}Fe_{77}B_8$.	61
Figura 26 - Teores de H_2 absorvidos em função das pressões iniciais empregadas, após 30min de exposição em temperatura ambiente.	66
Figura 27 - Variação do tamanho médio de partícula (P_m) obtida em função das pressões iniciais de H_2 empregadas, após 30min de exposição e 60min de moagem.	66
Figura 28 - Variação do tamanho máximo de partícula ($P_{máx}$) obtida em função das pressões iniciais de H_2 utilizadas, após 30min de exposição e 60min de moagem.	67
Figura 29 - Queda de pressão detectada no interior do reator, ao longo dos 30min de exposição (pressão inicial = 3atm).	68

- Figura 30 - Quantidades de H₂ absorvidas em diferentes tempos de exposição, sob pressão de 3atm e temperatura ambiente. 69
- Figura 31 - Variação dos tamanhos médio e máximo de partícula com relação ao tempo de exposição ao H₂, sob 3atm e após 60min de moagem. 69
- Figura 32 - Micrografias evidenciando o surgimento de trincas provocadas pela presença do H₂. (a) visão geral, com a presença de trincas inter- e transgranulares; (b) presença de trincas transgranulares no interior da fase matriz ϕ . 70
- Figura 33 - Micrografia ótica da liga Nd₁₅Fe₇₇B₈ fundida mostrando trincas intergranulares (entre grãos das fases ϕ e η) geradas pela absorção de H₂. 71
- Figura 34 - Valores de tamanho médio de partícula obtidos em função do tempo de moagem, para ligas nas condições cominuída e hidrogenada sob condições otimizadas. 72
- Figura 35 - Valores de tamanho máximo de partícula obtidos em função do tempo de moagem, para ligas nas condições cominuída e hidrogenada sob condições otimizadas. 73
- Figura 36 - Micrografia ótica do pó obtido após 30min de moagem, a partir da liga triturada. 73
- Figura 37 - Micrografia ótica do pó obtido após 30min de moagem, a partir da liga hidrogenada. 74
- Figura 38 - Distribuições de tamanho de partícula obtidas após moagem por 3 horas, para ligas triturada e hidrogenada. 74
- Figura 39 - Micrografia ótica de uma amostra sinterizada a partir de pó da liga triturada e moída por 3 horas. 76
- Figura 40 - Micrografia ótica de uma amostra sinterizada a partir de pó da liga hidrogenada e moída por 3 horas. 76
- Figura 41 - Teores de oxigênio absorvidos e tamanhos médios de partícula obtidos em diferentes tempos de moagem. 77
- Figura 42 - Distribuições de tamanho de partícula obtidas após tempos distintos de moagem em moinho planetário, para a liga Nd₁₅Fe₇₇B₈ fundida. 78
- Figura 43 - Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura (MEV), mostrando a forma, tamanho e distribuição de partículas, obtidos após 1 hora de moagem. 79
- Figura 44 - Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura (MEV), mostrando a forma, tamanho e distribuição de partículas, obtidos após 3 horas de moagem. 80

- Figura 45 - Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura (MEV), mostrando a forma, tamanho e distribuição de partículas, obtidos após 5 horas de moagem. 80
- Figura 46 - Micrografia ótica de uma amostra sinterizada por 1 hora a 1080°C, a qual contém acidentalmente uma enorme partícula envolta pelos grãos normais. 80
- Figura 47 - Micrografia ótica de um ímã sinterizado, obtido a partir de pó moído por 3 horas e compactado sob campo de 13kOe, com pressão de 200MPa. Luz polarizada, distinguindo os domínios magnéticos (efeito Kerr). Verifica-se a existência de grãos desorientados. 81
- Figura 48 - Micrografia ótica de um ímã sinterizado, obtido a partir de pó moído por 4 horas e compactado sob campo de 13kOe, com pressão de 200MPa. Luz polarizada, distinguindo os domínios magnéticos (efeito Kerr). Verifica-se a existência de grãos desorientados. 82
- Figura 49 - Micrografia ótica dos ímãs $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ obtidos. A- fase magnética dura ($Nd_2Fe_{14}B$, ϕ), B- fase boreto ($Nd_{1,1}Fe_4B_4$, η), C- fase rica em Nd, D- poros e óxidos. 84
- Figura 50 - Esboço de uma junção de grãos para um ímã Nd-Fe-B sinterizado comercial. 84
- Figura 51 - Micrografia ótica mostrando uma junção de grãos para um ímã Nd-Fe-B sinterizado neste trabalho. (?) \rightarrow fase A_1 ou fase ferromagnética pertencente ao sistema Nd-Fe-O. 85
- Figura 52 - Imagens da microestrutura de uma amostra sinterizada a 1080°C por 1 hora, obtidas em MEV. (a) a partir de elétrons secundários; (b) mesma região, a partir de elétrons retro-espalhados. 86
- Figura 53 - Micrografia ótica obtida a partir da liga aditiva hipereutética $Nd_{88}Fe_{12}$. 87
- Figura 54 - Micrografia ótica obtida a partir de um ímã Nd-Fe-B, o qual foi sinterizado envolto por uma camada de pó da própria liga. Nota-se a grande quantidade de óxidos na massa esponjosa. 88
- Figura 55 - Distribuições de tamanho de partícula e de grão, após, respectivamente, moagem ($t = 5h$) e sinterização. 90
- Figura 56 - Distribuições de tamanho de grão para uma liga $Nd_{18,5}Fe_{75}B_{6,5}$, após moagem por 30min e sinterização a 1050°C/1h. Segundo G. Schneider [21]. 90
- Figura 57 - Distribuições de tamanho de grão apresentadas por ímãs sinterizados a partir de pós moídos em diferentes tempos: 1, 3 e 5 horas. 91
- Figura 58 - Micrografia ótica de um ímã sinterizado, apresentando tamanho médio

- de grão igual a $26,4\mu\text{m}$ (a partir de pó moído por 1 hora). Efeito Kerr, mostrando os domínios magnéticos. 92
- Figura 59 - Micrografia ótica de um ímã sinterizado, apresentando tamanho médio de grão igual a $14,2\mu\text{m}$ (a partir de pó moído por 3 horas). Efeito Kerr, mostrando os domínios magnéticos. 92
- Figura 60 - Micrografia ótica de um ímã sinterizado, apresentando tamanho médio de grão igual a $6,1\mu\text{m}$ (a partir de pó moído por 5 horas). Luz polarizada (efeito Kerr). 93
- Figura 61 - Correlação do tamanho médio de grão de ímãs sinterizados com o teor de oxigênio absorvido na sinterização. 94
- Figura 62 - Influência do tamanho médio de grão do ímã sinterizado sobre as magnetizações remanente e de saturação. 95
- Figura 63 - Influência do tamanho médio de grão do ímã sinterizado sobre a coercividade normal, coercividade intrínseca e sobre o campo H_k . 96
- Figura 64 - Influência do tamanho médio de grão do ímã sinterizado sobre o produto energia $(BH)_{\text{máx}}$. 97
- Figura 65 - Curva de desmagnetização (caracterização magnética) de um ímã $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ produzido a partir de pó moído por 1 hora ($D_m = 34,1\mu\text{m}$, após sinterização). 99
- Figura 66 - Curva de desmagnetização (caracterização magnética) de um ímã $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ produzido a partir de pó moído por 1 hora ($D_m = 26,4\mu\text{m}$, após sinterização). 99
- Figura 67 - Curva de desmagnetização (caracterização magnética) de um ímã $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ produzido a partir de pó moído por 3 horas ($D_m = 18,8\mu\text{m}$, após sinterização). 100
- Figura 68 - Curva de desmagnetização (caracterização magnética) de um ímã $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ produzido a partir de pó moído por 3 horas ($D_m = 14,2\mu\text{m}$, após sinterização). 100
- Figura 69 - Curva de desmagnetização (caracterização magnética) de um ímã $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ produzido a partir de pó moído por 5 horas ($D_m = 7,9\mu\text{m}$, após sinterização). 101
- Figura 70 - Curva de desmagnetização (caracterização magnética) de um ímã $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ produzido a partir de pó moído por 5 horas ($D_m = 6,1\mu\text{m}$, após sinterização). 101
- Figura 71 - Curva de desmagnetização (caracterização magnética) do melhor ímã $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ produzido neste trabalho. 102

Figura 72 - Curva de desmagnetização (caracterização magnética) de um ímã $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ produzido a partir de pó moído por 4 horas e sinterizado a 1080°C , por 1 hora. A existência de um “*kink*” na curva de histerese acusa a presença de fases magnéticas moles na microestrutura (como por ex. $\text{Fe-}\alpha$).

103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características magnéticas típicas das principais classes de materiais magnéticos permanentes [4].	08
Tabela 2 - Composições de diferentes fases de ímãs $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ sinterizados [41].	24
Tabela 3 - Teores de oxigênio em amostras Nd-Fe-B [40].	31
Tabela 4 - Condições utilizadas e variáveis estudadas para a otimização dos parâmetros do processo de decrepitação.	52
Tabela 5 - Aumento no teor de oxigênio durante as etapas de processamento dos ímãs.	75
Tabela 6 - Comparação entre propriedades obtidas, para ímãs Nd-Fe-B, por diferentes pesquisadores. Os valores em branco não foram fornecidos pelas referências.	97

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

- **a** - Parâmetro de rede cristalina [nm].
- **ABNT** - Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- **ASTM** - *American Society for Testing and Materials*.
- **A₁** - Fase adicional existente na liga Nd-Fe-B, devido à presença de contaminações de alumínio, segundo [46].
- **B** - Indução magnética ou densidade de fluxo magnético [kG, T].
- **(BH)_{máx}** - Produto energia magnética máximo [MGOe, kJ/m³].
- **Br** - Remanência, retentividade, indução magnética residual ou densidade de fluxo magnético residual [kG, T].
- **Bs** - Indução magnética de saturação [kG].
- **c** - Parâmetro de rede cristalina [nm].
- **d** - Densidade [g/cm³, Mg/m³].
- **D** - Diâmetro de um ímã [mm].
- **D_m** - Tamanho médio de grão [μm].
- **DTA** - Análise térmica diferencial (*differential thermal analysis*).
- **EDS** - Espectroscopia de energia dispersiva (*energy dispersive spectroscopy*).
- **EDX** - Microsonda de raios-X.
- **H** - Intensidade de campo magnético [kOe, kA/m].
- **H** - Altura de um corpo magnético [mm].
- **H_A** - Campo de anisotropia [kOe, kA/m].
- **H_c** - Coercividade, força coerciva ou campo coercivo [kOe, kA/m].
- **H_{ci}** - Coercividade intrínseca [kOe, kA/m].
- **HD** - Decrepitação por hidrogênio (*hydrogen decrepitation*).
- **H_k** - Campo magnético para o qual a magnetização se reduz a 90% do valor da magnetização remanente [kOe, kA/m].
- **IPTR's** - Ímãs permanentes de terras raras.
- **ISO** - *International organization for standardization*.
- **IVD** - *Ionic vapour deposition*.
- **J** - Polarização magnética [T].
- **L** - Comprimento de um ímã [mm].
- **M** - Magnetização [kG].
- **MET** - Microscópio eletrônico de transmissão.
- **MEV** - Microscópio eletrônico de varredura.
- **Mr** - Magnetização remanente [kG].
- **Ms** - Magnetização de saturação [kG].
- **MT** - Metais de transição.
- **P** - Porosidade [%].
- **P_m** - Tamanho médio de partícula [μm].
- **P/M** - Metalurgia do pó (*powder metallurgy*).
- **P_{máx}** - Tamanho máximo de partícula [μm].

- **P_t** - Tamanho teórico de partícula [μm].
- **PVD** - *Physical vapour deposition*.
- **S.I.** - Sistema Internacional de unidades.
- **T_c** - Temperatura de Curie [$^{\circ}\text{C}$].
- **T₁** - Fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.
- **T₂** - Fase $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$.
- **T₃** - Fase Nd_2FeB_3 .
- **T1** - Tratamento térmico intermediário para ímãs Nd-Fe-B, segundo [68].
- **T2** - Tratamento térmico final para ímãs Nd-Fe-B, segundo [68].
- **TR** - Terras raras ou elementos do grupo dos lantanídeos.
- **VSM** - Magnetômetro de amostra vibrante (*vibrating sample magnetometer*).
- **WDS** - Espectroscopia de comprimento de onda dispersiva (*wave length dispersive spectroscopy*).
- ϕ - Fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.
- ϕ - Diferença de potencial magnético.
- η - Fase $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$.
- ρ - Fase Nd_2FeB_3 .
- χ - Fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{18}\text{B}$ (aprox.).
- μ_0 - Constante magnética [Tm/A].
- φ - Área da seção transversal de um ímã [mm^2].

RESUMO

O presente trabalho tratou da obtenção de ímãs Nd-Fe-B a partir de uma liga fundida de composição nominal $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$. A técnica de fabricação empregada foi a metalurgia do pó.

A rota experimental englobou as seguintes etapas: *i*) pré-moagem da liga (via trituração mecânica e através do processo de decrepitação por hidrogênio); *ii*) moagem em moinho do tipo planetário; *iii*) alinhamento das partículas em campo magnético e compactação do pó em matriz; *iv*) sinterização dos compactados a verde sob atmosfera controlada e *v*) magnetização final dos ímãs obtidos.

A caracterização do material foi feita através de análises químicas, microestruturais e de propriedades magnéticas.

As análises químicas foram realizadas em um analisador elementar do tipo CHN (medição do teor de hidrogênio) e por meio de redução carbotérmica (medição do teor de oxigênio). Também foram realizadas análises em um espectrômetro de energia dispersiva (EDS), determinando-se os teores de neodímio (Nd) e de ferro (Fe). Por sua vez, os teores de boro (B) e novamente de oxigênio foram determinados em um espectrômetro de comprimento de onda dispersivo (WDS).

As análises microestruturais foram feitas em microscópios ótico e eletrônico de varredura (MEV). O recurso da luz polarizada foi muito empregado para evidenciar fases e também domínios magnéticos. Análises quantitativas de tamanho e distribuição de tamanho de partículas foram realizadas em um analisador de imagens computadorizado. Medições de tamanho de grão e distribuição granulométrica dos ímãs sinterizados foram feitas por meio de metalografia quantitativa.

As propriedades magnéticas foram medidas em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) e também submetendo as amostras a um fluxímetro eletrônico.

Os experimentos de decrepitação demonstraram que o máximo teor de hidrogênio absorvido pela liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ fundida ficou situado em torno de 0,42% em peso, podendo ser atingido quando empregada a pressão de 3atm durante 20min, em temperatura ambiente. Os pós moídos por 5 horas propiciaram a obtenção dos ímãs com as melhores propriedades magnéticas. Dentre eles, o melhor ímã Nd-Fe-B produzido apresentou uma granulometria fina, com tamanho médio de grão igual a $4,8\mu\text{m}$ e teor de oxigênio próximo a 5500ppm. A medição das propriedades acusou 10,24kG para a magnetização remanente $4\pi M_r$, 7,54kOe para a coercividade intrínseca H_{ci} , 3,71kOe para o campo H_k e 20,56MGOe para o produto energia $(BH)_{\text{máx}}$.

ABSTRACT

The production of Nd-Fe-B magnets using a $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ as-cast alloy was studied in this work, employing the powder metallurgy process.

In order to obtain the permanent magnets, the experimental procedure involved the following steps: *i*) alloy pre-milling (by grinding and hydrogen decrepitation processes); *ii*) milling in planetary mill; *iii*) particle alignment under magnetic field and powder die-pressing; *iv*) sintering in protective atmosphere and *v*) ultimate magnetising.

The material characterization was performed in terms of chemical, microstructural and magnetic properties analyses.

The chemical analyses were carried out using a CHN elementary analyser (for hydrogen content). Carbothermic reduction method as well as wave length dispersive spectroscopy (WDS) was used to determine the oxygen content. The neodymium and iron fractions were determined by energy dispersive spectroscopy (EDS). The boron content was also measured by wave length dispersive spectroscopy (WDS).

The microstructure was evaluated by means of optical and scanning electron microscopy (SEM). The polarized light was employed to highlight phases and magnetic domains on the sample surface. Quantitative analyses of the particle size and particle size distribution of the Nd-Fe-B powder were performed by computerized image analyser. Grain size determination and grain size distribution analysis of the sintered magnets were determined by quantitative metallographic methods.

The magnetic properties were estimated using both electronic fluxmeter and vibrating-sample magnetometer (VSM).

The maximum content of absorbed hydrogen in the $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ as-cast alloy was determined to be nearly 0.42% wt. This value could be attained when 3atm of pressure was employed during 20min, at room temperature. The appropriated milling time for achieved optimized magnetic properties was found to be about 5 hours. The largest values of the magnetic properties were obtained for a magnet with $4.8\mu\text{m}$ of mean grain size, such as follows: remanent magnetization ($4\pi\text{Mr}$) = 10.24kG; intrinsic coercivity (H_{ci}) = 7.54kOe; H_k field = 3.71kOe and maximum energy product $(\text{BH})_{\text{max}} = 20.56\text{MGOe}$.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Um campo magnético pode ser produzido quando uma corrente elétrica percorre um elemento condutor ou por meio de polos opostos em um ímã. De uma forma geral, os ímãs podem ser classificados em magneticamente *moles* e magneticamente *duros* (ou permanentes).

A finalidade de um ímã permanente é a de prover um campo magnético em uma porção de volume particular. Sua especial importância tecnológica deriva de sua habilidade em operar sem a necessidade de contato com materiais ferromagnéticos, seja por atração ou por repulsão, além de poder gerar um campo magnético constante sem o contínuo gasto de energia elétrica (ao contrário do que ocorre com os eletroímãs), com a ausência de geração de calor e, conseqüentemente, sem nenhum custo de operação [1].

Pelo exposto acima um ímã permanente é, fundamentalmente, um dispositivo de armazenamento de energia. Essa energia, uma vez fornecida durante a sua primeira magnetização, permanece indefinidamente associada a ele, desde que o mesmo tenha sido corretamente produzido e venha a ser devidamente utilizado.

Em muitas aplicações envolvendo campos magnéticos, os ímãs permanentes representam a melhor escolha. Muitos dispositivos de uso doméstico e de escritório, automotivo e aeroespacial, aplicados na indústria eletrônica, em telecomunicações, transportes e até na medicina, dependem de tais ímãs para funcionarem [2, 3, 4]. Esses dispositivos podem variar desde simples suportes para fechamento de portas de armários até grandes magnetos usados em tomógrafos de ressonância magnética nuclear para a varredura do corpo humano. Tão numerosas aplicações caracterizam estes materiais como componentes essenciais da vida moderna.

A classe mais recente de ímãs permanentes é representada pelos chamados ímãs permanentes de terras raras (IPTR's). Esses ímãs especiais podem ser definidos como materiais magnéticos que apresentam a associação de elementos magneticamente ativos - as terras raras ou lantanídeos (TR) - com metais de transição (MT), onde TR representa um ou mais dos elementos

químicos que apresentam números atômicos do 57 (lantânio, La) ao 71 (lutécio, Lu), além do elemento ítrio (Y), pertencente ao grupo 3B e de número atômico 39 [5]. Elementos como o neodímio (Nd) e o samário (Sm), com números atômicos respectivamente iguais a 60 e 62, pertencem ao chamado subgrupo *leve* das terras raras [6].

As terras raras estão presentes na natureza na forma de óxidos compostos, por possuírem elevada estabilidade química quando associadas ao oxigênio (ou seja, baixa energia livre de formação de óxidos). Os depósitos brasileiros de óxidos de terras raras estão estimados em 5 milhões de toneladas, o que equivale a aproximadamente 10% das reservas mundiais [7]. Cálculos indicam que até o presente foram explorados menos de 1% desses depósitos. A China, maior detentora de terras raras, responde por cerca de 80% dessas reservas.

Em termos de América Latina, o Brasil será provavelmente o primeiro país a dominar completamente a tecnologia de separação das terras raras [7]. A produção industrial em larga escala baseia-se principalmente na exploração mineral de *monazita* [(Th,Ce,Y)PO₄], *bastnaesita* (CeFCO₃) e *xenotima* (YPO₄). Estes minerais podem ser encontrados com relativa abundância nas areias monazíticas do litoral brasileiro, no carbonito de Poços de Caldas em Minas Gerais e no rio Pitinga, no Pará, respectivamente.

Apesar do fato de que os primeiros desenvolvimentos no campo de materiais magnéticos permanentes datem do início deste século, os anos 80 podem ser considerados como um dos períodos mais relevantes [8]. Paralelamente a isso, a técnica da metalurgia do pó (*P/M*) baseada na sinterização tem se tornado, nas últimas décadas, cada vez mais importante para a produção de materiais magnéticos, principalmente ímãs permanentes [9, 10]. Em muitos destes casos, esta técnica possibilita a obtenção de ímãs já na forma final, com mínimas operações subseqüentes de usinagem e, concomitantemente, alcançando propriedades magnéticas notáveis. No ano de 1989, estimava-se que 80% do total de ímãs permanentes eram produzidos por metalurgia do pó ou por processos cerâmicos similares [9].

A descoberta de uma nova fase magnética em equilíbrio no sistema ternário Nd-Fe-B (neodímio-ferro-boro) tem sido apontada como um dos mais importantes eventos na área de tecnologia de ímãs permanentes [11]. Desde a metade de 1983, muitos fabricantes de ímãs permanentes na Europa, nos Estados Unidos e no Japão, vêm produzindo comercialmente produtos baseados no composto intermetálico Nd₂Fe₁₄B [3]. Tais ímãs combinam elevada coercividade intrínseca, H_{ci} , com o mais alto produto energia magnética máximo conhecido, $(BH)_{máx}$, parâmetros estes reconhecidos como os dois indicadores mais importantes da

performance de um ímã permanente. A partir daí, os ímãs Nd-Fe-B (principalmente aqueles de composição atômica 15:77:8) têm experimentado um rápido desenvolvimento, tanto em termos de fatia de mercado como em relação a melhorias em suas propriedades físicas. A mais importante família destes ímãs, ímãs Nd-Fe-B sinterizados, representa em torno de 75% desta fatia de mercado, e o seu crescimento mundial é tal que a quantidade produzida mais que dobrou no período de 1988 a 1990, saltando de 650T/US\$138 milhões para 1350T/US\$285 milhões. Considerava-se até então que o Japão respondia por 70%, os EUA por 20% e a Europa por 10% da produção mundial [12].

É realidade que esses ímãs estão substituindo, a nível mundial, os já conhecidos ímãs de Sm-Co (samário-cobalto) em alguns casos, e também estão possibilitando novas aplicações em grande escala, no campo em que baixo custo e elevada performance magnética têm sido solicitados [13]. Decorrente disso, os reflexos desse crescimento deverão ser sentidos também no Brasil, tanto na posição de produtor de terras raras como no papel de usuário destes ímãs. Levando-se em consideração que a presença da terra rara Nd é cerca de oito vezes maior que a da terra rara Sm no mineral monazita [14] e em torno de quinze vezes, em termos gerais [15], torna-se estratégico para o desenvolvimento tecnológico nacional neste setor a gradativa substituição dos ímãs permanentes a base de Sm-Co por ímãs Nd-Fe-B.

A figura 1 apresenta uma série de possíveis aplicações de terras raras em componentes de um carro de passeio. A maioria dos itens diz respeito ao uso de ímãs permanentes do tipo Sm-Co ou Nd-Fe-B em motores elétricos e auto-falantes. Estes componentes já estão sendo empregados, regularmente, em modernos automóveis e demais meios de transporte avançados.

A pesquisa aqui descrita tem por objetivo a obtenção de ímãs Nd-Fe-B via metalurgia do pó e sob condições bem próximas daquelas disponíveis em ambiente industrial, ou sejam, sem a utilização de uma *glove box* para o manuseio do pó da liga e sem o emprego de equipamentos sofisticados para a efetivação das diversas etapas de processamento. Particularmente, é apresentado um estudo referente a uma das etapas mais críticas do processamento, com a substituição da trituração mecânica da liga fundida pelo processo de decrepitação por hidrogênio (*HD*). Investigações quanto à influência de diferentes granulometrias sobre as principais propriedades magnéticas de ímãs Nd-Fe-B sinterizados foram também realizadas, sendo então relatadas.

Em termos de Instituição, este trabalho pretende servir de continuidade para uma linha de desenvolvimento de ímãs permanentes a base de ligas de terras raras e metais de

transição (TR-MT), que vem sendo conduzida no Laboratório de Materiais (LABMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. Significativos trabalhos realizados nesta Instituição antecederam esta pesquisa [16, 17], fornecendo sugestões e incentivando a concretização das diversas etapas aqui apresentadas. O domínio da tecnologia de fabricação de ímãs SmCo_5 , via metalurgia do pó [16], foi de fundamental importância para que a mesma conquista ocorresse para os ímãs $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, escopo do presente estudo.

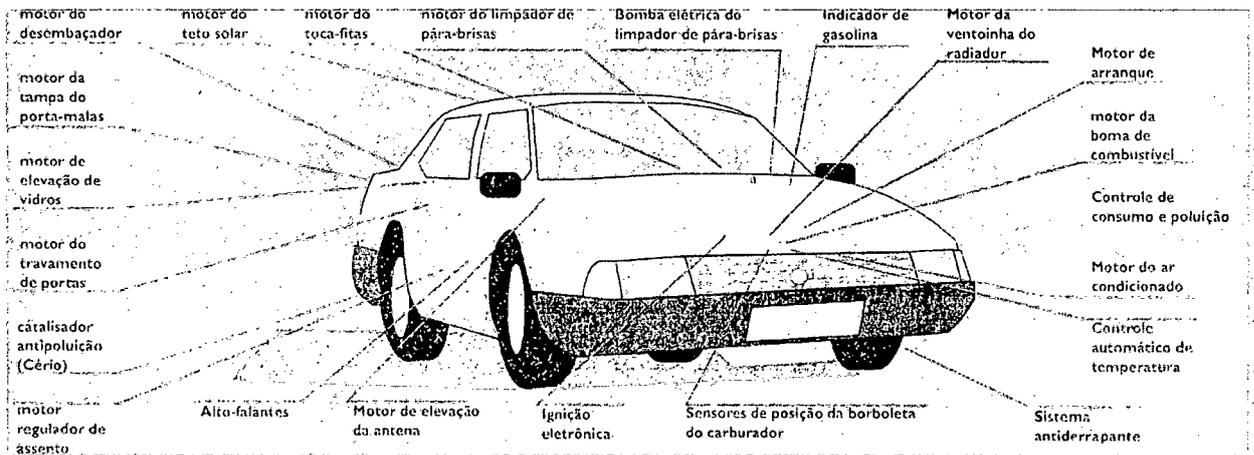


Figura 1 - Um automóvel "raro". Aplicações de terras raras e de ímãs de terras raras - metais de transição em componentes de um automóvel [7].

CAPÍTULO 2

ÍMÃS DE COMPOSIÇÃO BÁSICA Nd-Fe-B - FUNDAMENTOS

Historicamente, o desenvolvimento de ímãs após a Segunda Grande Guerra baseia-se na idéia da necessidade de obtenção de um material com cristais suficientemente pequenos, para que estes possam apresentar somente um domínio magnético, não contendo, assim, paredes de domínios que possam se movimentar; poderia ocorrer, desta forma, alteração na magnetização somente por rotação homogênea dos momentos magnéticos atômicos, e não por movimentação de paredes de domínios magnéticos [18].

Para a obtenção de um ímã com propriedades próximas das ideais, muitas condições precisam ser satisfeitas [8]:

- i)* sua magnetização de saturação (M_s) deve ser tão alta quanto possível, para garantir uma elevada magnetização remanente (M_r) - fig. 5, seção 2.2;
- ii)* o ímã precisa apresentar uma temperatura de Curie (T_c) (*) bem mais alta que a ambiente, para assegurar a elevada magnetização na temperatura ambiente;
- iii)* ele deve ter uma elevada coercividade intrínseca (H_{ci}), grande o suficiente para apresentar uma curva de desmagnetização linear no segundo quadrante do seu laço de histerese máximo ($B/\mu_0 H = 1$, onde $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{Tm/A}$, no S.I., e representa a constante magnética [19]) e;
- iv)* a matéria-prima do ímã precisa estar disponível, ou seja, deve consistir de elementos de uso industrial, para evitar riscos do ponto de vista de suprimento e de reservas naturais.

É importante ressaltar que praticamente todos os ímãs permanentes a base de terras raras sinterizados, produzidos comercialmente, apresentam microestruturas multifásicas complexas [3]. Quando a anisotropia magneto-cristalina do material é alta, como no caso do composto ternário $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, elevados valores para a coercividade intrínseca (H_{ci}) (**) podem ser alcançados.

(*) Temperatura acima da qual um material ferro- ou ferrimagnético torna-se paramagnético [1].

(**) Propriedade magnética fundamental que será apresentada no decorrer deste capítulo.

O custo final de um ímã permanente é função de muitos fatores. A parcela referente à liga inicial representa de 10 a 25% do total, dependendo da composição, e o restante advém das etapas de processamento [12]. Cabe mencionar que, para alguns ímãs, as operações de usinagem podem representar até 50% do custo total.

2.1 - COMPARAÇÃO COM OUTROS ÍMÃS PERMANENTES

A fig. 2 ilustra bem o progresso alcançado desde o surgimento dos ímãs permanentes. Ela comparara o volume de diferentes corpos magnéticos permanentes, dimensionados de tal forma que os mesmos apresentam a mesma energia magnética total [19]. Além disso, a área de cada seção transversal (ϕ) destes ímãs é menor quanto maior a indução magnética (B), de tal maneira que o fluxo magnético ($B\phi$) é o mesmo para todos eles.

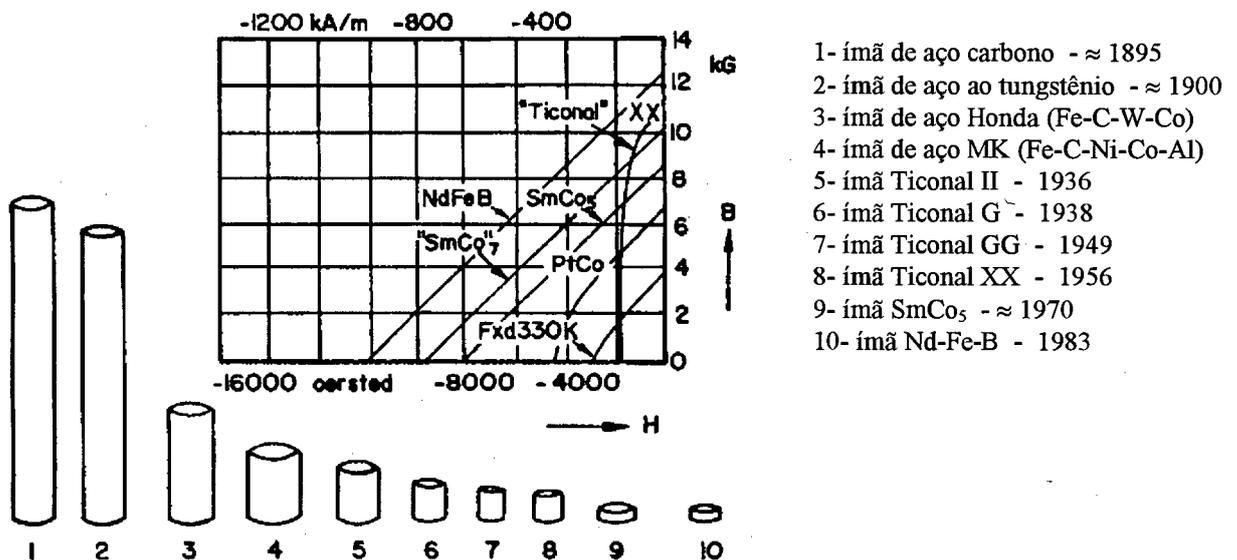


Figura 2 - Representação esquemática de corpos magnéticos fabricados a partir de diferentes materiais iniciais [19].

O produto energia $(BH)_{\text{máx}}$ aumenta constantemente da esquerda para a direita, e as variações correspondentes de B e H (intensidade de campo magnético) são refletidas pelas variações da área da seção transversal (ϕ) e do comprimento L dos ímãs, respectivamente. Assim sendo, o produto $H \times L$ é também mantido constante em toda a série de ímãs. Nota-se claramente o grande avanço obtido com a descoberta dos ímãs Nd-Fe-B, em termos da

possibilidade de miniaturização, viabilizando assim a redução de peso e volume em importantes áreas de aplicação dos mesmos, como em supercomputadores e veículos aeroespaciais. Na legenda, ao lado da identificação dos ímãs, é apresentado o avanço cronológico desde o surgimento do ímã de aço carbono. A fig. 2 apresenta ainda o 2º quadrante da curva de histerese, para alguns ímãs citados e variantes destes.

A fig. 3 organiza estes ímãs por meio dos tipos e variantes existentes, mostrando a faixa de valores de produto energia alcançados por eles [20].

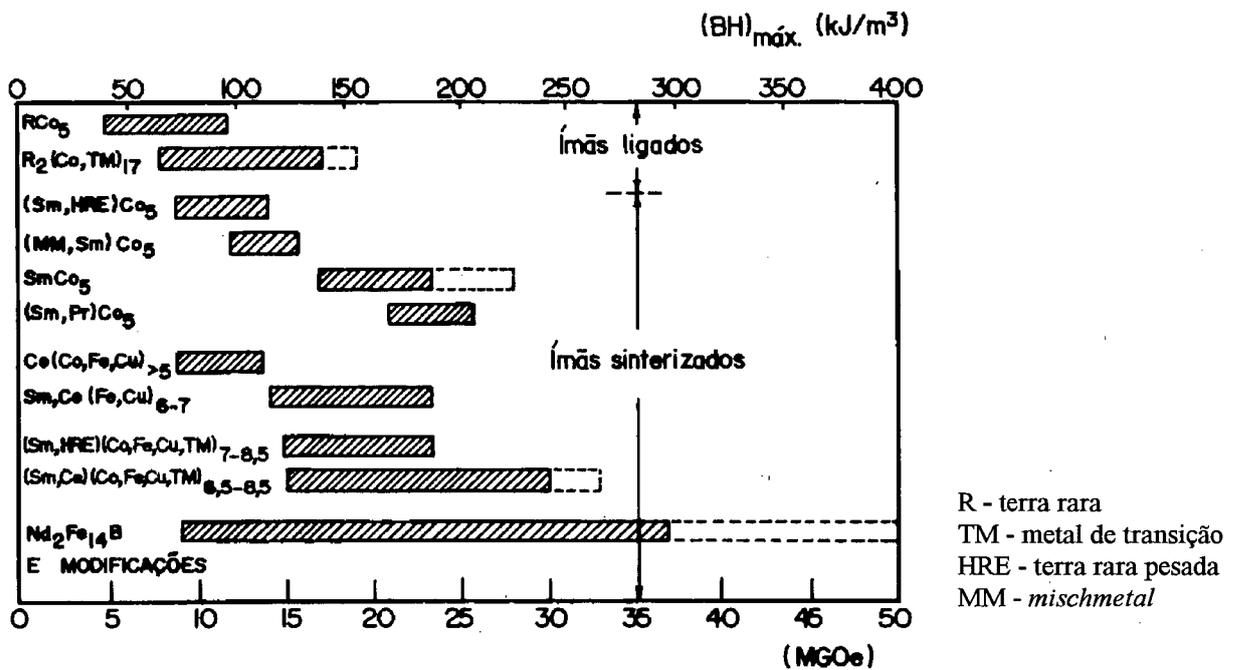


Figura 3 - Variação do produto energia estático para importantes ímãs de terras raras. ([////]) produtos comerciais; [] valores de laboratório [18].

A tabela 1 apresenta e compara as principais propriedades magnéticas de importantes classes de ímãs permanentes. São levados em consideração a remanência (Br), a coercividade (Hc) e o produto energia (BH)_{máx.}, com as unidades no Sistema Internacional (S.I.). Torna-se bastante evidente o notável aumento nas propriedades magnéticas, obtido com o emprego de ligas de terras raras com metais de transição, principalmente no caso de neodímio-ferro.

Finalmente, o gráfico da fig. 4 mostra curvas de desmagnetização clássicas para um ferrite, um alnico e alguns ímãs de terras raras, que são os principais tipos de ímãs permanentes empregados atualmente [9]. Examinando-se o gráfico, pode-se observar que os ferrites em geral têm uma baixa polarização magnética de saturação e uma coercividade de cerca

de 3kA/cm. Apresentam uma curva de desmagnetização com boa retangularidade, e os materiais de baixo custo usados na sua fabricação representam uma vantagem em relação aos demais. Já os ímãs alnico (Al, Ni, Co) apresentam uma altíssima polarização magnética (*) de saturação, porém muito baixa coercividade. Por possuírem ótima estabilidade térmica, comportam-se bem quando usados em dispositivos de medição.

Tabela 1 - Características magnéticas típicas das principais classes de materiais magnéticos permanentes [4].

Material	Br (T)	Hc (kA/m)	(BH) _{max} (kJ/m ³)
aço-C	1,0	5,0	2,4
aço-Co	0,9	20	8,0
Fe-Ni-Al (Alni)*	0,55	40	10
Fe-Ni-Al-Co isotrópico (Alnico)	0,55-0,8	45-70	11-16
Fe-Ni-Al-Co anisotrópico (Alcomax)	0,75-1,3	50-170	30-50
Fe-Ni-Al-Co colunar (Columax)	1,0-1,4	60-140	55-75
Ferrite de Ba (Sr) (Ferroxdure)	0,2-0,45	135-290	6,5-35
Ferrite de Ba (Sr) <i>bonded</i>	0,1-0,25	75-185	2,5-16
Samário-Cobalto SmCo ₅	0,7-0,95	480-750	95-180
Samário-Cobalto Sm ₂ Co ₁₇	1,0	480-750	192-210
Samário-Cobalto <i>bonded</i>	0,5-0,99	350-500	45-130
Nd-Fe-B sinterizado (Neomax)	1,1-1,2	775-840	215-290
Nd-Fe-B <i>pressed</i> (Magnequen)	0,8-1,2	520-840	104-256
Nd-Fe-B <i>bonded</i> (Magnequen I)	0,6	425	64

* denominações comerciais aparecem entre parênteses

- conversões mks (SI) → cgs: 1T = 10kG
1kA/m = 12,57x10⁻³kOe
1kJ/m³ = 12,57x10⁻²MGOe

Ainda na fig. 4, nota-se que as polarizações de saturação dos ímãs SmCo₅ e Sm₂(Co,Cu,Fe,Zr)₁₇, iguais a 0,9 e 1,15T respectivamente, são muito maiores quando comparadas com aquelas dos ímãs ferrites. Em função da alta coercividade, na faixa de 15 a 25 kA/cm, esses ímãs resistem a fortes campos magnéticos reversos, sem sofrerem efetivamente nenhuma perda irreversível. Comparativamente, são materiais caros, mas permitem a otimização de muitos dispositivos que os empregam, reduzindo assim o custo de uma maneira global.

Por sua vez, uma também alta polarização de saturação (de cerca de 1,2T) pode

(*) A polarização magnética (J, em Tesla [T]) está relacionada com a magnetização (M, em A/m) pela expressão $J = \mu_0 M$; com a densidade de fluxo (ou indução magnética B, em Tesla) e com a intensidade de campo (H, em A/m) pela expressão $B = J + \mu_0 H$ [19].

ser obtida com o uso dos relativamente novos ímãs Nd-Fe-B. A coercividade destes ímãs ternários fica na faixa de 8 a 10 kA/cm. Esta última propriedade pode ser majorada com a substituição parcial de neodímio por outros elementos de liga, tais como o disprósio (Dy) [9]. Cabe frisar que a propriedade que distingue efetivamente os ímãs Nd-Fe-B dos demais é o seu produto energia $(BH)_{\text{máx}}$, o qual alcança 290kJ/m^3 (ver tabela 1), valor bem maior que aqueles alcançados pelos melhores ímãs a base de Sm-Co. Revisões mais apuradas a respeito do desenvolvimento de ímãs permanentes podem ser encontradas na literatura [5, 9, 20].

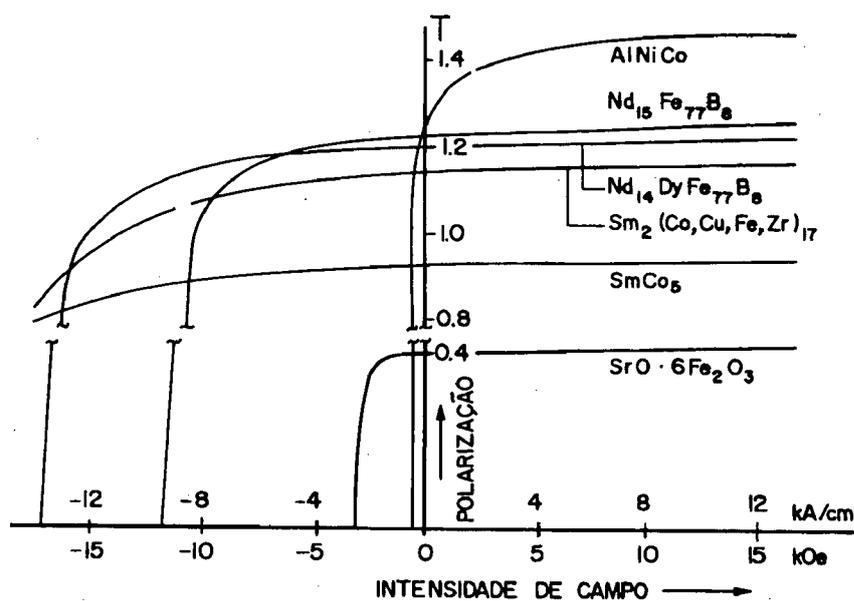


Figura 4 - Curvas de desmagnetização J (H) de diferentes ímãs permanentes sinterizados [9].

2.2 - PROPRIEDADES DESEJÁVEIS NOS ÍMÃS PERMANENTES

As características mais relevantes e esperadas de um ímã são, logicamente, suas propriedades magnéticas. Para ímãs baseados em Nd-Fe-B, tais propriedades são determinadas tanto pelas características físicas *intrínsecas* das fases existentes (campo de anisotropia - H_A , magnetização de saturação - M_s e temperatura de Curie - T_c), como pelas características *extrínsecas* da microestrutura apresentada [21]. Conseqüentemente, todas ou parte destas propriedades precisam ser melhoradas quando a intenção é aperfeiçoar o material. Assim sendo, as relações entre fases e o desenvolvimento da microestrutura devido a certos parâmetros de sinterização (no caso de ímãs produzidos por metalurgia do pó) devem ser conhecidos pelos fabricantes.

Será apresentada, a seguir, uma breve revisão sobre a curva de magnetização de um ímã. A fig. 5 mostra as curvas de magnetização para B (indução magnética ou densidade de fluxo) e para M (magnetização), formando os chamados “laços de histerese” do ímã. É oportuno mencionar que a discrepância existente entre as curvas B x H e M x H encontra-se bastante ampliada, para melhor compreensão da figura.

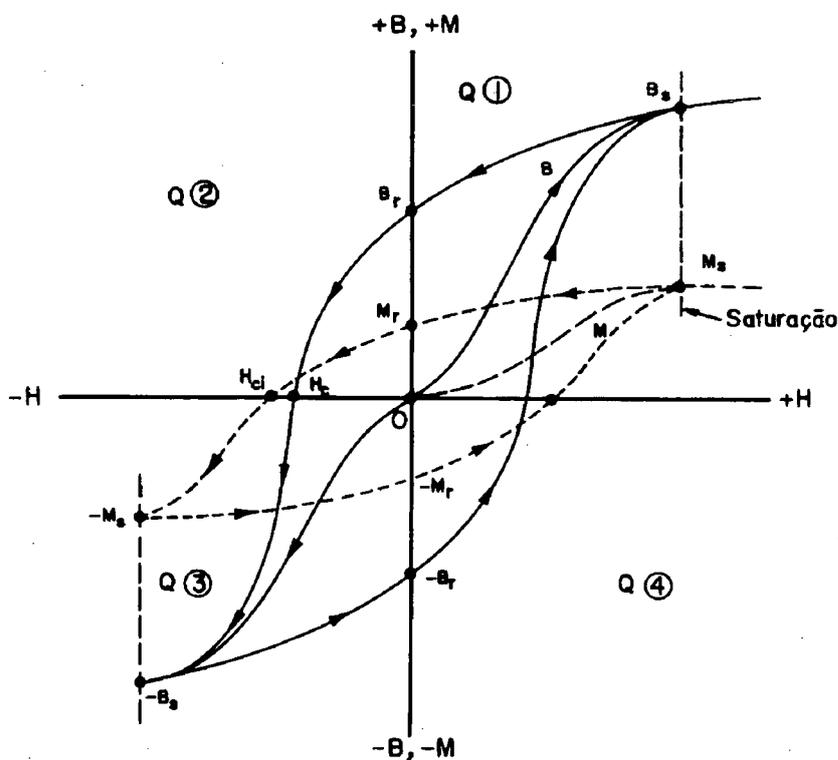


Figura 5 - Curvas de magnetização B x H e M x H, originando laços de histerese para um ímã.

H = campo magnético externo aplicado. Figura adaptada da ref. [1].

Observando-se a fig. 5, nota-se que com a crescente aplicação de um campo H, o material vai sendo induzido magneticamente, até que seja atingida a chamada indução de saturação, B_s , na direção positiva. Internamente, durante a magnetização do ímã, ocorre um gradativo alinhamento dos momentos magnéticos dos íons, originando a magnetização M, que tem o seu valor maximizado em M_s , magnetização de saturação (condição de máximo alinhamento).

No caso de ser suficiente a aplicação de um pequeno campo H para produzir a saturação magnética de um material, este material é dito “magneticamente mole”. Por outro lado, se para ser atingida a magnetização de saturação M_s , torna-se necessário o emprego de campos muito altos, este material é denominado “magneticamente duro” ou “permanente”. Geralmente,

materiais magneticamente moles e magneticamente duros apresentam diferentes valores para M_s [1]. Os materiais magnéticos permanentes podem ser entendidos também como aqueles materiais que dão origem a grandes histereses (alta remanência, B_r , e elevadas coercividades, H_c) [19]. A fig. 6 compara as curvas de magnetização para estes dois tipos de materiais magnéticos. Nota-se que a curva de magnetização de um material magnético permanente é caracterizado pela sua “retangularidade”. A princípio, quanto mais perfeita for esta retangularidade, melhor será a performance do mesmo. Os comentários a serem feitos na continuidade deste texto referir-se-ão aos materiais magneticamente duros ou permanentes, escopo deste trabalho.

Se H for reduzido a zero, partindo-se agora de B_s (fig. 5), a indução diminuirá até atingir B_r , que é denominada remanência, retentividade ou indução magnética residual. Esta grandeza representa, assim, a densidade de fluxo magnético que permanece associada ao material, após o campo externo H ter sido retirado, depois da saturação ter sido alcançada. A *remanência* B_r surge então como a primeira propriedade importante de um ímã permanente.

Quando o campo H é invertido continuamente, a indução magnética decresce do valor de B_r até tornar-se nula, no momento em que o campo “negativo” aplicado for igual à coercividade H_c (2º quadrante, na fig. 5). Esta grandeza representa, desta forma, o campo reverso requerido para “forçar” o material a retornar ao estado de indução nula.

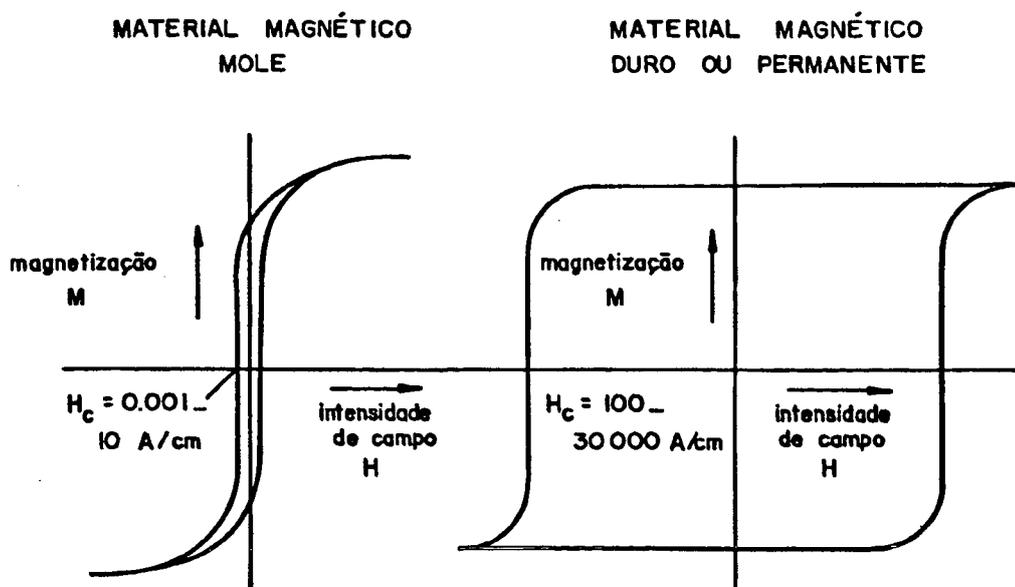


Figura 6 - Curvas de magnetização para um material magnético mole e para um material magnético duro [9].

É importante mencionar que, uma vez atingida a coercividade H_c (com B sendo igual a zero), a magnetização M é ainda positiva e é dada por $H_c/4\pi$, pois a correlação entre B , H e M , no sistema cgs, é dada por

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M} \quad [1]. \quad (1)$$

Deste modo, o campo magnético reverso necessário para reduzir a magnetização M a zero é chamado de coercividade intrínseca H_{ci} e é, pelo exposto, normalmente maior que H_c . Apesar da definição, H_c e H_{ci} são geralmente escritas como quantidades positivas, não sendo levado em consideração o sinal (-).

A coercividade (também denominada de campo coercivo ou força coerciva) dos ímãs permanentes baseados no sistema R-Fe-B (R = terra-rara) é principalmente determinada pela anisotropia magneto-cristalina da fase magnética dura (fase $Nd_2Fe_{14}B$ ou ϕ) [22]. Por sua vez, a coercividade intrínseca dos ímãs Nd-Fe-B sinterizados é determinada pela nucleação de domínios reversos e pela expansão destes núcleos “reversados” [23], que é impedida pela camada de fase rica em Nd (não-magnética) existente nos contornos de grão.

A *coercividade intrínseca* H_{ci} representa, então, a segunda propriedade importante que caracteriza um ímã permanente.

Caso o campo magnético reverso seja novamente ampliado, a saturação na direção “negativa” será também alcançada, em $-B_s$ (ver fig. 5). Com a redução do campo para zero e outra vez aplicado na direção inicial (“positiva”), a indução B seguirá a curva $-B_s$, $-B_r$, $+B_s$, e estará definido o laço de histerese para o ímã considerado.

A terceira propriedade magnética importante para um ímã permanente é o seu *produto energia* $(BH)_{máx}$, definido como o produto resultante da densidade de fluxo B pelo campo H correspondente, no segundo quadrante da curva de magnetização (fig. 5). Esta propriedade representa a “potência magnética” disponível, associada ao ímã.

Se o laço de histerese para um dado material magnético é conhecido, torna-se relativamente fácil determinar o produto energia de um corpo magnético particular confeccionado deste material. Isto pode ser ilustrado por meio da fig. 7, onde três diferentes casos são considerados [19].

É mostrado, na fig. 7.I, o segundo quadrante do laço de histerese de um material magnético duro. Neste quadrante, o campo é oposto à densidade de fluxo (campo desmagnetizante). O ponto (a) sobre a curva B-H representa o ponto de trabalho para um ímã

sujeito a relativamente pequenos campos desmagnetizantes. Tal situação é encontrada, por exemplo, com um corpo magnético na forma de “bastão”, em seu próprio campo desmagnetizante ($L \gg D$, L = comprimento e D = diâmetro). O ponto de trabalho de um corpo magnético na forma de um “disco” é indicado por (c). O produto energia (BH) desses dois corpos magnéticos é dado pela área superficial dos retângulos correspondentes mostrados na figura. Estes produtos energia (escala horizontal) são comparados com a densidade de fluxo (escala vertical) na fig. 7.II.

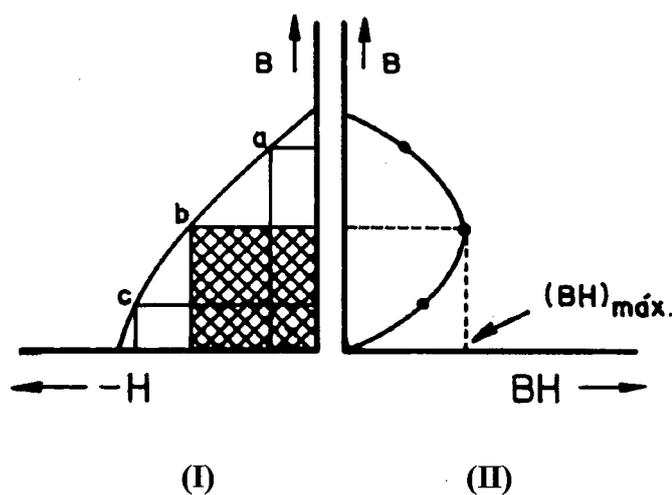


Figura 7 - (I) Segundo quadrante do laço de histerese para um material magneticamente duro, ou permanente; (II) produto energia (BH) em função de B [19].

Pode ser verificado que os dois valores de (BH) mencionados acima são de magnitude moderada quando comparados com aqueles dos corpos magnéticos de forma intermediária a (a) e (c). O maior valor possível do produto energia deste material magnético particular é alcançado com um corpo magnético cujo ponto de trabalho esteja localizado sobre a curva B - H em uma posição em que B se iguale a $\mu_0 H$; este ponto é indicado por (b), na figura, sendo o produto energia correspondente indicado por $(BH)_{\text{máx}}$ (ou pela área hachurada no lado esquerdo da figura). A variação do produto energia máximo $(BH)_{\text{máx}}$, com a forma do ímã, denota a importância do conhecimento desta curva pelo engenheiro projetista que irá fazer uso destes ímãs em circuitos magnéticos, para que o mesmo possa otimizar o uso do potencial magnético existente.

O produto energia máximo é também um dos critérios mais largamente empregados para julgar a adequabilidade de um dado material magnético permanente para uma dada aplicação. A magnitude deste produto pode ser demonstrada como sendo igual a duas vezes

a energia potencial do campo magnético na parte externa do ímã, dividida pelo volume do mesmo [19]. Porém, uma vez que a utilização do produto $(BH)_{\text{máx}}$ como critério é limitada principalmente às aplicações estáticas, o valor da coercividade intrínseca é de fundamental importância em muitas aplicações. Através de resultados de espectroscopia Mössbauer, Pan *et al.* [24] comenta que a coercividade cresce sucessivamente nas ligas Nd-Fe-B quando o teor de Nd aumenta de 14 até 20%, diminuindo, no entanto, a remanência e o produto energia máximo.

Além das propriedades magnéticas acima citadas, outras propriedades tais como resistência à corrosão, estabilidade mecânica e química, peso, resistência elétrica e percentual de porosidade são igualmente importantes, para que um ímã permanente seja adequado para uma dada aplicação específica [19].

2.3 - TÉCNICAS EXISTENTES PARA A FABRICAÇÃO DOS ÍMÃS Nd-Fe-B

Até o presente, três métodos podem ser empregados na obtenção de ímãs permanentes a base de Nd-Fe-B: *metalurgia do pó* (sinterização do material) [2], consolidação do material rapidamente solidificado (processo “*melt spinning*”) [25] e “*mechanical alloying*” [26].

2.3.1 - METALURGIA DO PÓ

Esta técnica permite a orientação das partículas em campo magnético durante a etapa de compactação do pó, o que propicia a obtenção de excelentes propriedades magnéticas em uma direção preferencial. No caso das ligas Nd-Fe-B, isto é bastante vantajoso, uma vez que as mesmas possuem a fase magnética $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, que apresenta estrutura tetragonal e com forte anisotropia magneto-cristalina na direção do eixo “c”, podendo assim ser orientada na direção do campo. Por ser esta a técnica empregada neste trabalho de pesquisa, a mesma será melhor apresentada e discutida no capítulo 3, a seguir.

2.3.2 - SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA (“MELT-SPINNING”)

Ligas Nd-Fe-B podem ser rapidamente solidificadas, objetivando a produção de pós magneticamente isotrópicos. Estes pós podem então ser processados diretamente, formando ímãs “ligados” a polímeros ou, por compactação a quente, ímãs anisotrópicos com níveis de

energia superiores a 40MGOe (318kJ/m^3). O processo de solidificação rápida usado é, tipicamente, o “melt spinning”.

A fabricação de ímãs Nd-Fe-B, segundo esta técnica, consiste primeiramente na fusão da matéria-prima (liga, pré-ligas ou componentes na forma elementar) em um tubo de quartzo, sob vácuo ou em um gás inerte. Em seguida, o material fundido é borrifado, sob pressão de argônio, através de um orifício (na parte inferior do tubo de quartzo) sobre a superfície de um substrato rotativo frio refrigerado a água (normalmente um disco ou roda de cobre), para formar uma fita ou tira alongada e frágil. Com isso, taxas de resfriamento superiores a 10^6K/s podem ser obtidas [3]. A microestrutura do produto resultante é formada de microcristais inferiores a $0,1\mu\text{m}$ em diâmetro, quase 100 vezes menores que o tamanho de grão normal do material sinterizado [26]. Desta forma, uma microestrutura magneticamente dura e estável pode ser obtida diretamente do material no estado fundido [27].

A fig. 8 apresenta, de forma esquemática, o aparato usado para a produção das fitas alongadas, produto do processo “melt-spinning”. Este material possui normalmente de 30 a $50\mu\text{m}$ de espessura e aproximadamente 1,5mm de largura. Os ímãs são então produzidos a partir do processamento dessas fitas, conforme será visto em seguida.

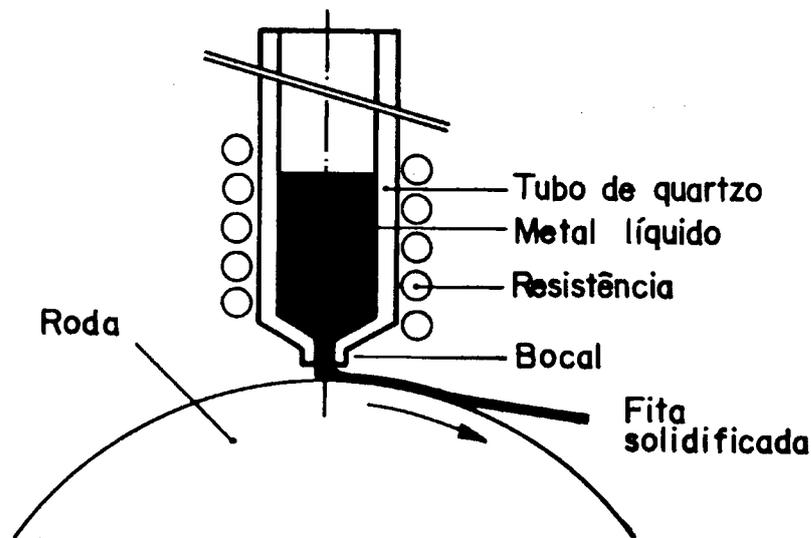


Figura 8 - Aparato típico utilizado no processo “melt-spinning” [3].

2.3.2.1 - Ligação com Polímeros (“Polymer Bonding”)

O caminho mais simples para a utilização de fitas de Nd-Fe-B com adequadas propriedades magnéticas duras (obtidas com o uso de uma taxa de resfriamento crítica) consiste

na compactação destas fitas até a obtenção de uma alta densidade, seguida da colagem dos fragmentos da fita, formando um ímã do tipo “ligado” [19]. Para isso, os fragmentos da fita são misturados com uma resina epoxi sólida, antes da compactação. Alternativamente, uma resina epoxi líquida pode também ser usada, a qual é impregnada a vácuo no ímã formado, após a compactação. A fig. 9.I.A mostra uma representação esquemática da seção transversal de um ímã permanente Nd-Fe-B baseado em fitas produzidas por solidificação rápida, compactado a frio e ligado com resina [15]. Valores típicos de produto energia para estes ímãs ficam em torno de 72kJ/m^3 [19].

2.3.2.2 - Compactação a Quente (“Hot Pressing”)

Bons resultados podem ser alcançados quando fitas de Nd-Fe-B obtidas pelo processo “melt spinning” são compactadas a quente. O procedimento “hot pressing” pode ser descrito como segue [15]:

- i) fragmentos da fita são carregados dentro de uma matriz de grafite ou de outro material apropriado para altas temperaturas. Normalmente, esta matriz é pré-aquecida a aproximadamente 700°C em vácuo ou em outra atmosfera protetora e;
- ii) após o material ter alcançado a temperatura desejada, uma pressão uniaxial é aplicada.

De acordo com Lee [15], propriedades magnéticas otimizadas são obtidas para temperaturas na faixa de $725 \pm 25^\circ\text{C}$, pressões de $140 \pm 70\text{MPa}$ e tempos da ordem de 1 minuto. As figuras 9.I.B e 9.I.C apresentam seções transversais esquemáticas de amostras compactadas a quente (sem e com o uso de matriz, respectivamente), obtidas a partir de fitas produzidas por solidificação rápida. As figuras 9.II.A e 9.II.B mostram, de forma simplificada, as compactações com e sem o uso de matriz, respectivamente.

Como vantagens desse processo de deformação a quente podem ser citadas [27]:

- i) esta técnica presta-se a uma operação contínua e de alto volume, com poucas etapas de manufatura;
- ii) uma vez que o corpo é conformado a quente em uma matriz, a peça resultante possui forma final ou próxima desta, exigindo poucas ou nenhuma operação de acabamento e;
- iii) este processo é especialmente apropriado para a produção de corpos alinhados magneticamente na direção radial, seja na forma de “arco” ou na forma de “anél”.

No entanto, este método encontra problemas em termos de uniformidade magnética dentro de um dado corpo. Enquanto alcançar esta uniformidade é relativamente

simples em peças simétricas, como superfícies circulares ou anéis extrudados, o processo é mais complexo para peças assimétricas.

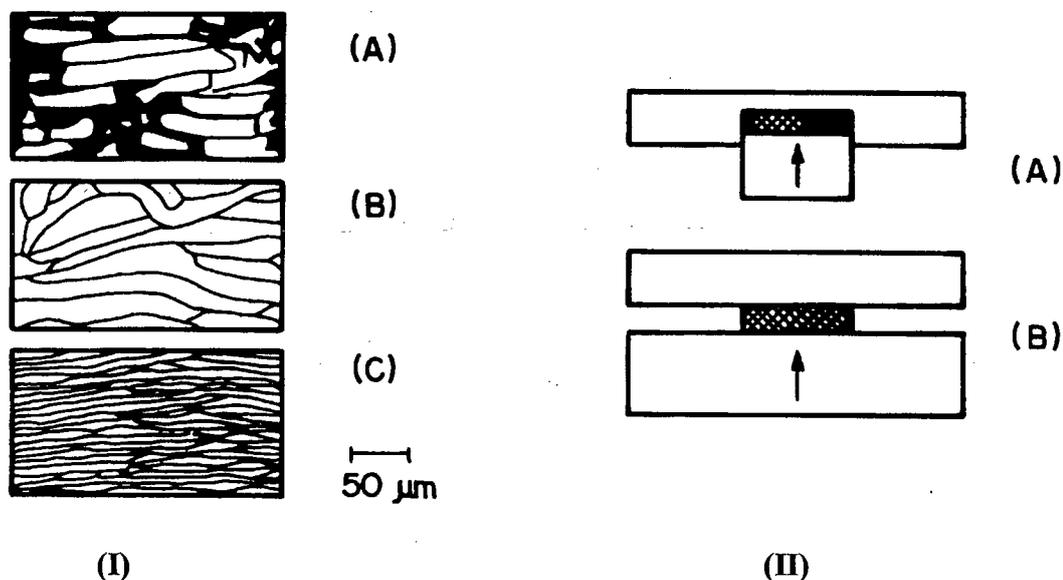


Figura 9 - (I) Cortes transversais à direção de compactação de corpos magnéticos permanentes, baseados em fitas Nd-Fe-B obtidas por solidificação rápida: (A) compactado a frio e ligado com resina; (B) compactado a quente; (C) carregamento em matriz, seguido de compactação a quente. (II) Representação esquemática de: (A) compactação em matriz; (B) compactação sem matriz. Figura adaptada de [15].

2.3.3 - "MECHANICAL ALLOYING"

Visando a produção posterior de ímãs, um processo alternativo para a obtenção da liga Nd-Fe-B pode ser a técnica de "mechanical alloying", seguida de reação no estado sólido. Schultz *et al* [26], pesquisadores da Siemens (RFA), publicaram ser possível a obtenção de pó Nd-Fe-B magneticamente isotrópico, a partir de pós elementares, com propriedades magnéticas similares àquelas do material produzido por solidificação rápida. Este processo é realizado em um moinho misto de bolas-planetário de alta energia, sob atmosfera inerte. Os pós são misturados na composição desejada e selados sob argônio (O_2 , $H_2O < 1\text{ppm}$) em um cilindro de aço juntamente com as bolas, também de aço. Durante o processo, as partículas de pó são aprisionadas pela colisão das bolas, lentamente deformadas e gradativamente caldeadas a frio, resultando em partículas formando "camadas". Com o prosseguimento da moagem, ocorre um

refinamento da microestrutura. Investigações microestruturais detalhadas mostram que as partículas de pó resultantes consistem de camadas muito finas de Fe- α com cerca de 4-5% at. de Nd dissolvidos como soluto, além de camadas de neodímio puro. As partículas de boro estão presentes finamente dispersas entre as partículas de Fe-Nd.

Após o processo “mechanical alloying”, a fase magnética dura Nd₂Fe₁₄B é formada por meio de uma reação no estado sólido, normalmente realizada a 600°C por 1 hora [26], após a qual a fase Fe- α desaparece completamente. Como em muitas aplicações é necessário o uso de material magnético anisotrópico, esta técnica precisa ser melhor desenvolvida para permitir a obtenção de ligas com esta característica.

2.4 - DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA TERNÁRIO Nd-Fe-B

Após quase uma década desde a primeira publicação relatando a possibilidade do uso da liga Nd-Fe-B na fabricação de ímãs permanentes [2], grandes esforços foram e vêm sendo ainda aplicados na tentativa de se determinar corretamente o diagrama de fases ternário para Nd, Fe e B [28, 29, 30, 31]. Estas investigações concentram-se especialmente no lado binário Nd-Fe e imediações, região que principalmente influencia na escolha dos processos de fabricação mais adequados para esses ímãs [8].

Os primeiros estudos foram realizados por Chaban *et al.* [32], que, após investigarem a seção isotérmica a 600°C do diagrama de fases Nd-Fe-B (a 400°C para a porção rica em Nd), publicaram a existência de três fases ternárias (Nd₃Fe₁₆B, NdFe₄B₄ e Nd₂FeB₃), além da não ocorrência de fases líquidas nesta temperatura (após novas pesquisas, realizadas por pelo menos três grupos independentes, descobriu-se que as composições corretas para os dois primeiros compostos citados acima são, respectivamente, Nd₂Fe₁₄B e Nd_{1,1}Fe₄B₄).

Posteriormente, Stadelmaier *et al.* [33] e também Buschow *et al.* [34] examinaram uma outra seção isotérmica, a 900°C (700°C para a região rica em Nd). A relação de fases a 900°C não difere daquela a 600°C, com exceção para o aparecimento de uma fase líquida rica em Nd, no lugar de Nd, a 600°C [35]. Hiraga *et al.* [36] e Matsuura *et al.* [28] também estudaram a construção do diagrama de fases Nd-Fe-B, partindo da determinação da projeção da *liquidus* para então determinarem o restante do diagrama. Utilizaram, na faixa de composições onde a percentagem de B é menor do que 35% at., mais de 100 lingotes com diferentes composições, preparados por fusão por indução. Tsai *et al.* [29] e Zhang *et al.* [37], com base nas informações

já existentes a cerca do sistema Nd-Fe-B, igualmente realizaram importantes estudos sobre a relação de fases neste sistema. Trabalhando com o mesmo intuito e com amostras fundidas a arco, Schneider *et al.* [35] investigaram, através de metalografia e análise térmica diferencial (DTA), a porção rica em ferro do diagrama. Estudaram a relação de fases em uma seção isotérmica a 1000°C na projeção da *liquidus* e em quatro seções verticais.

A fig. 10 apresenta os resultados de Buschow *et al.*, onde aparecem os três compostos ternários, a saber: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (T1), $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (T2) e Nd_2FeB_3 (T3).

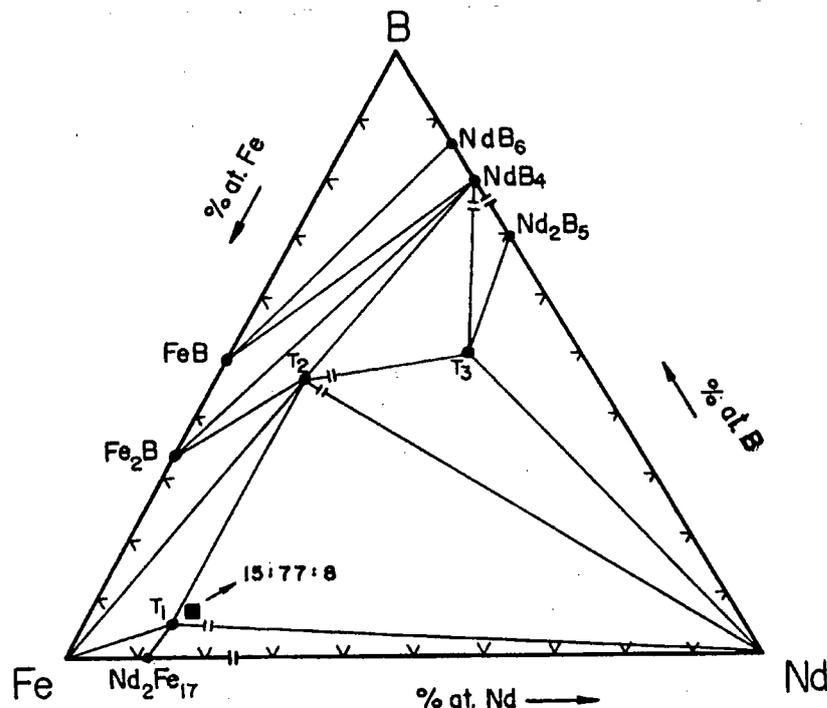


Figura 10 - Seção isotérmica do diagrama de fases Nd-Fe-B, a 900°C para as ligas pobres em Nd e a 700°C para as ligas ricas em Nd (■ ⇒ liga de composição nominal 15:77:8) [34].

As fases $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$, conhecidas na literatura técnica como fases “ ϕ ” e “ η ”, respectivamente, serão descritas na seção ulterior. A fase Nd_2FeB_3 , também conhecida como fase “ ρ ”, é de menor importância, pois não aparece normalmente na microestrutura das ligas Nd-Fe-B empregadas na produção de ímãs permanentes. Essas três fases intermetálicas estáveis apresentam temperaturas de Curie (T_c) na faixa de $310 \pm 5^\circ\text{C}$ para ϕ , 10 a 13K para η e 64K para ρ [28, 38, 39].

Examinando-se a localização do composto T1, na fig. 10, nota-se que a região imediatamente próxima a este compreende quatro seções verticais pseudo-binárias e quatro regiões trifásicas (T1-Fe- $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, T1-Fe-T2, T1-T2-Nd e T1-Nd- $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$). Desta forma, a liga

de composição nominal 15:77:8, material de partida para a fabricação dos ímãs Nd-Fe-B segundo Sagawa *et al.* [2] e que está representada na fig. 10 pelo símbolo “■”; deve apresentar três fases em equilíbrio: T1 ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ou ϕ), T2 ($\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ ou η) e Nd. A fase Nd, na verdade, é uma fase rica em Nd e que, devido a dificuldades de caracterização, é comumente representada como Nd puro. Nota-se então que as composições de liga comumente usadas na fabricação desses ímãs permanentes desviam-se da composição estequiométrica. Conforme será visto na seção 2.5, que descreve as fases citadas acima, muitos pesquisadores [23, 24, 40] continuam investigando a real composição da fase rica em Nd, e sabe-se hoje tratar-se de uma fase que pode apresentar várias relações Nd:Fe.

A seção isotérmica do sistema Nd-Fe-B a 1000°C, estudada por Schneider *et al.*, é apresentada na figura 11. Os resultados obtidos concordam relativamente bem com aqueles publicados por Chaban, Buschow, Stadelmaier *et al.*, para seções isotérmicas a 600 e 900°C. Observa-se, no entanto, que há uma diferença na região compreendida entre Fe-Fe₂B- ϕ - η , onde a *tie line* (Fe + η) mostrada para temperaturas de 900°C e abaixo desta é substituída por outra *tie line* (Fe₂B + ϕ), a 1000°C. Esta modificação sugere a existência da transição Fe₂B + ϕ → Fe + η , com Fe e η tornando-se estáveis em temperaturas menores ou iguais a 900°C [35].

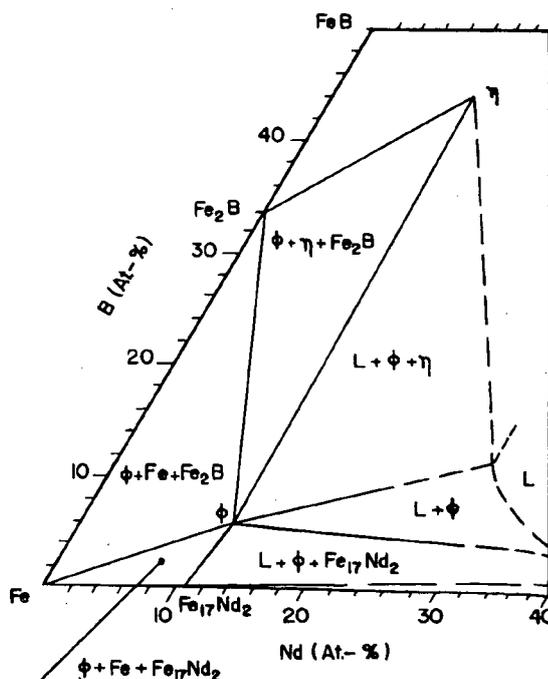


Figura 11 - Seção isotérmica parcial do sistema ternário Nd-Fe-B, na temperatura de 1000°C.

Esta região é de principal interesse para a fabricação de ímãs permanentes [35].

A nucleação do composto ϕ acontece através da reação peritética $L + Fe-\gamma \rightarrow \phi$, que ocorre sobre uma *tie line* crítica a 1180°C, segundo alguns pesquisadores [29, 33, 35], ou a 1155°C, segundo Matsuura *et al.* [28]. De acordo com os estudos de Schneider *et al.* [35], a temperatura de formação da fase ϕ sofre uma variação, quando o sistema passa de estável para metaestável, apesar da temperatura *liquidus* não se modificar. A estabilidade está associada à manutenção da temperatura máxima do material fundido próxima da temperatura *liquidus* e, por outro lado, um superaquecimento conduz a um comportamento metaestável. Com o superaquecimento, a temperatura de formação de ϕ decresce, surgindo uma nova fase, não existente no sistema estável. Esta fase é designada como “ χ ” (de composição aproximada $Nd_2Fe_{18}B$ [35]), sendo formada periteticamente a 1130°C, temperatura abaixo daquela da reação estável $L + Fe \rightarrow \phi$ (1180°C). Com o subsequente resfriamento da liga nestas condições, a fase χ se decompõe segundo a reação $\chi \rightarrow \phi + Fe$, na temperatura de 1105°C.

No caso do sistema ser estável, existe um campo bifásico com a coexistência de ϕ e um líquido rico em neodímio, entre as temperaturas de 1180°C (temperatura de formação de ϕ) e a temperatura de ocorrência de um eutético ternário, na qual a última porção de líquido se solidifica (655°C). A seção isotérmica parcial da fig. 11 apresenta a região aproximada de existência de $L + \phi$, a 1000°C.

Por tratar-se de uma fase magneticamente mole, a presença de Fe livre residual na microestrutura da liga precisa ser evitada, como um dos requisitos para a obtenção de boas propriedades magnéticas. Deste modo, para que composições de liga e temperaturas de sinterização sejam bem sucedidas magneticamente, devem localizar-se fora da região de cristalização de ferro primário, no diagrama. Entretanto, ligas magnéticas comerciais tais como a liga $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ podem solidificar-se em condição metaestável, o que favorece o surgimento de partículas de Fe livre, de razoável tamanho. O aparecimento de dendritas metaestáveis de Fe primário, com a reação $\chi \rightarrow \phi + Fe$, enfatiza que houve perda no teor de Nd da liga. Essas dendritas, sendo grandes e mecanicamente moles, interferem detrimentalmente também no rendimento do processo de moagem, uma das etapas do processamento da liga via metalurgia do pó (ver capítulo 3). Para uma efetiva supressão desta fonte de Fe livre, adequados tempos e temperaturas de tratamento são exigidos, no sentido de reconduzir a liga para a condição de equilíbrio [35]. Em um estudo posterior, Lemarchand *et al.* [30] confirmaram que a solidificação de ligas Nd-Fe-B fundidas, de composições iguais ou próximas a 15:77:8, conduz a um ponto eutético ternário (denominado de E_3 , no diagrama), que é o ponto *liquidus* mais baixo de ϕ e Nd.

Apesar disso, esses pesquisadores também encontraram dendritas de Fe na microestrutura das referidas ligas. Como explicação, eles defendem que o campo de solidificação primária de Fe é maior que aquele proposto por Schneider *et al.* [35], com a reação peritética $L + Fe \rightarrow \phi$ sendo incompleta. Para a eliminação das dendritas de ferro (Fe- α), sugerem a adoção de uma maior taxa de resfriamento durante a solidificação e um aumento no teor de boro, na liga. No sentido de evitar a presença de grandes grãos de Fe primário, a concentração de Nd na liga (com % at. de B = 8) deve exceder a 16% at. e, no caso do percentual de neodímio ser menor que este teor, o emprego de uma alta taxa de resfriamento deve surtir o mesmo efeito [30].

Mais recentemente, Schneider *et al.* [31] comentaram sobre o surgimento de fases ferromagnéticas adicionais, não pertencentes ao sistema Nd-Fe-B estável. Dentre elas, detectaram uma fase, que denominaram de “A₁” (com temperatura de Curie igual a 245°C), presente no produto de solidificação do líquido residual rico em Nd de ligas Nd-Fe-B fundidas. Quanto à origem de A₁, aventam duas hipóteses: metaestabilidade ou estabilização por oxigênio. Com base ainda em suas investigações, esta fase pode ser dissolvida com a realização de um tratamento térmico a 600°C por 2 horas, originando ϕ .

2.5 - DESCRIÇÃO DAS FASES PRESENTES NOS ÍMÃS Nd-Fe-B

Em princípio, três categorias de fases ocorrem na microestrutura multifásica de ímãs Nd₁₅Fe₇₇B₈ sinterizados comerciais [2, 24, 39, 41]:

- i) fase magnética dura (Nd₂Fe₁₄B, ϕ , T₁ ou fase matriz), que é a principal responsável pelas boas propriedades magnéticas;
- ii) grãos com composição Nd_{1,1}Fe₄B₄, caracterizando a fase boreto (η ou T₂) e;
- iii) fases ricas em Nd, presentes preferencialmente nas junções dos contornos de grão da fase matriz (região “triangular”) e estendendo-se por estes.

Devido à microestrutura multifásica, todas estas fases contribuem para as propriedades magnéticas [24], apesar de que somente a fase magnética dura colabora diretamente [41], uma vez que a mesma é a única ferromagnética à temperatura ambiente.

A figura 12.a apresenta um esboço da microestrutura multifásica descrita acima, onde, além das fases ϕ , η e rica em Nd (Nd), aparecem a fase Nd₂O₃ e poros, componentes oriundos do processo de sinterização. A fase na forma de “plaqueta”, identificada como “?”, é denominada por G. Schneider [21] como fase ferromagnética “A₁”, já mencionada na seção 2.4.

A figura 12.b representa a microestrutura ideal sugerida por G. Schneider, composta de somente duas fases, ou sejam, grãos da fase ϕ perfeitamente isolados pela fase não-ferromagnética rica em Nd. Segundo seus estudos, outras fases tais como poros, óxidos e a própria fase η devem ser evitadas, pois estas inclusões não-ferromagnéticas reduzem a remanência e também a coercividade de um ímã permanente. Elas originam a perda de grandes campos magnéticos, por induzirem a nucleação de domínios reversos em sua vizinhança. G. Schneider apresenta então uma composição mais rica em Nd ($\text{Nd}_{18,5}\text{Fe}_{75}\text{B}_{6,5}$, no lugar de $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$), localizando-a no campo bifásico $L + \phi$ existente na seção isotérmica mostrada na figura 11 e também na temperatura de sinterização. Com o resfriamento, a fase líquida se transforma na fase rica em Nd, com uma quantidade volumétrica menor do que 0,5% de partículas η , cristalizadas a partir deste líquido e posteriormente como parte da reação eutética prevista no diagrama Nd-Fe-B [21].

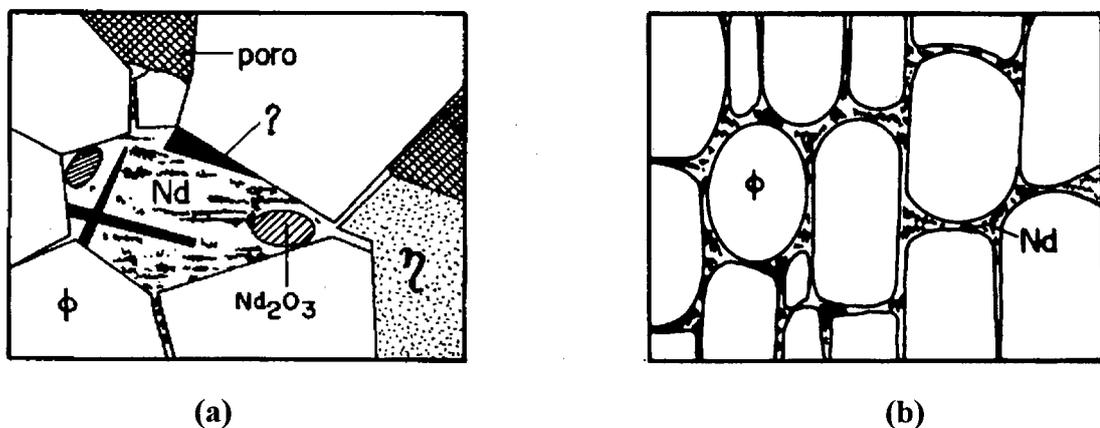


Figura 12 - Esboço de microestruturas de ímãs Nd-Fe-B sinterizados: (a) real; (b) ideal [21].

Fidler [41] examinou a composição de fases presentes em alguns ímãs $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ comerciais, produzidos por diferentes fabricantes. Os dados são apresentados na tabela 2, os quais correspondem à razão % at. Fe : % at. Nd e foram determinados por microanálises em microscópio eletrônico.

Analiticamente, a composição da fase rica em Nd e as frações volumétricas desta fase e da fase η podem ser dadas pelas expressões (2-5) a seguir, levando-se em conta a fração volumétrica da fase magnética dura ϕ , a composição nominal inicial como sendo 15:77:8 (Nd:Fe:B) e considerando-se que o teor de boro na fase rica em Nd é praticamente nulo [23]:

$$A_C = (12,78 - 10,16 \times V_A) / (0,818 - 0,866 \times V_A) \quad (2)$$

$$B_C = (69 - 76,4 \times V_A) / (0,818 - 0,866 \times V_A) \quad (3)$$

$$V_B = 0,182 - 0,134 \times V_A \quad (4)$$

$$V_C = 0,818 - 0,866 \times V_A \quad (5)$$

onde: A_C, B_C = concentrações de Nd e de Fe, respectivamente, na fase rica em Nd;
 V_A, V_B, V_C = frações volumétricas das fases ϕ , η e rica em Nd, respectivamente.

Uma vez que as fases η e rica em Nd não são ferromagnéticas à temperatura ambiente, a fração volumétrica V_A da fase ϕ pode ser determinada por meio da razão entre a magnetização de saturação (M_s) do ímã ($\approx 1,35T$) e o valor particular de M_s para a fase ϕ ($1,63T$), a qual fornece o valor $V_A = 0,83$. Das equações (4) e (5), as frações volumétricas das fases η e rica em Nd podem ser calculadas como sendo $V_B = 0,07$ e $V_C = 0,10$. Estes valores concordam bem com aqueles apresentados por G. Schneider [21], que sugere frações volumétricas iguais a 0,82-0,85 para ϕ , 0,05-0,08 para η e 0,10 para (fase rica em Nd + poros + Nd_2O_3). Investigações realizadas por Pan *et al.* [24], a respeito da quantidade relativa da fase rica em Nd nos ímãs Nd-Fe-B sinterizados, apontam para valores entre 0,10 e 0,15. A fração volumétrica da fase ϕ determina a remanência (Br) e portanto o produto energia máximo $(BH)_{m\acute{a}x}$ do ímã [23]. Sagawa *et al.* [2] referem-se ao valor 1,35T como sendo o valor de saturação magnética para a fase ϕ , e não o valor para o ímã como um todo, conforme Fidler [23].

Tabela 2 - Composições de diferentes fases de ímãs $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ sinterizados. Os valores representam a razão \rightarrow % at. Fe : % at. Nd [41].

FASE ↓ / FABRICANTE →	SUMITOMO	SHIN-ETSU	CISRI
fase ϕ	7,00	6,58	6,67
contorno de grão		5,80	
fase η	3,83	3,68	3,94
fase rica em Nd	0,15	0,17	0,18

2.5.1 - FATORES METALÚRGICOS E DE PROCESSAMENTO

Para ímãs produzidos por metalurgia do pó, a microestrutura individual de cada um deles já é influenciada desde as etapas de preparação da liga, moagem, mistura e compactação do pó antes da sinterização [42]. Por exemplo, o teor de oxigênio do ímã sinterizado depende do tempo de moagem e, portanto, do tamanho de partícula do pó. A

microestrutura final do ímã é também fortemente influenciada pela pureza da matéria-prima que foi usada na preparação do mesmo. Desta forma, a microestrutura de ímãs de laboratório difere daquela dos ímãs comerciais. De fato, fatores metalúrgicos e de processamento são os que primeiramente controlam, paralelamente à anisotropia magneto-cristalina da fase ϕ , o campo coercivo intrínseco do ímã individual [42]. Como fatores metalúrgicos e de processamento, podem ser citados:

- i) tamanho médio e distribuição de tamanho, forma, superfície (grau de oxidação), estrutura e composição química da partícula;
- ii) tamanho de grão, desorientação dos grãos e textura, distribuição e composição de fases, presença de fases intergranulares e;
- iii) parâmetros de tratamento (temperatura, tempo, atmosfera, taxas de aquecimento e de resfriamento).

Genericamente falando, o campo coercivo é indiretamente proporcional ao tamanho de grão, e a homogeneidade da distribuição das fases ricas em Nd ao longo dos contornos de grão pode ser relacionada com a coercividade final do ímã. Esta é também a razão pela qual diferentes tratamentos térmicos pós-sinterização exercem influência sobre a coercividade [23]. Quanto mais homogêneas forem a composição e a distribuição das fases ricas em Nd no ímã, mais alta será a coercividade apresentada por este.

Em um de seus trabalhos, Fidler [42] investigou a microestrutura de um ímã com grãos muito pequenos (3-5 μm) e que apresentava uma coercividade intrínseca elevada, em torno de 2000kA/m. No interior dos grãos da fase ϕ , encontrou uma grande quantidade de inclusões óxidas, do tipo Nd_2O_3 , de estrutura hexagonal e, portanto, incoerentes. A presença destas inclusões finamente dispersas pode agir como obstáculos para os processos de migração de contornos e crescimento de grão, durante a sinterização de ímãs permanentes como Nd-Fe-B. Pode-se dizer que uma dada fração volumétrica de inclusões é muito mais efetiva em retardar o crescimento de grão quando as partículas são muito pequenas (< 1 μm).

Prosseguindo em suas análises, cujas amostras agora eram representadas por um grande número de ímãs comerciais, Fidler identificou, principalmente naqueles ímãs que apresentavam um “*kink*” na curva de desmagnetização, uma grande quantidade de fases ricas em Fe e precipitados de Fe- α . Para isso, utilizou microscopia eletrônica de transmissão (MET) analítica. Além destas fases, este pesquisador detectou grãos ou grandes inclusões de até muitas micra em diâmetro de “fases exóticas”, tais como cloretos (por ex., NdCl_2) e cloratos de Nd, $\text{Nd}(\text{OH})_2\text{Cl}$, além de sulfatos e fosfatos de Fe [23, 42]. Isto vem a reforçar a diferença

microestrutural existente entre ímãs comerciais e aqueles produzidos em laboratório, sob cuidados especiais.

Em seguida, as três principais fases presentes nos ímãs Nd-Fe-B sinterizados serão descritas separadamente.

2.5.2 - FASE MAGNÉTICA DURA (2:14:1; T₁; ϕ)

É a fase dominante da liga Nd-Fe-B e, conseqüentemente, dos ímãs Nd-Fe-B sinterizados. Trata-se de uma fase boreto magnética dura, de estrutura cristalina tetragonal (em função da presença intersticial do boro), com dureza igual a $465 \pm 29\text{HV}_{10g}$ (estado fundido), subindo para $673 \pm 63\text{HV}_{10g}$ quando tratada a 1200°C por 1 hora [33]. Apresenta uma célula unitária com 68 átomos e parâmetros de rede $a = 0,880\text{nm}$ e $c = 1,221\text{nm}$ [2, 33, 43]. Esta fase intermetálica possui um produto energia $(\text{BH})_{\text{máx}}$ teórico de até 64MGOe (509kJ/m^3) [27]. Aparece na forma de grãos de formato irregular, com diferentes tamanhos, separados por contornos de grão que somente parcialmente contêm a fase rica em Nd. A fig. 13 mostra, esquematicamente, a célula unitária desta fase.

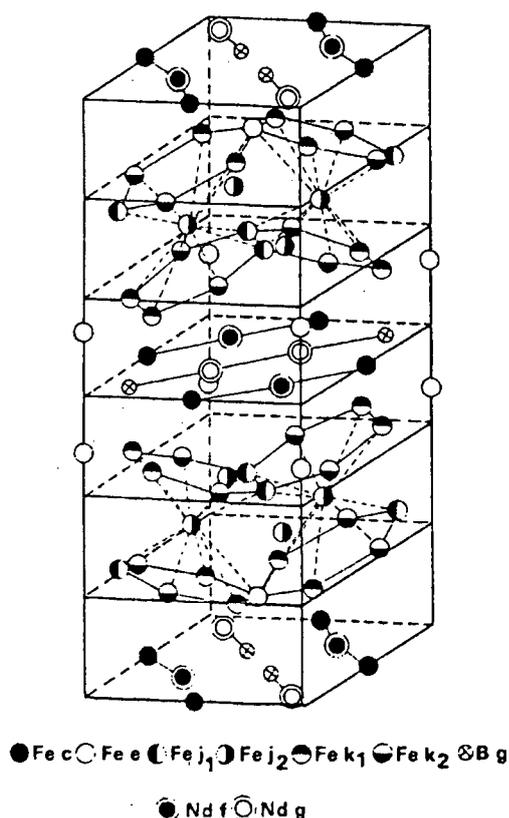


Figura 13 - Célula unitária do composto magnético Nd₂Fe₁₄B (ϕ).

A fase ϕ pode apresentar precipitados das fases η e rica em Nd com diâmetro de até $0,5\mu\text{m}$, além de precipitados ricos em ferro ou mesmo Fe puro (Fe- α), casualmente distribuídos no interior de seus grãos [42]. Investigações já realizadas [41] não revelaram qualquer evidência significativa da presença de outros defeitos de rede cristalina, ao lado dos precipitados e inclusões já mencionados. Um fato interessante é que normalmente pode ser encontrada uma distribuição de diferentes taxas Fe:Nd nos grãos de composição 2:14:1 (ϕ), ainda que no mesmo material magnético.

Na temperatura ambiente, a fase ϕ apresenta um elevado campo de anisotropia uniaxial (H_A , 70,7kOe) [22]. Fidler [42] menciona que a desorientação entre a direção de alinhamento e o eixo c dos grãos individuais de ϕ é encontrada, por difração de elétrons, como sendo da ordem de 10° . Este valor vai depender da intensidade do campo magnético aplicado na etapa de orientação das partículas e compactação do pó, antes da sinterização. Infelizmente, a fase ϕ apresenta uma temperatura de Curie (T_c) relativamente baixa (em torno de 312°C , conforme já mencionado) e pequena estabilidade térmica, o que restringe o seu uso [22].

2.5.3 - FASE RICA EM Nd

A fase rica em Nd, integrante essencial do processo de sinterização com fase líquida (seção 3.6.1), pode ser dividida em pelo menos 4 tipos, com diferentes composições químicas [42]. De estudos analíticos em microscópio eletrônico, Fidler [23] encontrou as seguintes variações de composição (razões Fe:Nd), ao caracterizar mais de 100 fases ricas em Nd:

- i) 1 : 1,2-1,4;
- ii) 1 : 2,0-2,3;
- iii) 1 : 3,5-4,0 e;
- iv) $> 1 : 7$.

De acordo com o diagrama Nd-Fe-B apresentado por Matsuura *et al.* [28] ou por Buschow *et al.* [34] (fig. 10), a composição “ii” corresponde àquela do composto T_3 (Nd_2FeB_3), que coexiste com T_1 ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) e T_2 ($\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$). Por sua vez, a composição “iv” concorda com os valores apresentados na tabela 2, relativos a três ímãs comerciais de diferentes fabricantes. Stadelmaier *et al.* [33] citam 70% at. de Nd presente na fase rica, enquanto Sagawa *et al.* [44] encontraram 95% at. de Nd. Pan *et al.* [24] comentam que o elemento Nd se distribui irregularmente na fase rica, mantendo uma relação com o teor de B. Quando o conteúdo de boro

varia de 1 a 7%, o teor de Nd no interior da fase rica fica na faixa de 60 a 90%. Trata-se de uma fase com baixa dureza, entre 44 e 81HV₁₀, dependendo da composição química da mesma [33].

Três diferentes formas de fases ricas em Nd são encontradas por microscopia eletrônica de transmissão [40, 42]:

- i) na forma de grãos, com diâmetros de até muitas micra, infiltrados por entre os grãos de ϕ ;
- ii) como fases intergranulares nas junções de grãos ϕ e estendendo-se aos contornos de grão e;
- iii) na forma de precipitados aleatoriamente distribuídos, com diâmetros de até 500nm dentro dos grãos ϕ .

A maior fração desta fase aparece conforme citado nos casos *i* e *ii* [24]. Quando em contorno de grão, a fase rica possui a forma de uma fina camada de cerca de 10nm de espessura [41] e, em microscópio ótico, aparece na forma poligonal, normalmente triangular, com coloração cinza, cuja tonalidade depende do teor de Nd. Tokunaga *et al.* [45] também observaram a diferença entre as cores de fases ricas em Nd, e pode-se considerar que quanto maior o teor de Nd, mais escura será a tonalidade do cinza [46]. A influência da absorção de oxigênio pela fase rica em Nd, altamente reativa, será discutida na seção 2.6.

A fase rica em Nd pode também ser um centro de nucleação de domínios reversos, enquanto o ímã estiver sofrendo a ação de um campo contrário ao de sua magnetização. O campo de expansão do domínio reversado aumenta quando a parede de domínio é “ancorada” nos contornos de grão e precipitados. Assim, a força coerciva pode aumentar em algumas regiões [24].

2.5.4 - FASE BORETO (1,1:4:4; T₂; η)

Ao lado da fase boreto magneticamente dura - fase matriz - ocorre a presença de uma outra fase boreto magneticamente mole (fase rica em boro), com estrutura cristalina também tetragonal mas que apresenta diferentes parâmetros de rede cristalina daqueles da fase ϕ [44]. Possui como parâmetros $a = 0,712\text{nm}$ e $c \approx 8c_0$, onde $c_0 = 0,3991\text{nm}$ e diz respeito à dimensão axial da sub-rede Fe₄B₄. É uma fase mais rica em Nd do que a fase ϕ , conforme os dados apresentados na tabela 2. Sua dureza, dependendo da razão Fe:Nd, pode ficar entre 715 e 1350HV_{10g} [33].

Como a temperatura de Curie (T_c) desta fase é aproximadamente 13K [21], a mesma é paramagnética na faixa de temperaturas de interesse para aplicações magnéticas. O interior do grão desta fase mostra uma alta densidade de defeitos cristalinos, tais como

discordâncias, defeitos planares (ou de empilhamento) e contornos de anti-fase, especialmente em grandes grãos, de até 15 μ m. Ela aparece na forma de grãos individuais e também na forma de precipitados incoerentes dentro dos grãos da fase ϕ .

Fidler [42] encontrou fortes evidências de que esta fase surge devido a diferentes modificações metaestáveis nos ímãs sinterizados e pode ser, sob certas condições, ferromagnética à temperatura ambiente. Por meio de microscopia eletrônica de alta resolução e difração de elétrons, periodicidades de rede cristalina de 0,4nm, 4,8nm e 14,5nm foram encontradas. Esta é a razão pela qual a densidade e o tipo de modificação da fase η no interior dos grãos de ϕ devem contribuir para limitar a coercividade, pois a nucleação de domínios reversos pode facilmente ocorrer em tais precipitados ferromagnéticos. Esta fase magnética mole, quando precipitada, também diminui a remanência (que está diretamente ligada com a quantidade relativa da fase ϕ) e conseqüentemente o produto energia $(BH)_{\text{máx}}$ do ímã final.

2.6 - INFLUÊNCIA DO OXIGÊNIO NA MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES DOS ÍMÃS Nd-Fe-B SINTERIZADOS

A absorção de oxigênio pela liga Nd-Fe-B, durante as etapas de processamento para a obtenção de ímãs, está intimamente ligada com a presença da fase rica em Nd nos contornos de grão da fase magnética dura (ϕ).

Através de análises de raios-X realizadas por microsonda, Fidler [42] fez importantes investigações a respeito do papel que o oxigênio exerce sobre a microestrutura e, conseqüentemente, sobre as propriedades apresentadas pelos ímãs Nd-Fe-B. Em seu trabalho, este pesquisador encontrou um alto teor de oxigênio em grandes partículas ricas em Nd, presentes na microestrutura de ímãs Nd-Fe-B comerciais. Padrões de difração de elétrons indicaram tratar-se de óxido de neodímio (Nd_2O_3). Da mesma forma, precipitados ricos em Nd, casualmente distribuídos dentro dos grãos da fase ϕ , foram identificados como sendo inclusões de Nd_2O_3 . Pelo fato deste composto possuir ponto de fusão em torno de 2270°C [23], supõe-se que estes precipitados e aquelas partículas foram formadas antes do processo de sinterização, pois este é comumente realizado em temperaturas abaixo de 1100°C. Conclui-se então que impurezas oxidadas e outras inclusões devem originar-se de impurezas presentes já na matéria-prima. Cabe lembrar que a maioria das fases ricas em Nd aparecem na forma de fases

metaestáveis com composição química e estrutura cristalina variáveis ou desconhecidas, devendo então ser assumido que o oxigênio exerce uma importante influência sobre estas fases [42].

Em um outro trabalho, Fidler [23] comenta que o grau de continuidade da fase intergranular rica em Nd influencia diretamente na coercividade intrínseca (H_{ci}) do ímã e, segundo suas pesquisas, esta fase possui uma estrutura cristalina do tipo hexagonal compacta (h.c.), com parâmetros de rede $a = 0,37\text{nm}$ e $c = 1,18\text{nm}$. Outros pesquisadores, Weizhong *et al.* [40], citam que as fases ricas em Nd no sistema Nd-Fe-B têm duas diferentes estruturas cristalinas, antes e após o processo convencional de sinterização. De acordo com suas investigações, ocorre uma transformação da maior parte da fase rica em Nd, passando da estrutura hexagonal compacta (h.c.) ($a = 0,365\text{nm}$ e $c = 1,18\text{nm}$), no lingote fundido, para a estrutura cúbica de face centrada (c.f.c.) com $a = 0,51\text{nm}$, nos ímãs sinterizados. Pan *et al.* [24] confirmam, através de estudos em microscópio eletrônico de transmissão (MET), tratar-se de estrutura c.f.c. e citam como parâmetro de rede $a = 0,527\text{nm}$, acusando igualmente uma mudança estrutural com o aumento da temperatura. Naturalmente que pode ocorrer, em equilíbrio, a coexistência destes dois tipos de fase rica em Nd, conforme mostrado por Weizhong *et al.*

Pelo fato de haver equilíbrio entre as fases h.c. e c.f.c., a transformação estrutural da fase rica em Nd deve necessariamente originar-se de uma mudança na composição química. Assim, o oxigênio que entra no sistema durante o processamento do material modifica o sistema ternário para um sistema quaternário, tornando-se estável a fase c.f.c. neste último sistema. Ou sejam, duas fases líquidas distintas devem também coexistir na temperatura de sinterização (cerca de 1080°C) [40]. Essas fases absorvem praticamente todo o oxigênio, agindo ao mesmo tempo como uma fase auxiliar à efetivação da sinterização em altas temperaturas. É interessante que, embora a fase c.f.c. rica em Nd absorva oxigênio durante o processo de sinterização, ela mantém boas propriedades de auxílio à sinterização e comporta-se bem como a principal fase líquida a altas temperaturas. No entanto, quando a formação da fase c.f.c. é retardada por alguma razão, o processo de sinterização não acontece satisfatoriamente, como por exemplo em um sistema TR-Fe-B (TR = terra-rara) que contém consideráveis quantidades de lantânio [La]. Ramesh *et al.* [47], estudando amostras Nd-Dy-Fe-B, detectaram um considerável teor de oxigênio dentro da fase c.f.c. em contorno de grão, através de análises de microsonda (EDX).

Weizhong *et al.* citam ainda que esta fase, quando com estrutura c.f.c., apresenta um teor de Fe de cerca de 30 % at., que é maior do que aquele de uma fase rica em Nd normal, com estrutura h.c. e previsto pelo diagrama de fases Nd-Fe-B [28] (ver seção 2.5.3). Um teor de Fe maior na estrutura c.f.c. do que aquele da fase com estrutura h.c., indica a ocorrência de uma

variação na quantidade relativa de fases. Isto é revelado por meio de difração de raios X, onde pode ser observado que, após o processo de sinterização, a quantidade da fase rica em boro (fase η) aumenta significativamente.

Para efeito de comparação, na tabela 3 são apresentados os teores de oxigênio de amostras $\text{Nd}_{15,5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{7,5}$ antes e após o processamento [40]. Nota-se um grande aumento na quantidade de oxigênio, valor comparável ao teor de boro presente na liga.

Tabela 3 - Teores de oxigênio em amostras Nd-Fe-B [40].

AMOSTRA	% O_2 (em peso)
Lingote	0,017
Sinterizada	0,630

Com base nestas investigações, torna-se bastante provável que a formação da fase c.f.c. ocorra realmente como resultado da absorção de oxigênio pela fase líquida rica em Nd, durante o processo de sinterização.

CAPÍTULO 3

OBTENÇÃO DE ÍMÃS Nd-Fe-B PELA TÉCNICA DA METALURGIA DO PÓ (P/M)

Ao lado da possibilidade de obtenção de peças já na sua forma final, o processamento de ímãs Nd-Fe-B via metalurgia do pó permite a indução de uma textura microestrutural específica, propriedade fundamental para ímãs anisotrópicos. Para que uma boa retangularidade do laço de histerese (fig. 6) possa ser atingida, é necessário estabelecer uma orientação paralela magneticamente preferencial de todos os cristais (fase ϕ) [9]. Considerando-se não ser conhecido outro processo que seja capaz de induzir uma forte textura nos ímãs Nd-Fe-B, a metalurgia do pó tem alcançado uma posição de absoluto destaque quando se trata de sua fabricação.

O processamento dos diversos tipos de materiais magnéticos permanentes a base de terras raras, salvo algumas particularidades, segue a mesma linha geral. A seqüência básica engloba as etapas de *preparação da liga* (ou produção da liga para posterior processamento via P/M), *pré-moagem, moagem, controle e ajuste da composição, alinhamento e compactação do pó sob campo magnético, sinterização, tratamento térmico pós-sinterização, usinagem e operações de acabamento, recobrimento superficial e magnetização final*. O fluxograma da fig. 14 apresenta esquematicamente estas etapas para as ligas Nd-Fe-B.

Em seguida, serão apresentados os detalhes relevantes para cada uma destas etapas. Revisões clássicas tratando deste processamento podem ser encontradas em trabalhos de Ormerod [3, 5] e Buschow [19].

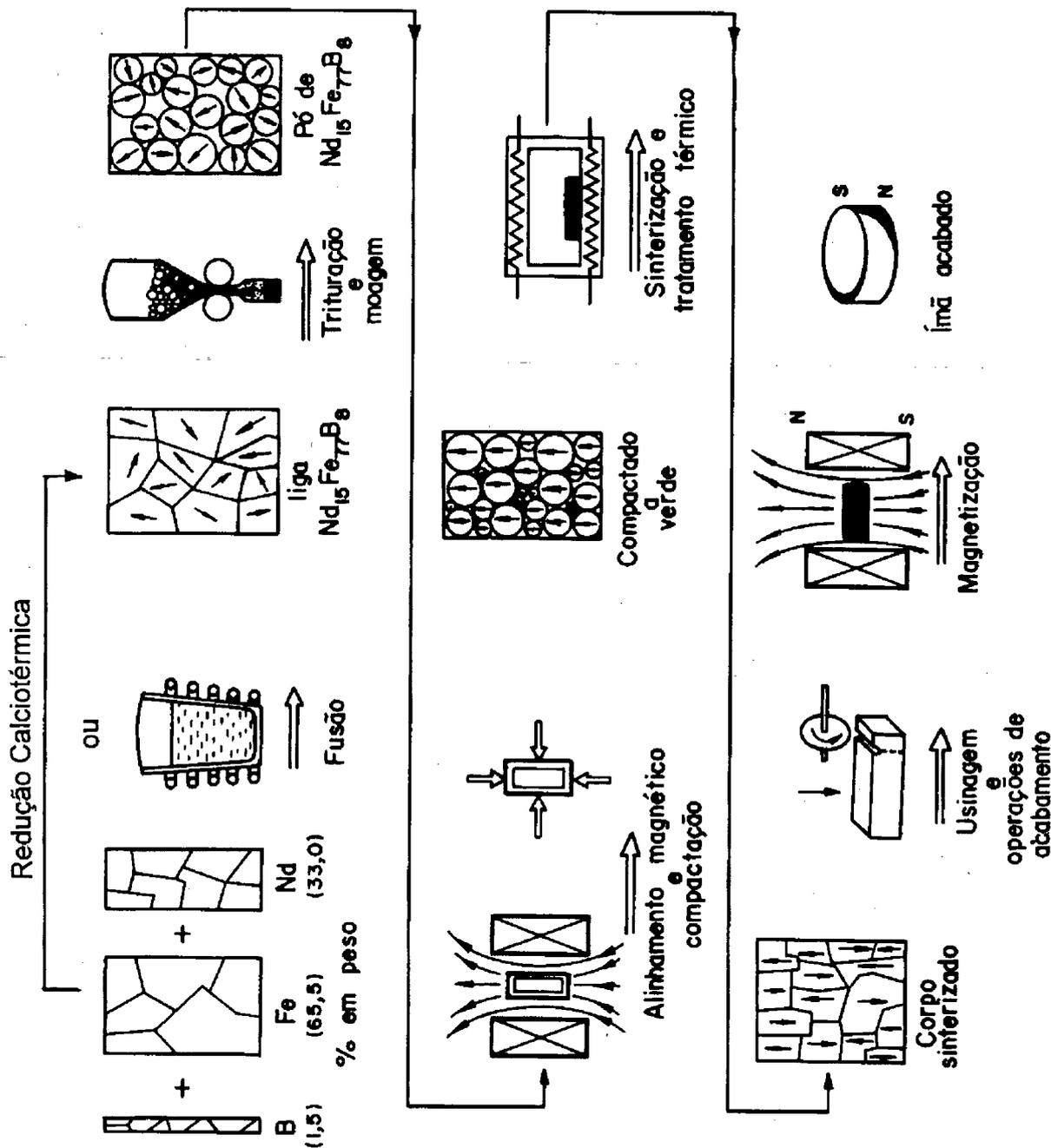


Figura 14 - Fluxograma das etapas básicas necessárias para a fabricação de ímãs Nd-Fe-B pelo processo de metalurgia do pó (adaptação da fig. 23-10 da ref. [10]).

3.1 - PREPARAÇÃO DA LIGA

Em escala industrial, dois métodos têm sido propostos para a produção de ligas contendo terras raras (TR) - metais de transição (MT), como as de Nd-Fe-B. Tratam-se da fusão

e da redução calciotérmica. A seção 3.2.3 compara esses dois métodos em termos de vantagens e desvantagens. De qualquer modo, ambos provaram ser apropriados para induzirem na liga uma microestrutura que seja conveniente para o posterior processamento do ímã [12].

3.1.1 - PROCESSO DE FUSÃO CONVENCIONAL

A técnica metalúrgica mais comumente usada é a fusão por indução a vácuo [19], admitindo também uma variante, quando a fusão é realizada em forno a arco [48]. Em ambos os casos, os fornos precisam ser evacuados e realimentados com um gás inerte [49]. Por permitir a fusão de qualquer tipo de liga, o método de aquecimento por indução é o mais indicado para uso industrial, enquanto o método baseado em aquecimento a arco adapta-se melhor em escala laboratorial, devido principalmente a limitações quanto à capacidade de produção.

Um forno de indução a vácuo trabalha com cadinhos quentes, sendo assim muito importante o tipo de material destes cadinhos [49]. Cadinhos de cerâmicas especiais (CaO, BN) ou alumina (Al_2O_3) tornam-se necessários, uma vez que grafita ou materiais metálicos reagem facilmente com ligas de terras raras no estado fundido.

Já um forno de fusão a arco utiliza cadinhos metálicos, de paredes duplas e refrigerados a água. A energia para a fusão normalmente é fornecida por um arco de gás inerte em baixa pressão. A primeira parcela do material que funde desenvolve uma camada de liga solidificada na superfície interna do cadinho, que isola este último contra reações com o material fundido restante, evitando desta forma contaminações da liga. Uma desvantagem deste processo é que, sendo usado um cadinho para fundir uma certa liga, ele somente poderá ser reutilizado na fusão deste mesmo tipo de liga.

Como matéria-prima, esses processos de fusão utilizam normalmente lingotes dos componentes da liga na forma metálica ou de pré-ligas, como Fe-Nd e Fe-B. Purezas típicas para esses elementos são 99,9% (Fe), 99,9% (Nd) e 99,8% (B) [5].

Segundo a fusão por indução, Fe e B são primeiramente fundidos em cadinho de alumina, sob atmosfera de argônio purificado. Em seguida, é feita a degaseificação da massa fundida, sob vácuo, e somente então ocorre a adição do Nd ao processo. Para isso, a temperatura é previamente diminuída da temperatura de fusão (que fica entre 1200 e 1300°C, dependendo da composição - cerca de 1250°C para a liga $Nd_{15}Fe_{77}B_8$) para um valor levemente superior àquele da superfície *liquidus* do sistema Fe-B. Após a reação final, o material é vertido em um molde de cobre refrigerado, precisando o processo ser conduzido de tal maneira que permita uma alta taxa

de resfriamento, minimizando assim o nível de oxidação [5, 19]. No mesmo sentido, normalmente são feitas correções na composição química antes do processo, prevendo perdas por oxidação.

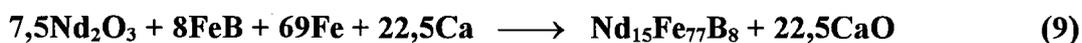
3.1.2 - PROCESSO DE REDUÇÃO CALCIOTÉRMICA

Este processo baseia-se na redução de óxidos de metais terras raras por meio de cálcio metálico, na presença de metais do grupo 3d (de transição) e sob uma atmosfera protetora.

A produção via calciotermia de ligas de terras raras foi iniciada de forma independente por duas empresas, a “General Electric” nos Estados Unidos da América (1974) e a “Thomas Goldschmidt” na República Federal da Alemanha (1975). Foram desenvolvidos processos diferentes, sob alguns aspectos, sendo então denominados de Redução-difusão (R-D) e Co-Redução, respectivamente.

O alvo inicial das pesquisas envolvendo esta técnica, alternativa ao processo de fusão, foram as ligas Sm-Co. Em um Congresso realizado na Bélgica, no ano de 1984, o processo R-D foi indicado como sendo também apropriado para a produção de ligas Nd-Fe-B [50]. No ano seguinte Herget, da Goldschmidt [51], estendeu o processo de Co-Redução para ligas Nd-Fe-B, na composição 15:77:8, conforme sugerida por Sagawa *et al.* [2].

Para a obtenção de ligas Nd-Fe-B, a técnica R-D consiste, em uma primeira etapa, na redução de Nd_2O_3 pelo Ca na presença de Fe e da liga Fe-B, seguida pela interdifusão dos constituintes e conseqüente formação da liga. Assim, pela versão da “General Electric”, deve ocorrer a seguinte reação para a produção da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$:



Os principais parâmetros de processamento - *tempo, temperatura e atmosfera*, variam entre 3 e 5 horas, 900 e 1200°C e hidrogênio ou argônio, respectivamente. Para que seja possível a obtenção da composição requerida para a liga ternária, torna-se necessária a adição de excessos de Nd_2O_3 e Ca [19]. Ristow *et al.* [52] sugerem como valores otimizados a temperatura de 1100°C, por 5 horas, em atmosfera de Ar e ainda alertam para a necessidade da adição de 50% de excesso de Ca, para efetivar a reação.

O produto da reação de redução-difusão é uma massa esponjosa, que deve ser desintegrada e em seguida lavada, para a retirada do CaO formado e do Ca residual. Esta lavagem caracteriza a segunda etapa do processo R-D:



Este último passo é considerado como o mais crítico, no processamento da liga. Isto se deve à existência da fase rica em Nd, que é local preferencial para a corrosão da liga, com conseqüente desvio da composição química. Por este motivo, os passos de desintegração e lavagem devem ser realizados sob atmosfera controlada e com a ausência de oxigênio dissolvido no líquido empregado na lavagem da liga [17].

Por sua vez, O processo de Co-Redução possui esta denominação devido à ocorrência de redução simultânea dos óxidos da terra rara (Nd) e do metal de transição (Fe), na presença de Fe e B metálicos e também Ca metálico granulado. De acordo com a “Goldschmidt” [49], a reação para a obtenção da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ por Co-Redução é expressa por:



(*) 1100-1200°C, 4h, sob vácuo

Para um maior detalhamento deste processo, boas publicações estão disponíveis [17, 49, 53].

3.1.3 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DOIS PROCESSOS ANTERIORES

A fusão apresenta vantagens, com relação à redução calciotérmica:

- i) produção da liga em maior quantidade;
- ii) liga com melhor qualidade, que originará pós de também melhor qualidade, uma vez que o teor de oxigênio é significativamente menor (ligas produzidas via redução calciotérmica contêm normalmente entre 0,10 e 0,25% em peso de oxigênio, contra somente 0,06 a 0,10% para ligas fundidas [49]. Ormerod [5] cita que ligas fundidas podem conter até menos de 0,02% em peso de oxigênio) e;
- iii) maior simplicidade na operação do processo, já bem conhecido.

No entanto, existem alguns pontos negativos com relação ao processo de fusão, tais como:

- i) custo inicial elevado do equipamento;
- ii) temperatura de fusão mais elevada do que a de redução calciotérmica (neste último caso ocorre formação da liga no estado sólido) e;

iii) utilização dos componentes da liga na forma metálica, elevando o custo da matéria-prima e exigindo cuidados especiais no manuseio, para evitar a oxidação.

No processo de redução calcio-térmica é usado, em vez de Nd metálico, o óxido de neodímio como material de partida, o qual representa a forma mais comum e de mais baixo custo para este elemento. Além disso, consegue-se alto rendimento na produção da liga, com a mesma sendo obtida já na forma de pó (partículas de 100 a 1000 μ m [12]). Este processo apresenta grande flexibilidade, que possibilita a fabricação de praticamente qualquer modalidade de ligas TR-MT [49]. Por outro lado, o agente redutor (Ca) apresenta custo elevado e permanece também como resíduo, após a reação.

3.2 - PRÉ-MOAGEM

Quando ligas fundidas são usadas na fabricação de ímãs Nd-Fe-B, surge a necessidade de um estágio de pré-moagem até um tamanho de partícula que viabilize o processo de moagem final subsequente. Isto deve-se ao fato de que estas ligas são normalmente obtidas na forma de grumos disformes, os quais possuem dimensões impróprias para serem submetidos diretamente ao processo de moagem. A adequação do material à moagem pode então ser feita por trituração mecânica convencional ou por reação química da liga com hidrogênio.

3.2.1 - PROCESSO DE TRITURAÇÃO CONVENCIONAL

A trituração mecânica de ligas Nd-Fe-B, na forma de grumos fundidos solidificados, pode ser efetuada por meio de um triturador de mandíbulas [2], em moinho de martelo de alta energia [3] ou entre placas duras com o auxílio de uma prensa hidráulica [54, 55]. Para prevenir a oxidação, nos dois primeiros casos é usada uma atmosfera de nitrogênio e no último a trituração é feita com o material imerso em ciclo-hexano. Normalmente, o objetivo desta etapa é dotar a liga de um tamanho máximo de partícula em torno de 500 μ m, conveniente para ser submetido à moagem.

3.2.2 - PROCESSO DE DECREPITAÇÃO POR HIDROGÊNIO (HD)

Este método, substitutivo à trituração convencional da liga no estado fundido, faz

parte do conjunto de temas principais estudados neste trabalho de pesquisa.

Dentro da tecnologia dos ímãs permanentes, o gás hidrogênio vem sendo usado, há muitos anos, como atmosfera de sinterização para os ímãs do tipo Alnico. Após o surgimento dos ímãs permanentes contendo terras raras, notadamente ímãs SmCo_5 , $\text{Sm}_2(\text{Co, Fe, Cu, Zr})_{17}$ e $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, novas alternativas para o uso do hidrogênio foram criadas nesta área. Uma importante aplicação deste gás, com respeito às ligas Nd-Fe-B, foi divulgada em 1984 por Harris *et al.* [56]. Trata-se do processo de decrepitação por hidrogênio, ou processo “HD”. Uma descrição bastante detalhada deste processo foi apresentada pelo próprio Harris, em 1987 [57].

O fenômeno da decrepitação (definida como a “separação de partes do material acompanhada do som de trincamento” [57]) das ligas Nd-Fe-B fundidas fundamenta-se no fato de que estas ligas possuem fases que têm a propriedade de absorver significantes quantidades de hidrogênio, uma vez expostas ao gás, mesmo a temperatura ambiente. Devido a essa absorção, ocorre uma grande variação de volume, associada normalmente à formação de hidretos na microestrutura [58], resultando em um sensível aumento da já inerente fragilidade do material.

A natureza reativa da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, com relação ao hidrogênio, foi inicialmente atribuída por Harris *et al.* à presença da fase rica em Nd nos contornos de grão. Mais precisamente, a decrepitação por hidrogênio é um processo que ocorre em dois estágios, não completamente independentes. Neste caso, H_2 é primeiramente absorvido pela fase intergranular rica em Nd e, posteriormente, ocorre difusão de H_2 também para o interior da fase matriz ϕ . Em função disso, surgem trincas intergranulares (nas interfaces fase rica - ϕ) e transgranulares, respectivamente. Moosa *et al* [59] realizaram investigações similares e, de acordo com suas investigações, a formação das trincas transgranulares e intergranulares ocorre simultaneamente. Após a nucleação, estas trincas propagam-se ao longo das interfaces e também transgranularmente através dos grãos colunares da fase matriz. Segundo esses mesmos pesquisadores, as trincas nas interfaces ocorrem devido ao surgimento de tensões de cisalhamento, decorrentes de um maior crescimento das partículas (em contorno de grão) na direção longitudinal, comparativamente à direção transversal.

A hidrogenação resulta em uma expansão do reticulado cristalino de cerca de 1-2%, além de ocasionar um leve aumento na magnetização de saturação (< 2%) e ampliar de 5 a 20% a temperatura de Curie [60]. Esta mudança de volume, resultante do crescimento anisotrópico das partículas ricas em Nd, provoca também o surgimento de tensões trativas na fase matriz ϕ . As trincas transgranulares surgem então como um alívio de tensões (formando 90° com os contornos de grão, caracterizando a natureza frágil da fase matriz) [59].

Para a retirada do hidrogênio, o material é aquecido sob vácuo (antecedendo a sinterização). Este processo também consiste de dois estágios, onde, sob aquecimento contínuo, o hidrogênio é extraído da fase matriz em torno de 200°C e em seguida da fase intergranular rica em Nd, na faixa de 350 a 650°C [57].

McGuinness *et al.* [61] mostraram ser possível a produção de ímãs Nd-Fe-B sinterizados a partir de pós “HD - jet milling”, com propriedades comparáveis àquelas apresentadas por ímãs fabricados com material moído convencionalmente (por ex., $(BH)_{\text{máx}} = 250\text{kJ/m}^3$). Esses ímãs já estão sendo produzidos industrialmente na Europa [62].

A otimização para o processo HD acontece quando torna-se possível a produção direta de pós apropriados para a fabricação de ímãs, ou seja, sem a necessidade de moagem mecânica posterior. Dentre todas as ligas magnéticas contendo terras-raras, a liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ (e composições correlatas) é a mais ativa com respeito à absorção de hidrogênio, tornando-se assim a liga mais favorável para ser submetida ao processo HD [57].

3.3 - MOAGEM

O propósito desta etapa é o de obter uma estreita distribuição de tamanho de partículas que, na condição ideal, possam ser consideradas como pequenos monocristais, com a ausência de contornos de grão. Desta forma, todas as partículas teriam apenas um eixo preferencial de magnetização, $\langle 001 \rangle$, o que garantiria alinhamento quase perfeito, maximizando as propriedades magnéticas. No caso do composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ϕ), o tamanho de partícula teórico, P_t , para conter um monodomínio magnético, é cerca de $0,3\mu\text{m}$ [63]. Adicionalmente, a obtenção de partículas cada vez menores significa uma quantidade cada vez maior de superfície livre nas mesmas, o que é necessário para garantir altas taxas de reação durante a sinterização. Naturalmente, deve-se levar em conta também que um aumento na quantidade de superfície livre acarretará uma concomitante maior susceptibilidade à oxidação, ocasionando um efeito contrário ao descrito na frase anterior.

Na prática, os tempos de moagem utilizados não permitem a obtenção exclusiva de P_t , e o tamanho de grão da fase ϕ (que é função do tamanho de partícula inicial) nos ímãs Nd-Fe-B comerciais varia entre 1 e $20\mu\text{m}$, com exceção para grãos grosseiros de crescimento irregular, que podem alcançar, em alguns casos, até poucas centenas de micra [8]. Tempos demasiadamente longos de moagem acarretam uma excessiva absorção de oxigênio pela liga (principalmente pela

fase rica em Nd, em contorno de grão), além de provocarem o aparecimento de muitos defeitos superficiais nas partículas. Por outro lado, tempos de moagem muito curtos produzem partículas multi-granulares, as quais não se alinham convenientemente sob campo magnético e também não permitem uma sinterização satisfatória do material [5]. Deste modo, os parâmetros críticos a serem controlados durante a moagem são o tamanho de partícula, distribuição de tamanho de partícula, danos ou avarias na estrutura cristalina e oxidação [3].

O processo mecânico de moagem das ligas Nd-Fe-B fundidas pode ser realizado em moinho de bolas, planetário, vibratório ou do tipo atritor, com o material imerso em um líquido orgânico (freon, ciclo-hexano, tolueno [5] ou 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoretano [2]) e sob um gás inerte (geralmente argônio). De acordo com a revisão de Buschow [19], a presença da fase rica em Nd, em contato com o líquido, provoca um considerável risco de explosão durante esta etapa. Para Jones [64] o risco maior acontece com o uso de solventes clorados. Talvitie *et al.* [65] estudaram as propriedades explosivas características de pós Nd-Fe-B (na forma de “poeira”), comentando que trata-se de um material de fácil explosão, embora tais explosões atinjam intensidades relativamente fracas.

Após a moagem, o pó é secado sob vácuo ou por um leve aquecimento em um fluxo de argônio purificado [19].

Um processo alternativo à moagem em moinhos é o “jet milling”, que é um processo de moagem a seco que utiliza um escoamento de gás a alta pressão. Aqui a ação de cominuição é principalmente devido à alta velocidade de colisão entre as partículas. Este processo apresenta vantagens, pois propicia a obtenção de partículas com faixa de distribuição muito mais estreita do que a moagem em moinhos. Além disso, o teor de oxigênio que se incorpora ao pó é menor, e contaminações deste com as paredes do moinho e com impurezas dos líquidos orgânicos (C, O₂, H₂O) são evitadas [12]. No entanto, este processo exige investimentos muito maiores em termos de equipamentos.

3.4 - CONTROLE E AJUSTE DA COMPOSIÇÃO

Devido à própria natureza dos elementos terras raras, fortemente reativos com respeito principalmente ao oxigênio, são inevitáveis perdas nos teores destes elementos durante as etapas de trituração e moagem. Deste modo, o processamento da liga Nd-Fe-B deve prever uma operação de controle e ajuste da composição, uma vez que as propriedades magnéticas finais de ímãs permanentes sinterizados são fortemente dependentes da composição química (rever seção

2.6). O principal efeito negativo, advindo de um desvio estequiométrico da composição esperada (provocado pela oxidação ou eventualmente algum outro tipo de contaminação), é o estabelecimento de uma distribuição de fases indesejada, do ponto de vista de propriedades magnéticas [3].

A quantidade de oxigênio absorvida pelo material durante a moagem é que determina, em última análise, a composição final da mistura de fases metálicas que estará presente na microestrutura, após a sinterização. Isto porque a formação de Nd_2O_3 ocasiona uma redução no teor de Nd na liga metálica [19], fazendo com que a composição da liga migre para o lado rico em Fe do diagrama de fase Nd-Fe-B. Já foi visto na seção 2.4 que a fase magnética dura pode ser considerada como um composto intermetálico, significando então que a redução no teor de Nd conduzirá, antes de mais nada, a uma variação na quantidade relativa das demais fases presentes após o tratamento de sinterização. Para compensar esta mudança na concentração de Nd, é aconselhável um ajuste na composição após moagem, com a adição de quantidades apropriadas de ligas mais ricas em Nd, já moídas.

3.5 - ALINHAMENTO E COMPACTAÇÃO DO PÓ SOB CAMPO MAGNÉTICO

No sentido de se obter corpos magnéticos anisotrópicos, com valores de magnetização (e de remanência) maximizados em uma dada direção, é necessário alinhar as partículas de pó (obtidas com a moagem) por meio de um campo magnético externo, de tal forma que os eixos de fácil magnetização das partículas de ϕ (eixos “c”) tornem-se paralelos. Se todos os grãos do ímã sinterizado estiverem perfeitamente orientados, com seus eixos cristalográficos $\langle 001 \rangle$ paralelamente alinhados, o valor da remanência (B_r) será igual ao da indução de saturação, B_s (fig. 5). O grau de alinhamento efetivo irá depender não somente da forma, tamanho, distribuição de tamanho das partículas presentes e pressão de compactação, mas também da intensidade do campo magnético aplicado [3, 66]. Este grau de alinhamento pode ser avaliado tecnologicamente pela relação M_r/M_s [46] (fig. 71). Considera-se que durante a compactação e posterior sinterização, a textura induzida pelo campo magnético permanece essencialmente inalterada [9].

A compactação do pó pode ser realizada uniaxialmente em matriz (com o campo magnético sendo aplicado paralela ou perpendicularmente à direção de aplicação da carga), ou isostaticamente.

No caso da compactação em matriz, o alinhamento ou orientação das partículas é promovido no interior da cavidade de uma matriz não magnética (como por ex. de aço inoxidável austenítico, ou de uma liga cobre-berílio), antes da compactação. Considera-se que não ocorre recristalização dos grãos durante a sinterização. A pressão de compactação deve ser alta o suficiente para dotar o compactado “a verde” de uma resistência mecânica que permita o seu manuseio, além de propiciar que, após a sinterização, aquele apresente uma densidade suficientemente alta. Todavia, pressões muito elevadas poderão causar uma nova desorientação das partículas. Para compactação realizada com campo paralelo à direção de aplicação da carga, o valor máximo aconselhável fica em torno de 200 MPa [2], enquanto para compactação em campo perpendicular este valor pode chegar a 400 MPa [16], sem prejuízo significativo para as propriedades magnéticas.

A compactação isostática é normalmente realizada sobre pós pré-alinhados em um campo magnético pulsado, de intensidade igual a três ou quatro vezes aquele usado na compactação uniaxial em matriz (campo gerado por um eletroímã) [3]. O alinhamento é promovido com o pó acondicionado em uma matriz plástica. É comumente assumido que não ocorre mudança significativa no grau de alinhamento das partículas durante o processo posterior de compactação isostática [19]. A compactação isostática resulta em maiores valores de B_r e $(BH)_{máx}$, após a sinterização, em comparação à compactação em matriz. Uma das limitações desta técnica é a forma das peças, que necessariamente devem ser simples.

A fig. 15 compara valores de remanência (B_r) obtidos em função da direção do campo de alinhamento, para ímãs Nd-Fe-B sinterizados e resfriados lentamente, sem tratamento térmico posterior e magnetizados com um campo de 2388kA/m (30kOe) [61]. Estes ímãs foram fabricados com pós processados via decrepitação por H_2 e moagem em atritor. Nota-se a melhor performance para o caso da aplicação do campo perpendicularmente à direção da carga, pois nesta situação um campo em torno de 320kA/m é suficiente para que B_r alcance o seu valor máximo. Para o outro caso, B_r só é maximizada com um campo próximo a 800kA/m.

3.6 - SINTERIZAÇÃO

A sinterização pode ser encarada como uma das etapas cruciais no processamento dos ímãs Nd-Fe-B pela metalurgia do pó. Pode ser definida como um “transporte de material termicamente ativado em uma massa de pó ou um compactado poroso, o qual ocasiona uma

diminuição na superfície específica pelo crescimento de contatos entre partículas, encolhimento do volume de poros e mudança na geometria dos mesmos”. Tais fenômenos tendem a alterar as propriedades do compactado poroso na direção das propriedades do corpo livre de poros.

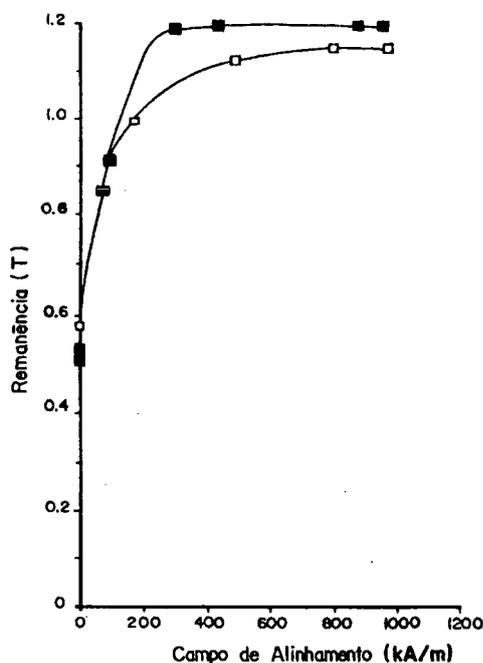


Figura 15 - Valores de remanência (Br) em função do campo magnético empregado no alinhamento das partículas; (□) campo aplicado paralelamente; (■) campo aplicado perpendicularmente.

Algumas considerações devem ser feitas inicialmente:

- i)* apesar da sinterização ser conhecida também como um “processo de difusão no estado sólido”, uma fase líquida pode fazer parte do processo, como no caso das ligas Nd-Fe-B. Neste caso, a sinterização ocorre na presença de uma fase líquida permanente, rica em Nd, a qual auxilia sobremaneira na densificação do material e na obtenção de uma microestrutura adequada que possa originar boas propriedades magnéticas [19, 67];
- ii)* além disso, o processo deve ser precedido de operações de desgaseificação em diferentes temperaturas, de modo a remover a maior quantidade possível de impurezas contidas nos compactados a verde. As principais impurezas encontradas são oxigênio, hidrogênio, carbono, óxidos de carbono e hidrocarbonetos [12] e;
- iii)* da mesma forma como na maioria das outras etapas, a sinterização deve ser realizada sob vácuo, em gás inerte (normalmente argônio) ou em uma atmosfera redutora, seguida de

resfriamento até a temperatura ambiente.

3.6.1 - SINTERIZAÇÃO COM FASE LÍQUIDA

Resultados de Adler *et al.* [9] demonstram que a densificação devido à sinterização com fase líquida é significativa quando a fração de líquido localiza-se entre 10 e 15%. Embora os processos de compactação isostática ou compactação em matriz (seção 3.5) conduzam a densidades na faixa de 70 a 80% da densidade teórica (que vale em torno de 7,6g/cm³), densidades muito maiores (de até 99% da teórica) podem ser alcançadas após este tipo de sinterização [19, 27]. A dificuldade em se atingir elevada densificação do material, já após a compactação, está associada ao fato da fase ϕ ser mecanicamente dura, conforme já mencionado.

Elevados valores de densidade não são importantes somente para a obtenção de uma alta densidade de fluxo magnético. Ao mesmo tempo, eles reduzem a porosidade do corpo magnético, tornando este último mais resistente à oxidação e conferindo-lhe uma resistência mecânica consideravelmente mais elevada. Esta redução de porosidade diz respeito principalmente àquela do tipo aberta ou superficial, que não deve ser superior a 5%, segundo Ormerod [5]. As mudanças microestruturais induzidas no material pela sinterização possibilitam, além da alta densidade de fluxo magnético, um grande aumento na coercividade H_c.

A interdifusão entre fases e a pressão capilar são responsáveis pelo movimento e distribuição da fase líquida. Esta interdifusão ocorre por meio de difusão superficial e através do reticulado cristalino (difusão volumétrica), especialmente próximo aos contornos de grão, onde uma alta concentração de vazios ou lacunas está presente.

Após a solidificação, a presença de uma camada da fase Nd não-ferromagnética nos contornos de grão da fase ϕ causa o desacoplamento magnético de grãos ϕ vizinhos, o que é benéfico para a força coerciva do ímã sinterizado. Em outras palavras, esta camada serve como uma barreira ideal para a movimentação das paredes de domínios magnéticos ou de Bloch [9]. Os produtos da cristalização do líquido rico em Nd afetam, igualmente, o mecanismo de remagnetização do ímã.

A temperatura de sinterização que deve ser empregada na confecção de ímãs Nd-Fe-B não é um parâmetro crítico em termos da obtenção de propriedades magnéticas. Esta afirmação pode ser constatada observando-se os resultados obtidos por Sagawa *et al.* [2] e apresentados na fig. 16, de onde podem ser extraídas, em função da variação da temperatura, algumas combinações de valores favoráveis para a densidade e para as propriedades magnéticas

mais relevantes.

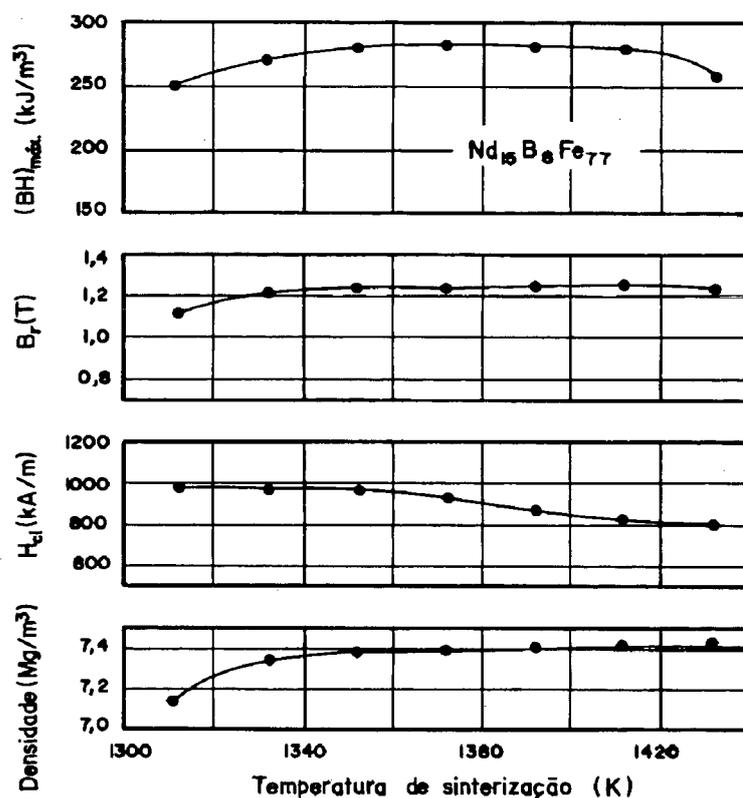


Figura 16 - Variação de propriedades magnéticas e da densidade com a temperatura de sinterização, para ímãs Nd₁₅Fe₇₇B₈ [2].

O efeito favorável da sinterização com fase líquida foi atribuído por Sagawa *et al.* ao fato de que a fase rica em Nd possibilita a densificação sem significativo crescimento de grão. Isto é muito importante para este tipo de ímã, onde o mecanismo de coercividade é governado pelo ancoramento de contornos de grão e nucleação [5]. Ao mesmo tempo, esta fase líquida funcionaria como um agente de ataque que remove camadas danificadas das superfícies das partículas, ocasionando um aumento na coercividade.

Stadelmaier *et al.* [33] concordam em certos aspectos com as investigações realizadas por Sagawa *et al.* Eles supõem que o líquido rico em Nd ao redor das partículas inibe a recristalização em grãos maiores. A fase líquida é nucleada nos contornos de grão, mas pode também aparecer em defeitos internos gerados durante a moagem. Os mesmos pesquisadores acreditam que a maior contribuição para a coercividade em ímãs sinterizados Nd-Fe-B é devido ao tamanho favorável de partícula (que não é eliminado na sinterização). As inclusões ou defeitos

estruturais contribuem em menor escala.

3.7 - TRATAMENTO TÉRMICO PÓS-SINTERIZAÇÃO

Após a sinterização, um ímã Nd-Fe-B já apresenta propriedades que o habilitam a se comportar bem como um ímã permanente [5]. Sagawa *et al.*, em sua primeira publicação [2], mostram que a coercividade de ímãs Nd₁₅Fe₇₇B₈ pode ser aumentada por meio de um tratamento térmico pós-sinterização, realizado em temperaturas em torno de 630°C por 1 hora. Eles argumentam que a melhoria nesta propriedade ocorre devido à remoção de defeitos superficiais nas partículas (oriundos do resfriamento desde a temperatura de sinterização) pela ação da fase líquida intergranular citada na seção anterior. Esta remoção de imperfeições superficiais pode ser considerada adicional, uma vez que, segundo estes mesmos pesquisadores, já ocorre uma remoção parcial durante a própria sinterização, como mencionado anteriormente.

Pesquisadores da Hitachi [68] adotam um tratamento térmico pós-sinterização modificado, realizado em duas etapas. A justificativa reside no fato de que um tratamento intermediário T1 (900°C, 1h), antes do tratamento final T2 (660°C, 1h), evita o crescimento de grão que ocorreria no resfriamento lento após a sinterização. Com isso, ocorre um aumento na coercividade intrínseca H_{ci}.

Rodrigues *et al.* [69] repetiram os procedimentos adotados por [2] e [68], para a liga Nd_{16,4}Fe_{76,4}B_{7,3}, e os resultados sugerem que a inserção de um tratamento a 900°C piora as características magnéticas dos ímãs, ao contrário da publicação da Hitachi. Hsu *et al.* [70] estudaram vários ciclos térmicos, concluindo que a maximização de H_{ci} é obtida com um tratamento final a 650°C, independentemente dos tratamentos intermediários. Resultados de Eckert *et al.* [71] indicam que o tratamento térmico pós-sinterização otimizado depende criticamente da composição química e da constituição de fases da liga.

Bem recentemente, Kianvash *et al* [72] estudaram o efeito do tratamento térmico em ímãs Nd-Fe-B com adição de cobre na liga, concluindo que ímãs sinterizados de boa qualidade (com alta H_{ci}) podem ser obtidos a partir de uma liga magnética contendo cerca de 1,5 % at. de cobre em substituição ao Fe. Neste caso, o tratamento térmico foi realizado a 600°C por 1 hora, e o efeito benéfico do cobre baseia-se no refinamento da microestrutura do material fundido, com conseqüente modificação da microestrutura dos ímãs sinterizados.

Formando uma outra corrente, Okada *et al.* [73] e também Ramesh *et al* [74]

comentam que esta etapa de tratamento térmico pode ser substituída pelo emprego de uma baixa taxa de resfriamento desde a temperatura de sinterização. A explicação reside no fato de que um resfriamento brusco do material origina fortes tensões internas, que por sua vez geram, principalmente, trincas intergranulares na microestrutura. Estas trincas funcionam então como locais de fácil nucleação de domínios reversos, diminuindo a coercividade do ímã. Com um resfriamento lento, o problema de surgimento de trincas não foi constatado e os valores obtidos para a coercividade e $(BH)_{\text{máx}}$, naqueles experimentos, foram bem próximos daqueles alcançados com o tratamento térmico. McGuinness *et al.* [75] também constataram que quanto menor a taxa de resfriamento após sinterização, maior a coercividade intrínseca; obtêm-se bons valores sem o tratamento térmico. Em contrapartida, estudos de Ormerod [5] indicam que a coercividade obtida nos ímãs com o tratamento térmico pós-sinterização independe da taxa de resfriamento desde a temperatura de sinterização.

3.8 - USINAGEM E OPERAÇÕES DE ACABAMENTO

O inerente encolhimento que os compactados a verde sofrem devido ao processo de densificação na sinterização (que é maior na direção paralela àquela do alinhamento das partículas, segundo McGuinness *et al.* [75]), depende fundamentalmente dos parâmetros de produção e da forma e tamanho finais do ímã. De qualquer maneira, isto resulta em alguma variação nas dimensões e, portanto, uma operação de usinagem torna-se necessária [3]. Além disso, um bom acabamento superficial é requerido para possibilitar um contato magnético apropriado, permitindo um bom funcionamento do ímã, quando associado a outros componentes em um dispositivo.

Dentro do grupo de ímãs permanentes de terras raras, considerados duros e frágeis, os ímãs Nd-Fe-B são os mais resistentes e conseqüentemente menos susceptíveis a danos por quebras ou lascamentos.

3.9 - RECOBRIMENTO SUPERFICIAL

Apesar das excelentes propriedades magnéticas e vantagens econômicas com respeito ao custo da matéria-prima, os ímãs Nd-Fe-B, se comparados aos ímãs Sm-Co,

apresentam limitações por causa de sua intrínseca baixa resistência à corrosão. O mecanismo de corrosão é tal que sob umidade e temperatura a fase rica em Nd se transforma em hidróxido de neodímio, que é muito frágil, ocasionando o desprendimento de grãos magnéticos não oxidados do corpo do ímã [12]. Desta forma, estes ímãs requerem um revestimento resistente à corrosão, para aplicações normais.

O processo de corrosão destes ímãs vai depender de algumas características interativas [12]:

- i)* da resistência à corrosão intrínseca do material, que é função da composição química;
- ii)* da preparação da superfície, que deve incluir operações de cromagem, fosfatização e tratamentos térmicos;
- iii)* do próprio tipo de revestimento, como por exemplo: eletrodeposição orgânica, epoxi, alumínio aplicado pelos processos PVD ou IVD, banho de níquel, estanho galvânico ou combinações destes, que podem ser mais ou menos finos e porosos (permeáveis) com relação a diferentes meios agressivos e;
- iv)* do tipo de dispositivo que vai conter os ímãs e da atmosfera reinante.

A camada de recobrimento deve obedecer a alguns critérios técnicos [3]:

- i)* ela deve ser delgada, a fim de minimizar brechas de ar no circuito magnético;
- ii)* precisa estar uniformemente distribuída, cobrindo todas as superfícies do ímã e;
- iii)* deve apresentar aderência também com as outras partes do circuito magnético.

Quanto à tecnologia de recobrimento:

- i)* deve empregar pouco ou nenhum teor de hidrogênio e;
- ii)* deve ser aplicável a um grande número de formas e tamanhos de ímãs.

As técnicas de deposição iônica de vapor de alumínio e eletro-pintura catódica (epoxi) têm atendido bem a esses critérios técnicos, quando aplicadas a ímãs de composição igual ou próxima a $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$.

3.10 - MAGNETIZAÇÃO FINAL

Levando-se em consideração que os ímãs Nd-Fe-B combinam alta coercividade e permeabilidade magnética próxima da unidade, eles devem ser magnetizados antes da montagem nos dispositivos, para evitar perdas de fluxo [3]. Entretanto, por causa das dificuldades de manuseio no estado magnetizado, além da natureza frágil do material, frequentemente é mais

conveniente magnetizar os ímãs após terem sido montados em um dispositivo final, tais como um pequeno motor, um acoplamento ou um interruptor [9].

CAPÍTULO 4

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 - MATERIAIS E MÉTODOS UTILIZADOS

4.1.1 - LIGA MAGNÉTICA ESTUDADA

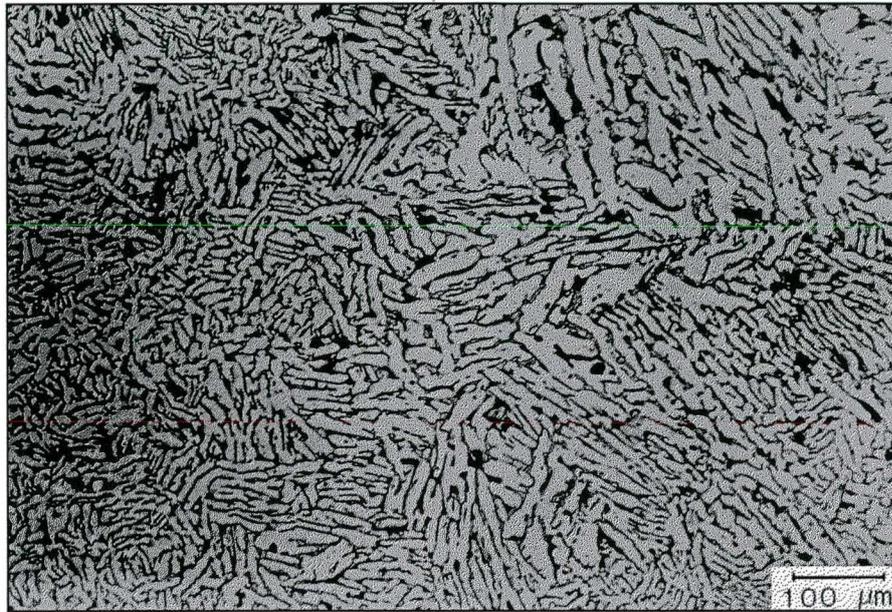
Como matéria-prima para os experimentos foi utilizada uma liga Nd-Fe-B fundida, de composição nominal 15:77:8 (33,0% Nd, 1,5% B, 0,2% Al e balanço em Fe - dados do fabricante), adquirida junto à *Johnson-Matthey Rare Earth Products*. Análises realizadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) equipado com microsonda (módulo EDS) confirmaram a composição em peso como sendo 32,6% Nd e 67,4% Fe (a microsonda utilizada não detectava o teor de boro). Análises de oxigênio efetuadas acusaram um teor inicial de 1600 ± 100 ppm ($0,16 \pm 0,01\%$ em peso) na liga.

A microestrutura da liga inicial pode ser observada na figura 17. A fig. 17.a fornece uma visão geral do material, evidenciando a estrutura de grãos colunares, enquanto que na fig. 17.b podem ser distinguidas, detalhadamente, as três principais fases da liga. Acredita-se que uma quarta fase, que aparece indicada pela letra D na fig. 17.b, venha a ser a fase “A₁” citada por Schneider *et al.* [31] (seção 2.4). Esta suposição foi confirmada por Landgraf [46], com base na presença de alumínio na liga, proveniente do processo de fabricação da mesma (aluminotermia).

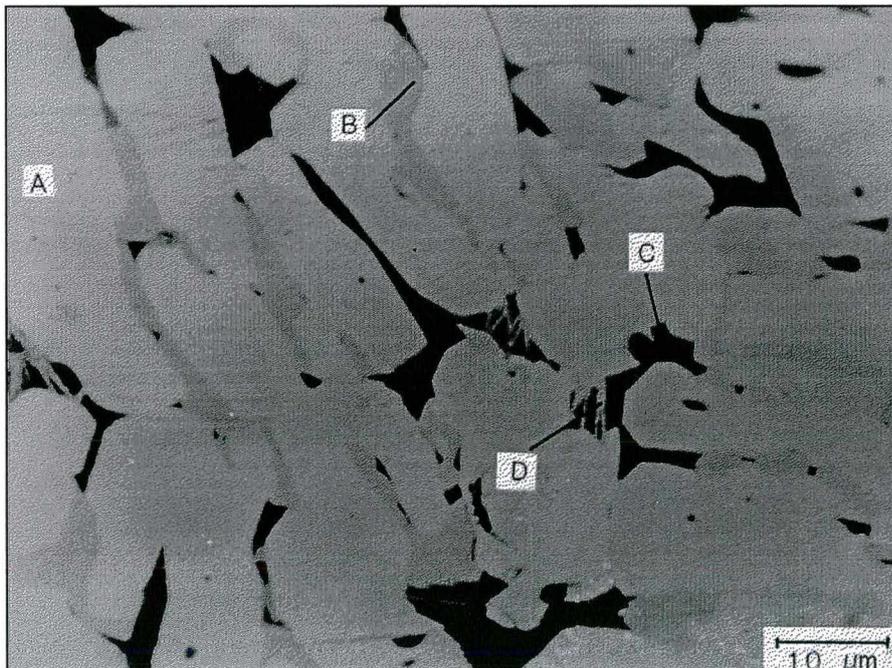
4.1.2 - FRAGILIZAÇÃO DA LIGA POR H₂ E TRITURAÇÃO MECÂNICA

Nos procedimentos de decrepitação da liga por hidrogênio, pedaços da liga fundida na faixa de 0,1 a 1,0cm em diâmetro foram expostos ao gás em um vaso de aço inoxidável, em temperatura ambiente. Para que parâmetros experimentais fossem otimizados, os

procedimentos foram divididos em três etapas principais, conforme especificadas na tabela 4.



(a)



(b)

Figura 17 - Micrografias óticas da liga $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ fundida. (a) estrutura de grãos colunares (ataque nital 5%); (b) fases: A- matriz (ϕ ou $Nd_2Fe_{14}B$), B- boreto (η ou $NdFe_4B_4$ - comp. aprox.), C- fase rica em Nd, D- fase "A₁" (luz polarizada).

Tabela 4 - Condições utilizadas e variáveis estudadas para a otimização dos parâmetros do processo de decrepitação.

Etapa	Parâmetros fixados	Variáveis Experimentais
01	t(HD) = 30min	p(HD) = [atm]
	t(M) = 60min T.A. = 25°C	0,0 1,0 2,0 2,5 3,0 3,5 4,0 4,5
02	p(HD) = 3atm	t(HD) = [min]
	t(M) = 60min T.A. = 25°C	5 10 15 20 25 30 60
03	p(HD) = 3atm	t(M) = [min]
	t(HD) = 20min T.A. = 25°C	10 30 60 90 120 150 180

t(HD) = tempo de exposição da liga ao gás

t(M) = tempo de moagem posterior

T.A. = temperatura ambiente

p(HD) = pressão inicial de hidrogênio

Primeiramente, seguindo trabalhos de Scholz *et al.* [76] e Ferrante *et al.* [77], foi fixado o tempo de exposição da liga ao gás em 30min e investigada a influência da pressão de H₂. Em uma segunda etapa, experimentos de decrepitação foram realizados na pressão escolhida na primeira etapa, sendo verificada agora a ação do H₂ com relação ao tempo de exposição do material. Em ambas as etapas, a caracterização dos produtos de reação foi feita com base no percentual de hidrogênio absorvido pelas amostras e no tamanho de partícula obtido após 60min de moagem. Um terceiro passo serviu para averiguar o tempo de moagem necessário para a obtenção de pós apropriados para serem submetidos à compactação. Neste caso, foram moídas duas ligas para comparação, uma convencionalmente triturada e a outra fragilizada via hidrogênio, nas condições otimizadas nas duas etapas anteriores. Procurou-se manter a mesma massa e mesma faixa de tamanho inicial de partícula, em cada série de experimentos, a fim de evitar o surgimento de novas variáveis.

O gás, do tipo ultra-puro (U.P.) - com pureza mínima de 99,999% (H₂O < 3ppm, O₂ < 1ppm), foi introduzido no reator contendo o material após aquele ter sido evacuado com bomba mecânica (2x10⁻¹mbar). Um esquema do circuito de vácuo e pressão estática construído e utilizado nos ensaios é mostrado na fig. 18. As partículas do material foram decapadas antes de hidrogenadas, com uma solução de 2% de ácido clorídrico em álcool etílico P.A.

No caso dos experimentos que envolveram trituração mecânica da liga fundida, a mesma foi realizada com o material sendo comprimido entre placas de aço-ferramenta, com o auxílio de uma prensa hidráulica manual, até tamanho médio de partícula aproximadamente igual

a 2mm. Nesta operação, os grumos fundidos estavam sempre imersos em ciclo-hexano P.A.

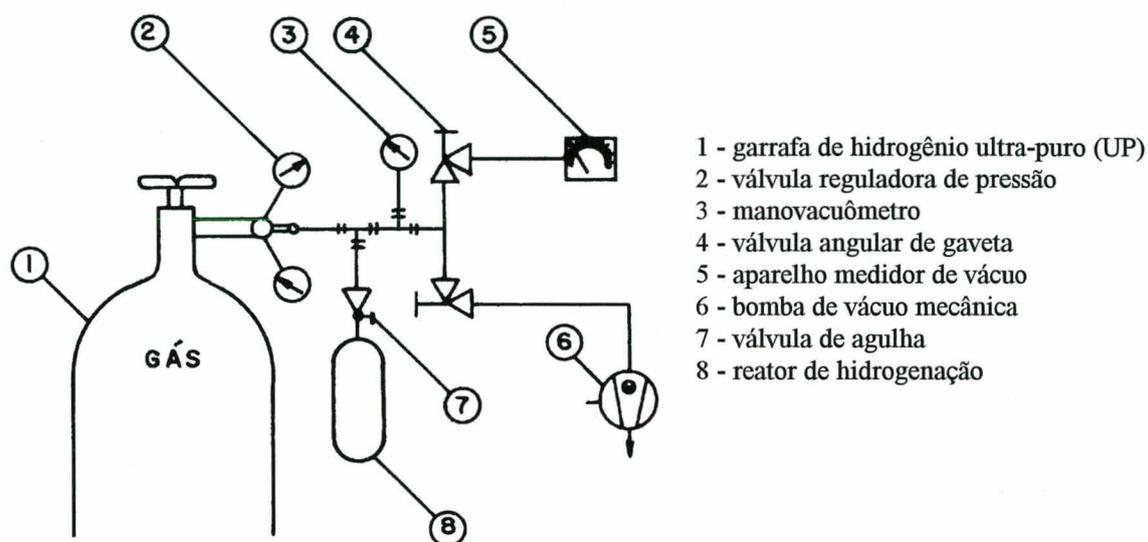


Figura 18 - Esquema do sistema de hidrogenação empregado nos experimentos de decrepitação da liga.

4.1.3 - MOAGEM DA LIGA EM MOINHO PLANETÁRIO

Com base em experimentos anteriores [17], a moagem da liga (na condição triturada ou hidrogenada) foi realizada em um moinho do tipo planetário, o qual consiste de um cilindro de aço inoxidável que é movimentado por um sistema de excêntrico. A carga de moagem utilizada era primeiramente formada por esferas de aço, as quais foram posteriormente substituídas por pequenos cilindros de metal-duro. O processo foi efetuado sob vácuo parcial e com o pó imerso inicialmente em tolueno P.A., o qual foi logo substituído por ciclo-hexano P.A. (devido à alta toxidez do primeiro).

4.1.4 - SECAGEM E PENEIRAMENTO DOS PÓS OBTIDOS

Após a moagem até o tamanho de partícula adequado, os pós foram secados com o auxílio de uma bomba de vácuo e em seguida peneirados ao ar, para classificação. O peneiramento foi realizado por 5min, em média, em um vibrador contendo peneiras de padrões 105, 53 e 37 μ m (105, 270 e 400mesh) - norma ASTM E-11-61.

4.1.5 - COMPACTAÇÃO SOB CAMPO DE CORPOS CILÍNDRICOS

A compactação dos pós se deu em um sistema punções-matriz (uniaxial), sendo os primeiros confeccionados em aço ABNT 1020 (com alta permeabilidade magnética aliada a uma certa resistência mecânica) e a última em aço inoxidável austenítico (paramagnético). Um cilindro vasado construído em elastômero foi utilizado na base da matriz para permitir compactação com duplo efeito. Corpos a verde cilíndricos, com aproximadamente 2 gramas, foram produzidos. A compactação foi realizada com pressão de 200MPa, após as partículas terem sido orientadas sob campo magnético de 13kOe (1035kA/m), aplicado paralelamente à direção da carga. Os pós permaneceram ao ar, durante o carregamento da matriz e demais operações desta etapa. O sistema de alinhamento de partículas e compactação sob campo pode ser observado na fotografia da fig. 19, onde nota-se o magnetizador de amostras montado sobre uma prensa hidráulica. Após compactadas, as amostras mediam 10,1mm (D) por 3-5mm (H).

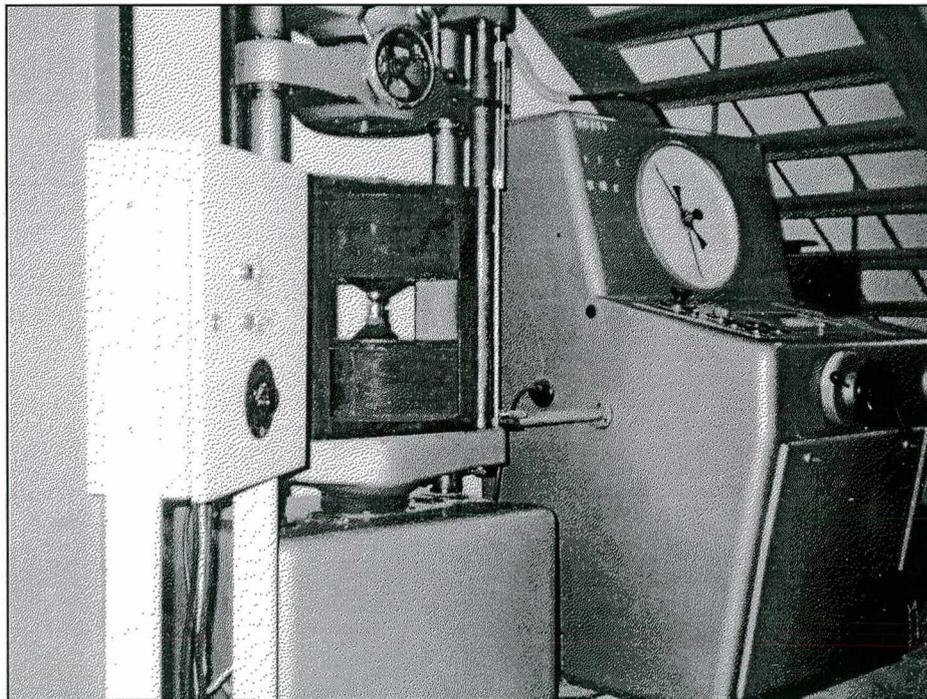


Figura 19 - Sistema de alinhamento e compactação de partículas sob campo magnético usado na produção dos corpos a verde orientados.

A variação do campo magnético com a tensão aplicada e com a distância do entreferro (distância entre punções), no sistema da fig. 19, pode ser verificada no gráfico da fig. 20, a seguir.

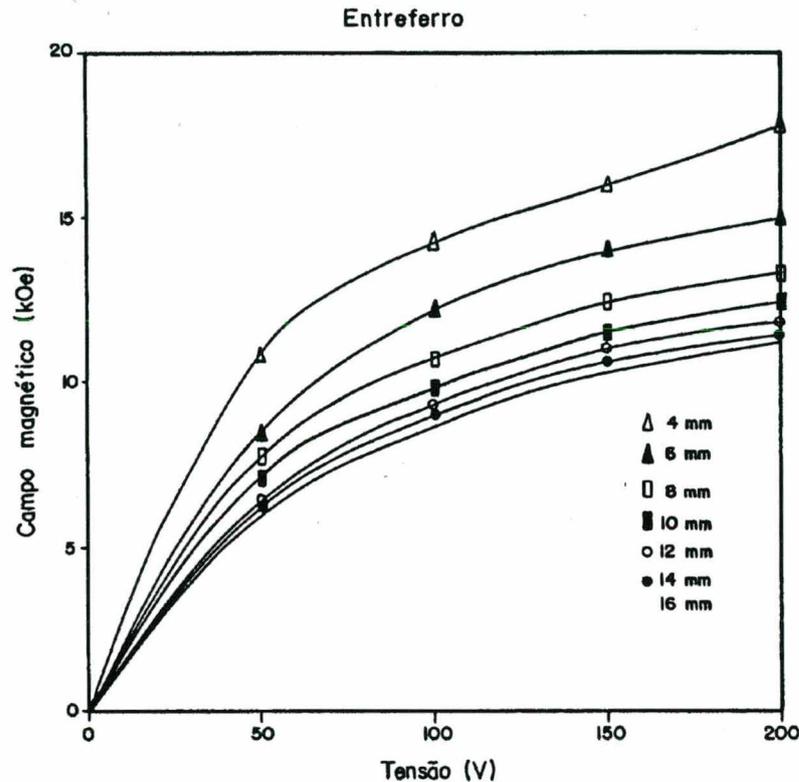


Figura 20 - Variação do campo magnético (kOe) com a tensão (V) e com a distância do entreferro (mm), para o sistema de alinhamento e compactação de partículas.

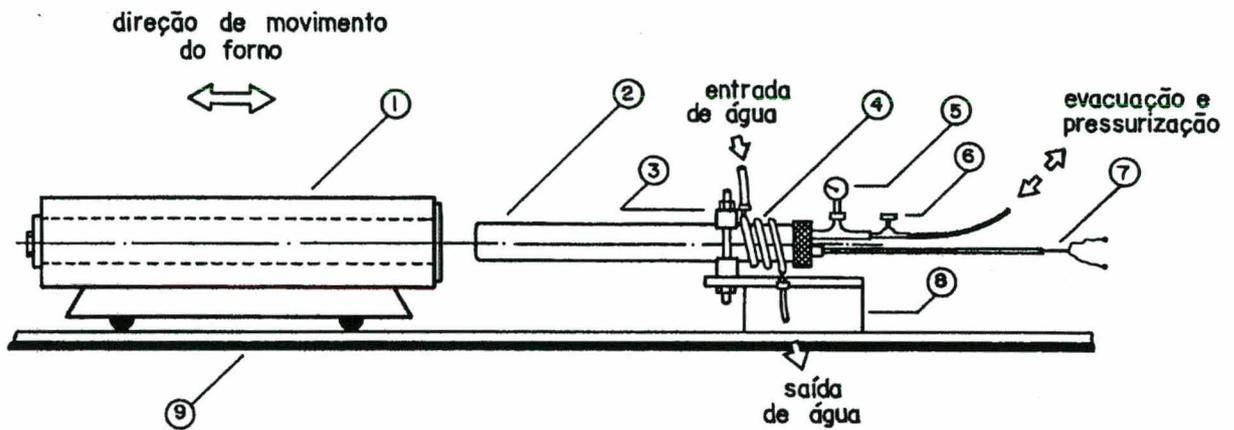
4.1.6 - SINTERIZAÇÃO SOB ATMOSFERA CONTROLADA

A sinterização dos ímãs foi realizada em uma retorta cilíndrica de aço inoxidável refratário (ABNT 312L), inserida em um forno resistivo tubular. O sistema de sinterização empregado pode ser visto na fig. 21, que apresenta a bancada contendo o forno resistivo, a retorta para atmosfera controlada e os diversos dispositivos auxiliares. A fig. 21.a mostra um esquema do sistema, enquanto a fig. 21.b apresenta uma fotografia do mesmo quando do início do resfriamento da retorta.

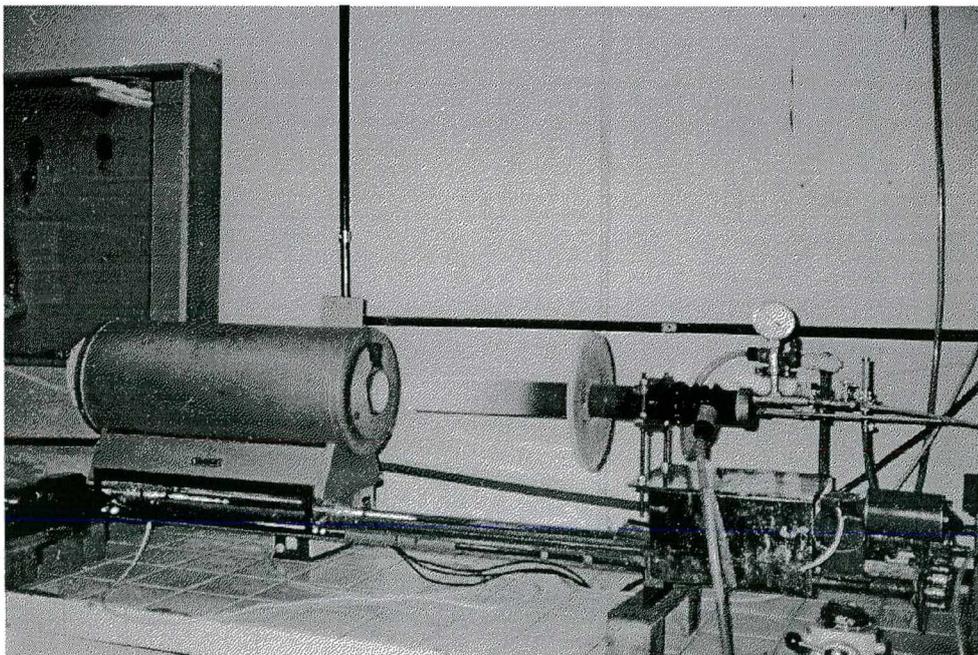
Para permitir uma operação contínua de evacuação da câmara de sinterização (retorta) seguida da injeção de gás argônio, foi construído um dispositivo tri-valvulado, mostrado em detalhes na fotografia da fig. 22.

As amostras foram sempre colocadas no interior de cadinhos também de aço inoxidável austenítico (ABNT 304), de forma cilíndrica e localizados em uma das extremidades do tubo que continha o termopar (ver fig. 21). Inicialmente, o cadinho contendo as amostras era montado conforme a fig. 23.a. Posteriormente, foi desenvolvido um novo tipo de cadinho, o qual permitiu a obtenção de resultados sensivelmente melhores. O mesmo foi montado

perpendicularmente ao eixo da retorta cilíndrica, conforme a fig. 23.b. Este procedimento permitiu uma leitura mais eficiente da temperatura das amostras, uma vez que a ponta do termopar podia ser alocada exatamente no meio do cadinho.

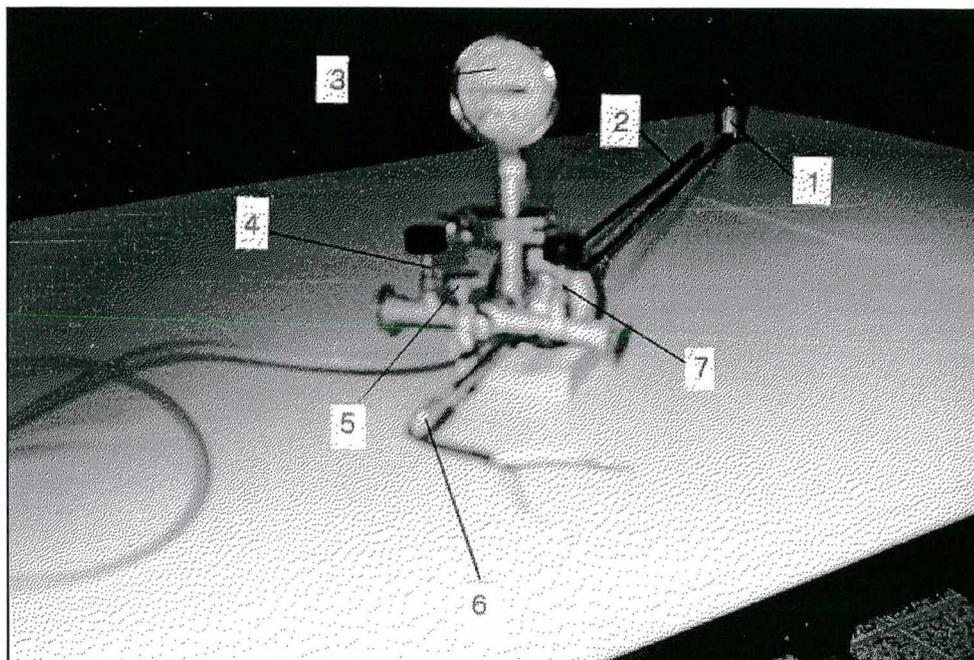


- | | |
|--|--|
| 1- Forno resistivo tubular | 6- Válvula reguladora de vazão |
| 2- Retorta (câmara) de sinterização | 7- Termopar |
| 3- Dispositivo de fixação da retorta na base | 8- Base fixa |
| 4- Serpentina de arrefecimento da entrada da retorta | 9- Trilho (permite o movimento do forno) |
| 5- Manovacuômetro | |
- (a)



(b)

Figura 21 - (a) Esquema mostrando o conjunto de equipamentos e dispositivos utilizados na sinterização dos ímãs; (b) Fotografia do sistema de sinterização quando do início do resfriamento da retorta ao ar.



- | | |
|---|---|
| 1- Cadinho porta-amostras | 5- Válvula para entrada de gás |
| 2- Tubo para injeção de gás sobre o cadinho | 6- Termopar |
| 3- Manovacuômetro | 7- Válvula para conexão do medidor de vácuo |
| 4- Válvula para conexão da bomba de vácuo | |

Figura 22 - Visão detalhada do dispositivo utilizado para evacuação da câmara, injeção de gás, controle da pressão e da atmosfera.

A camada de pó da liga colocada sobre as amostras (fig. 23.b) serviu como um “filtro” para a entrada de oxigênio, diminuindo bastante a oxidação daquelas, conforme poderá ser verificado na fig. 54.

Como parâmetros de processo, foram adotados a temperatura de 1080°C e o tempo de 1 hora [2, 78]. Após a evacuação do sistema, efetuada com uma bomba de vácuo mecânica (2×10^{-1} mbar), foram realizadas, em média, três operações de limpeza com argônio do tipo BC (baixa concentração, teor de $O_2 < 1$ ppm), o qual permaneceu então como atmosfera protetora.

Foi imposta uma alta taxa de aquecimento às amostras (353°C/min em média, de 80 a 1080°C). Isto foi possível mantendo-se o cadinho contendo as mesmas na região da serpentina de arrefecimento (fig. 21), enquanto o sistema (forno + parte posterior da retorta) era aquecido até uma temperatura em torno de 1200°C. Só então o cadinho (de massa relativamente pequena) era introduzido até o fundo da retorta. O resfriamento, ao contrário, foi realizado com a retorta ao ar, com taxa média de 41°C/min (entre 1080 e 250°C). Estas taxas foram adotadas após

vários ensaios, que indicaram a otimização do processo. No caso do aquecimento para a sinterização de amostras hidrogenadas (cujos pós sofreram decrepitação por H₂), o mesmo foi efetuado sob vácuo, até aproximadamente 700°C e em seguida sob argônio espectográfico (baixa concentração).

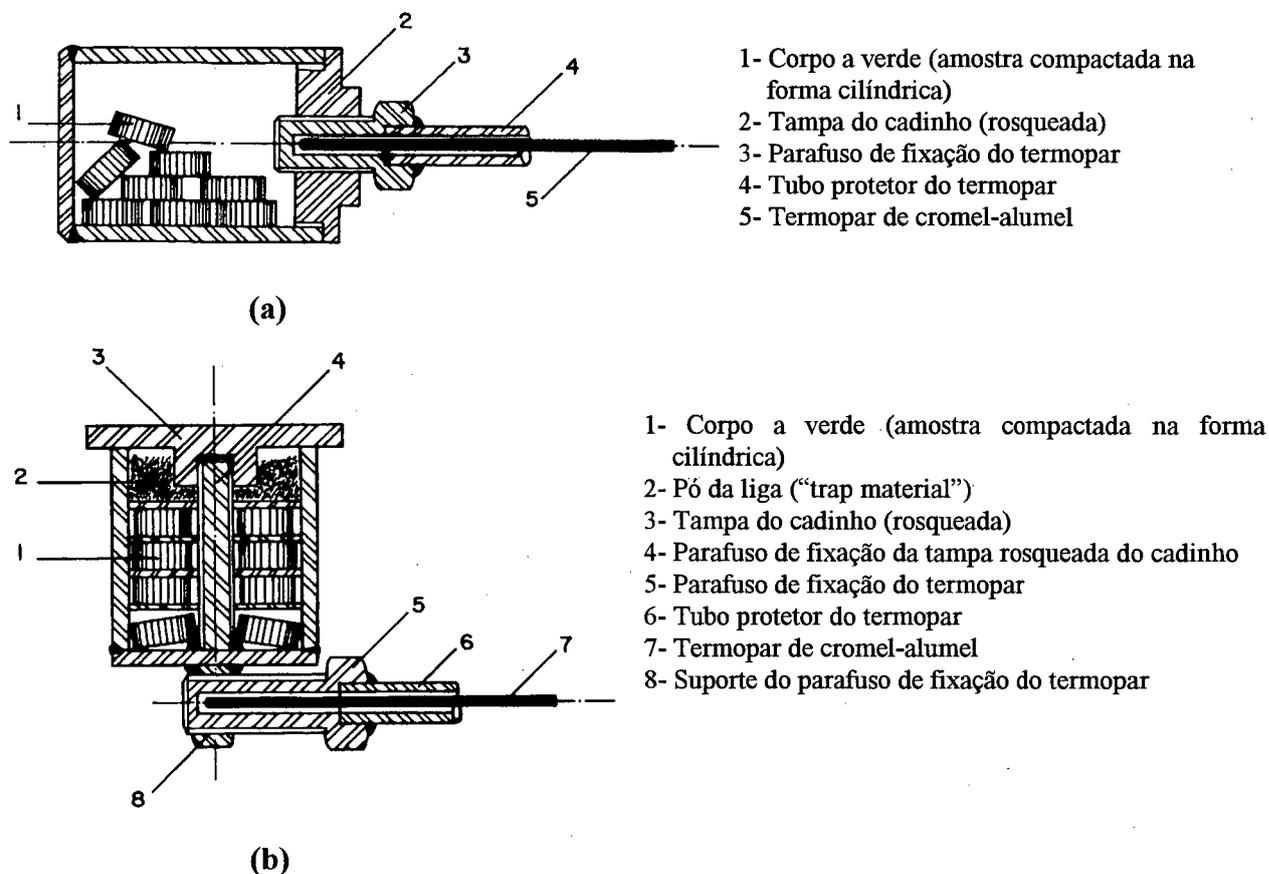


Figura 23 - Cadinhos construídos para abrigar as amostras durante a sinterização. (a) primeira concepção; (b) versão melhorada.

O monitoramento da temperatura foi efetuado por meio de um variador de tensão (Variac), através de controle manual, admitindo-se uma variação máxima de $\pm 5^{\circ}\text{C}$. Após a realização de um rastreamento de temperaturas no forno, a zona de sinterização no mesmo foi restringida a 10cm de comprimento. A fig. 24 apresenta as curvas de aquecimento e de resfriamento utilizadas para a sinterização das amostras.

Algumas operações anteriores à introdução do cadinho (contendo as amostras) na zona quente (fig. 21) fizeram-se necessárias, na tentativa de minimizar a oxidação das amostras durante a sinterização:

i) aquecimento do forno, em vazio;

- ii) limpeza das paredes internas da retorta (câmara) de sinterização. Isto foi feito inicialmente em operação independente (aquecimento da retorta, contendo somente um cadinho com material de sacrifício, até 1000°C, concomitantemente com a evacuação da câmara através de bomba mecânica). Esta operação foi mantida por aproximadamente 30min, sendo que os materiais de sacrifício experimentados foram pó de Si, pó e cavaco de Ti (pureza 97,5%, P < 20mesh) - ambos elementos bastante reativos com o oxigênio a 1000°C, conforme o diagrama de Ellingham [83]. Esta etapa de limpeza anterior à sinterização objetivou o desprendimento de gases adsorvidos nas paredes internas da retorta. Seguiu-se o resfriamento até temperatura ambiente;
- iii) introdução do cadinho contendo um novo material de sacrifício no fundo da câmara de sinterização;
- iv) alocação do cadinho contendo as amostras na zona fria da câmara de sinterização (sob a serpentina de arrefecimento, fig 21).
- v) fechamento do sistema, evacuação da câmara e aquecimento da parte posterior da mesma até temperatura em torno de 1000°C;
- vi) “lavagem” da câmara com gás argônio do tipo espectrográfico, permanecendo este como atmosfera;
- vii) elevação da temperatura no interior da câmara até 1150°C e;
- viii) deslocamento do cadinho (fig. 23) contendo as amostras compactadas para a zona de alta temperatura. Início do tratamento de sinterização.

Outro procedimento adotado foi a troca da atmosfera de sinterização após 30min de tratamento, visando renovar o gás argônio espectrográfico. Apesar de surtir bons resultados, conforme medições posteriores do teor de oxigênio nos ímãs, este procedimento pode ser questionado, pois, mesmo tratando-se de um gás com relativamente baixo teor de impurezas, a renovação da atmosfera acarreta certamente a entrada de um novo teor de oxigênio (presente no novo gás) para o interior da câmara.

O ciclo de sinterização empregado é mostrado na fig. 25. Os ímãs produzidos foram então polidos para melhoria do acabamento superficial. Nos experimentos realizados, a etapa de tratamento térmico pós-sinterização foi substituída pelo emprego de uma baixa taxa de resfriamento, segundo trabalhos de Okada *et al.* [73], Ramesh *et al* [74] e McGuinness *et al.* [75].

4.1.7 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISES MICROESTRUTURAIS

As amostras da liga fundida, do material fragilizado por hidrogênio, dos pós da liga

obtidos após a moagem e dos corpos sinterizados foram preparadas metalograficamente como segue. Após coletadas ou cortadas, as amostras foram embutidas em resina (a quente e a frio), submetidas a lixadeira rotativa (lixas de grana 320, 400, 600 e 2000), polidas com alumina (1 e 0,3 μ m) ou com pasta de diamante (3, 1 e 0,25 μ m).

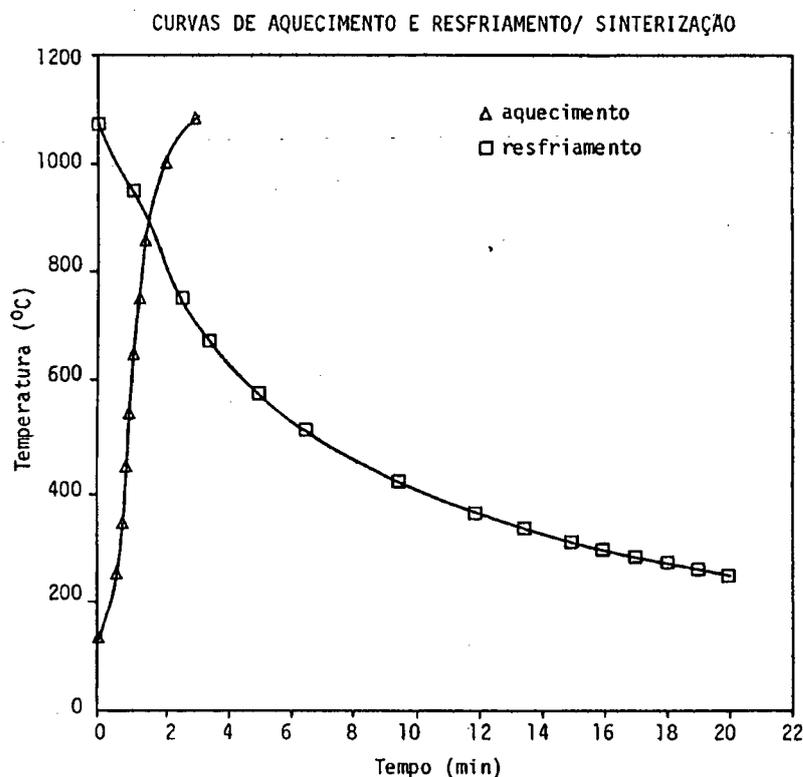


Figura 24 - Curvas de aquecimento e resfriamento utilizados para a sinterização.

Nas etapas de lixamento e polimento foram usados álcool etílico e uma solução padrão (“azul”) como líquidos refrigerantes/lubrificantes, respectivamente, no sentido de minimizar a oxidação da superfície das amostras. Um cuidado especial foi necessário nestas duas etapas, a fim de evitar a total fratura e remoção da fase intergranular rica em Nd, a qual se desprendia facilmente da superfície das amostras. Normalmente a seção observada nas amostras sinterizadas foi a longitudinal, mais representativa.

No caso do embutimento de pós, verificou-se que uma mistura homogênea do pó da liga com a mesma quantidade de resina baquelite peneirada, realizada antes desta etapa, permite a obtenção de amostras com boas condições de observação morfológica posterior em microscópio ótico. Eventualmente, as amostras foram atacadas com nital 2 ou 5%, para revelação de contornos de grão e de fases.

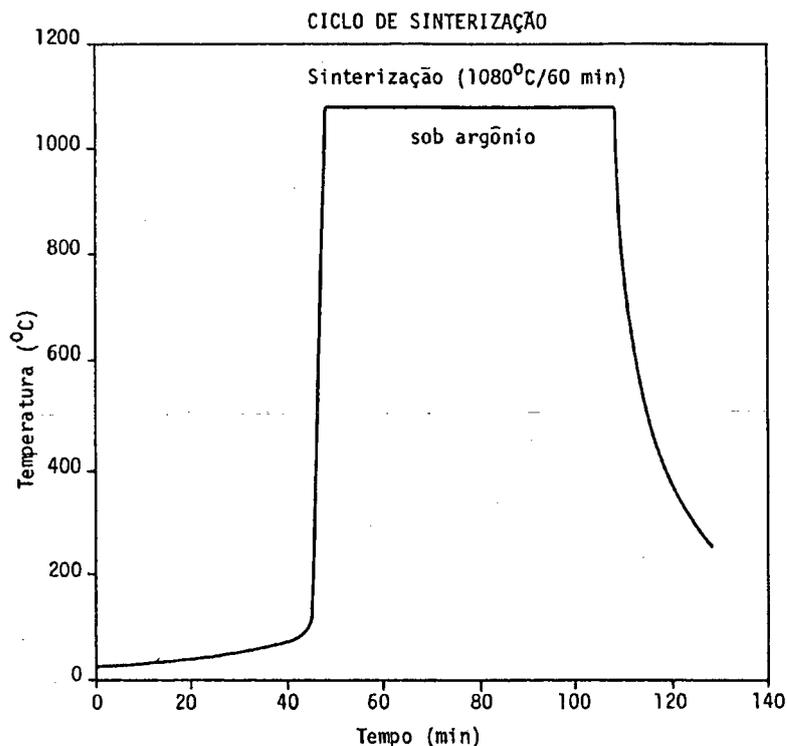


Figura 25 - Ciclo de sinterização empregado na produção dos ímãs $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$.

4.1.8 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA A MEDIÇÃO DE PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

As amostras utilizadas na medição das propriedades magnéticas foram preparadas a partir dos ímãs sinterizados, dos quais foram retirados paralelepípedos (“agulhas”) medindo 1 x 1 x 3-5mm. Estas agulhas foram cortadas em um aparelho do tipo “Isomet”, com disco adiamantado, na região central e na direção axial dos corpos sinterizados (direção de máxima magnetização).

4.2 - ANÁLISES E ENSAIOS REALIZADOS

4.2.1 - MEDIÇÃO DO TEOR DE H_2 NAS AMOSTRAS HIDROGENADAS

As análises do teor de hidrogênio foram feitas em um analisador elementar do tipo “CHN” (que mede teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio). Para tanto, as amostras foram aquecidas até temperatura próxima a 1000°C e, após receberem uma injeção de oxigênio U.P., foi medido o teor de H_2O formado.

4.2.2 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE O₂ NAS DIVERSAS ETAPAS

O teor de oxigênio, presente nas amostras, foi medido por meio de redução carbotérmica combinada com a extração do monóxido de carbono (CO) formado, através de gás hélio. A determinação final do mesmo foi feita por meio da detecção via raios infra-vermelhos (aparelho do tipo "Leco"). Análises complementares foram feitas também em microscópio eletrônico de varredura (MEV), equipado com módulo WDS.

4.2.3 - MEDIÇÃO DO TAMANHO E DISTRIBUIÇÃO DAS PARTÍCULAS

As medidas de tamanho médio e faixa de distribuição de partículas foram realizadas através de método ótico baseado na norma ASTM E20. Estas medidas foram feitas tanto em um analisador de imagens computadorizado do tipo Omnimet II, como em imagens da superfície da amostra projetadas no *ecran* de um banco metalográfico do tipo Neophot 30, por meio de uma malha apropriada. O número mínimo de partículas medido para cada amostra foi de 400, sendo aquelas caracterizadas por suas áreas. A área média encontrada foi então convertida em diâmetro médio (considerando as partículas esféricas), e este corrigido pelo fator 0,79 [79]. Este fator estatístico é introduzido considerando-se que, em geral, a seção da partícula visível no plano de corte não representa a área máxima real da mesma.

Outros métodos de medição de tamanho e distribuição de partículas foram experimentados, tais como o processo de peneiramento vibratório seguido da classificação do pó e a técnica de espalhamento de raios laser. Nenhum dos dois geraram bons resultados, devido à formação de aglomerados de partículas pequenas, pela auto-magnetização das mesmas (como pode ser notado na fig. 45). Desta forma, estes aglomerados não são totalmente dissolvidos com o peneiramento, o que provoca um mascaramento da real distribuição de partículas. No caso da medição via laser, os citados aglomerados acarretam a majoração dos resultados.

A morfologia dos pós obtidos foi observada em microscópio eletrônico de varredura.

4.2.4 - MEDIÇÃO DO TAMANHO DE GRÃO E DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS ÍMÃS SINTERIZADOS

O diâmetro médio de grão e a distribuição granulométrica após sinterização foram

medidos sobre micrografias óticas obtidas com o auxílio de luz polarizada, em um banco metalográfico do tipo Neophot 30, segundo a norma ASTM E112. Foram medidos no mínimo 200 grãos para cada amostra. Como a fase ϕ é cristalograficamente anisotrópica (tetragonal), a mesma apresenta uma variação das propriedades de reflexão em função da orientação, o que diferencia os diversos grãos que afloram na superfície da amostra (ver a fig. 48).

4.2.5 - DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE E POROSIDADE DOS CORPOS SINTERIZADOS

A densidade das amostras sinterizadas foi determinada pelo Princípio de Arquimedes, de acordo com a norma ISO 2738, utilizando-se uma balança analítica de precisão com resolução de 0,1mg. As amostras receberam um recobrimento de parafina pura fundida antes da pesagem em água destilada, a fim de evitar um mascaramento dos resultados pela presença de poros superficiais. Este procedimento acarretou erros de medida não superiores a 3%. A expressão (12) foi a utilizada nos cálculos de densidade (d).

$$d = (m_1 \times d_a) / (m_2 - m_3) \text{ [Mg/m}^3\text{]} \quad (12)$$

onde:

m_1 = massa da amostra medida ao ar

d_a = densidade da água (1Mg/m³)

m_2 = massa da amostra recoberta, medida ao ar

m_3 = massa da amostra recoberta, medida em água

A porosidade (P) existente nas amostras após sinterização pôde então ser facilmente determinada pela expressão (13), abaixo:

$$P = (1 - d/d_{if}) \times 100 \text{ [%]} \quad (13)$$

onde:

d = densidade da amostra

d_{if} = densidade da liga fundida (7,60Mg/m³ [78])

4.2.6 - QUANTIFICAÇÃO RELATIVA DAS FASES PRESENTES

A caracterização das fases foi realizada por meio da análise microestrutural em

microscópios ótico e eletrônico, este último equipado com microsonda (EDS). Para a revelação das fases presentes no material foi utilizada luz polarizada e eventualmente ataques químicos. Devido à natureza fortemente reativa da fase rica em Nd, os ataques químicos invariavelmente a dissolvem, o que as vezes não é desejável. No caso da microscopia eletrônica, as fases foram contrastadas por intermédio de elétrons refletidos (secundários ou retro-espalhados). As frações volumétricas das fases presentes foram medidas através de metalografia quantitativa (método da contagem sistemática de pontos), segundo a norma ASTM E562.

4.2.7 - MEDIÇÃO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

A caracterização magnética dos ímãs produzidos englobou a determinação da coercividade H_c , da coercividade intrínseca H_{ci} e do campo H_k , da magnetização de saturação $4\pi M_s$, da magnetização remanente $4\pi M_r$ e do produto energia $(BH)_{máx}$. As amostras foram magnetizadas sob campo pulsado de 8T (Tesla) e posteriormente ensaiadas em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM).

Medições preliminares foram realizadas também em um fluxímetro eletrônico modelo EF 3 CC (fabricado pela Magnet-Physik), no qual foram determinados a polarização $J(\phi)$ (T) e o campo $H(\phi)$ (kA/m), onde “ ϕ ”, neste caso, é a diferença de potencial magnético, expressa em Vs. Para estes ensaios, as amostras foram previamente colocadas no interior de uma bobina e saturadas sob campo pulsado, gerado por uma tensão de até 2500V.

4.2.8 - OBSERVAÇÃO DE DOMÍNIOS MAGNÉTICOS

A revelação da estrutura de domínios magnéticos foi possível com a incidência de luz polarizada sobre a superfície das amostras, cuidadosamente polidas, utilizando-se o efeito Kerr ou efeito magneto-ótico. A imagem resultante apresenta bandas claras e escuras correspondendo aos domínios magnéticos orientados em direções opostas. Estas bandas são separadas pelas paredes de domínios ou paredes de Bloch. Os domínios magnéticos foram assim observados nos grãos da fase ϕ , a fase magnética dura dos ímãs Nd-Fe-B.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - PROCESSO DE DECREPITAÇÃO POR HIDROGÊNIO (HD)

A literatura cita valores bastante diferentes para os principais parâmetros deste processo de fragilização. Um exemplo reside no valor da pressão de hidrogênio, onde os primeiros trabalhos tratando da hidrogenação de ligas Nd-Fe-B envolveram o emprego de altas pressões [54, 56, 61]. Atualmente, sabe-se que a liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ absorve este gás mesmo em baixas pressões [58, 59, 60, 76, 80]. Além da pressão [p(HD)], outros parâmetros foram estudados, tais como o tempo de exposição do material ao H_2 [t(HD)] e o tempo posterior de moagem [t(M)], a fim de serem estabelecidos os valores ótimos, dentro das condições experimentais existentes, para a execução do processo HD. A descrição a seguir baseia-se nos dados da tabela 4 (seção 4.1.2).

5.1.1 - OTIMIZAÇÃO DA PRESSÃO DE HIDROGÊNIO

A fig. 26 mostra o teor de hidrogênio absorvido em amostras submetidas a diferentes pressões (valores manométricos), para o mesmo tempo de exposição (igual a 30min). Nota-se, no gráfico, que quanto mais alta a pressão empregada, maior foi a absorção de H_2 pelo material, até que se chegou a um valor máximo (em torno de 0,42% em peso) para a pressão de 3atm. Como pressões maiores não acarretaram acréscimos na absorção, considerou-se que a saturação foi atingida. Segundo Scholz *et al.* [76], que obtiveram o valor 0,40% em experimentos similares, este teor para saturação é alcançado mesmo com hidrogênio à pressão ambiente, ao final de 30min. Nos presentes experimentos, para o caso da pressão ambiente, não foi constatada queda de pressão no interior do reator (o que evidenciaria a absorção) e as análises acusaram um valor ínfimo de H_2 absorvido. Apesar disso, a superfície das partículas apresentava sinais da ação

do gás.

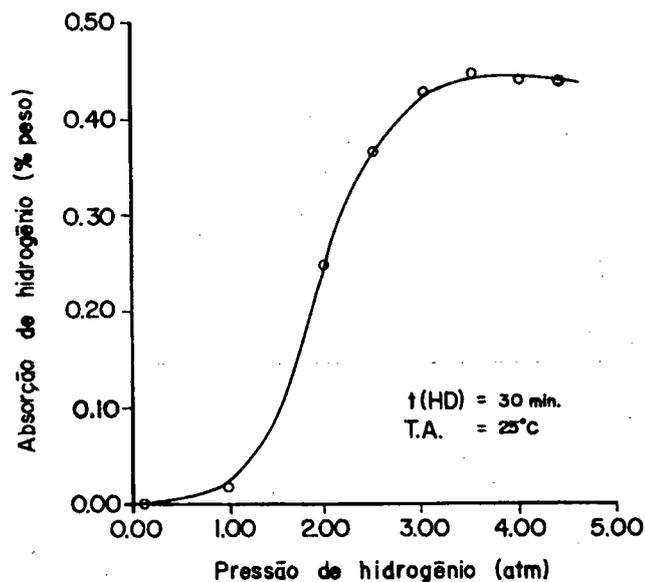


Figura 26 - Teores de H₂ absorvidos em função das pressões iniciais empregadas, após 30min de exposição em temperatura ambiente.

Após a hidrogenação, as amostras foram submetidas ao processo de moagem, por 60min, para completar a caracterização dos produtos da reação. Observando-se a fig. 27, nota-se que para amostras da liga fundida hidrogenadas com pressões acima de 2atm, não há uma diferença significativa no tamanho médio de partícula (com valores próximos a 5,5 μ m).

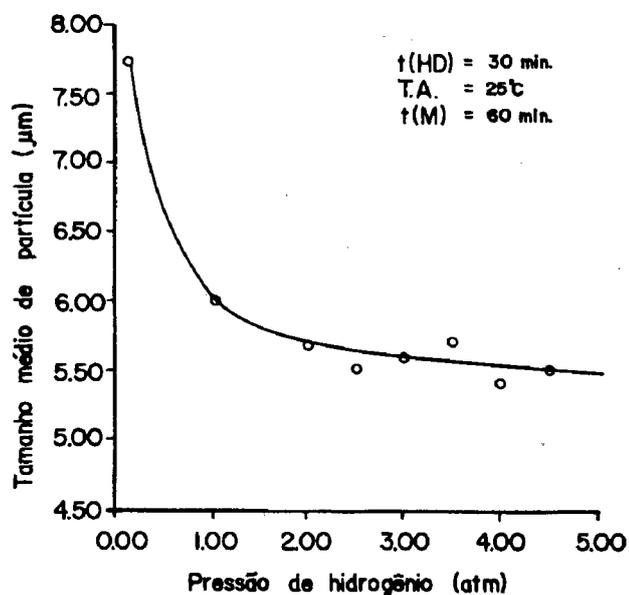


Figura 27 - Variação do tamanho médio de partícula (P_m) obtida em função das pressões iniciais de H₂ empregadas, após 30min de exposição e 60min de moagem.

No caso do tamanho máximo de partícula obtido (fig. 28), percebe-se a remanescência de partículas tanto maiores quanto menores as pressões empregadas. Isto indica que a fragilização não foi tão efetiva para pressões próximas à atmosférica, confirmando os valores da fig. 26.

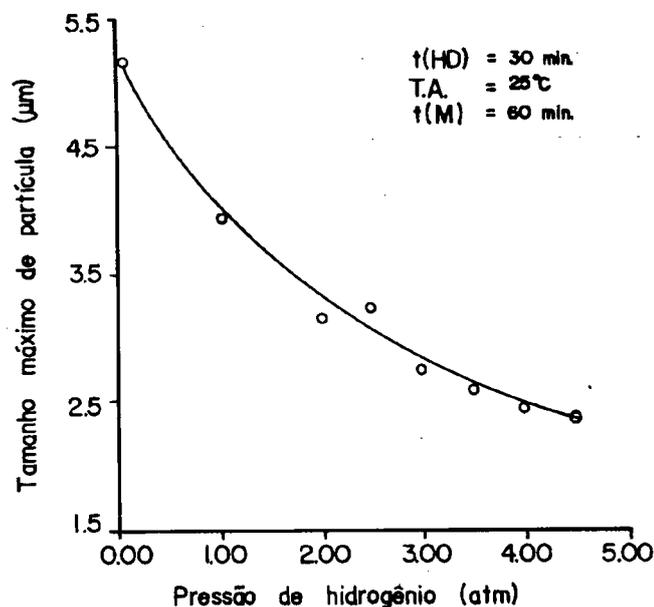


Figura 28 - Variação do tamanho máximo de partícula ($P_{\text{máx}}$) obtida em função das pressões iniciais de H_2 utilizadas, após 30min de exposição e 60min de moagem.

Um experimento paralelo foi realizado com amostras sendo hidrogenadas em condições similares, porém com distinto estado de oxidação superficial. Os resultados mostraram que aquela amostra que apresentava uma superfície menos oxidada absorveu um teor mais elevado de hidrogênio (0,42% em peso) do que aquela com superfície visivelmente oxidada (que absorveu somente 0,22% em peso). Esta constatação confirma observações anteriores [76], de que a cinética da reação de decrepitação depende fortemente das condições superficiais. Além disso, verificou-se que a absorção do gás pela liga (e conseqüentemente a decrepitação) é tanto mais efetiva quanto maior for o nível inicial de vácuo no interior do reator.

Ainda nesta etapa, foram monitoradas possíveis variações na pressão ao longo dos 30min de exposição do material ao gás, para as diversas pressões iniciais. O gráfico da fig. 29 corresponde à pressão de 3atm. Após um período de incubação em torno de 3min, a pressão no interior do reator começou a cair, indicando ter havido absorção progressiva de H_2 pelo material. Decorridos aproximadamente 20min, a pressão estabilizou-se ao redor de 1,6atm, acusando o fim da absorção de H_2 .

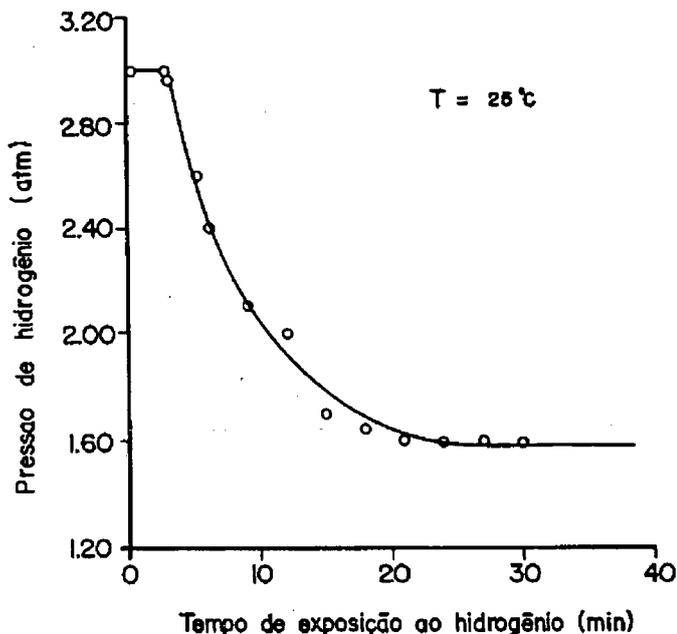


Figura 29 - Queda de pressão detectada no interior do reator, ao longo dos 30min de exposição (pressão inicial = 3atm).

Com base nos resultados da figura 26 e nas observações até então feitas, foi escolhida a pressão de 3atm para o prosseguimento dos trabalhos.

5.1.2 - OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO DO MATERIAL

Em observações experimentais prévias, notou-se que a reação de decrepitação tem início minutos (às vezes segundos) após a injeção do gás, sendo tanto mais rápida quanto maior a pressão empregada. Por este motivo, a faixa de tempos experimentais escolhida foi mais detalhada nos minutos iniciais (escala horizontal, na fig. 30). De acordo com o gráfico desta figura, o máximo teor de H₂ absorvido para a pressão de 3atm (adotada após a primeira etapa) situa-se novamente em torno do valor 0,42% em peso, sendo atingido após 20min de exposição do material ao hidrogênio. Esta verificação pode ser confirmada pelos dados da fig. 29, os quais indicam como término de absorção também o tempo de 20min.

Depois de serem hidrogenadas, as amostras da liga foram também moídas durante 60min, mantendo-se assim o tempo adotado na primeira etapa. As curvas presentes na fig. 31 referem-se aos tamanhos médio e máximo de partícula, obtidos para cada amostra. Pode ser verificado que o tamanho médio após 60min de moagem é praticamente o mesmo (em torno de 5 μ m) para todas as amostras, independentemente do tempo em que ficaram sob hidrogênio. No

caso do tamanho máximo, há uma tendência de diminuição de tamanho com o aumento do tempo de exposição, porém as medidas neste caso não fornecem uma idéia muito clara. Os resultados apresentados acima poderiam sugerir a adoção do tempo experimental mínimo (5min). No entanto, com base nas conclusões fornecidas pelas figuras 29 e 30, foi selecionado o tempo de 20min. Acredita-se que o emprego de um tempo menor de moagem acarretaria valores mais distintos, descrevendo melhor o efeito do H_2 , em termos de tamanho de partícula.

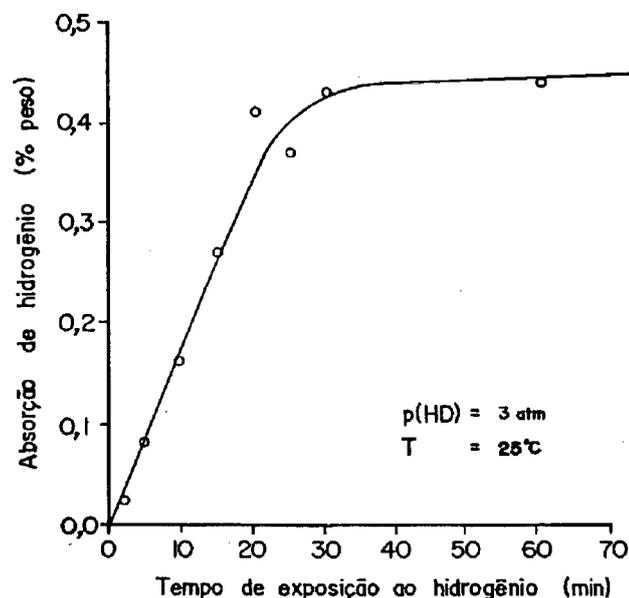


Figura 30 - Quantidades de H_2 absorvidas em diferentes tempos de exposição, sob pressão de 3atm e temperatura ambiente.

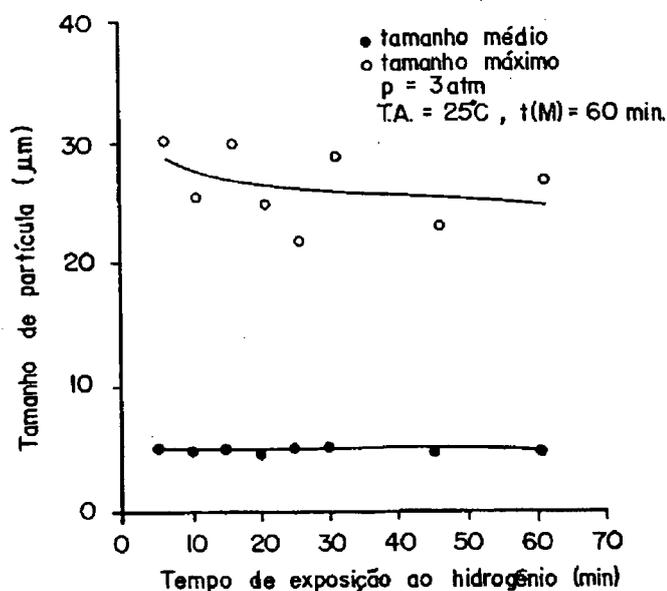
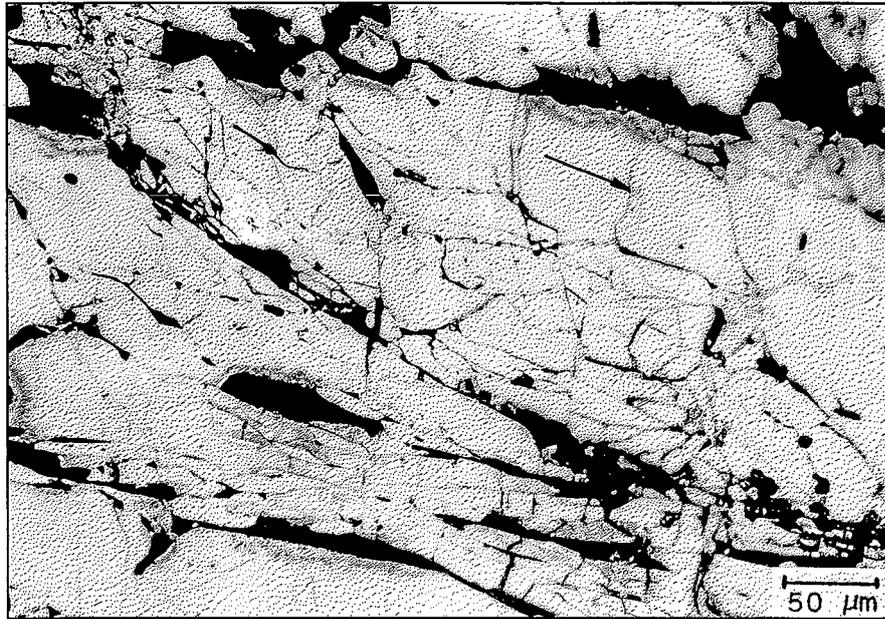
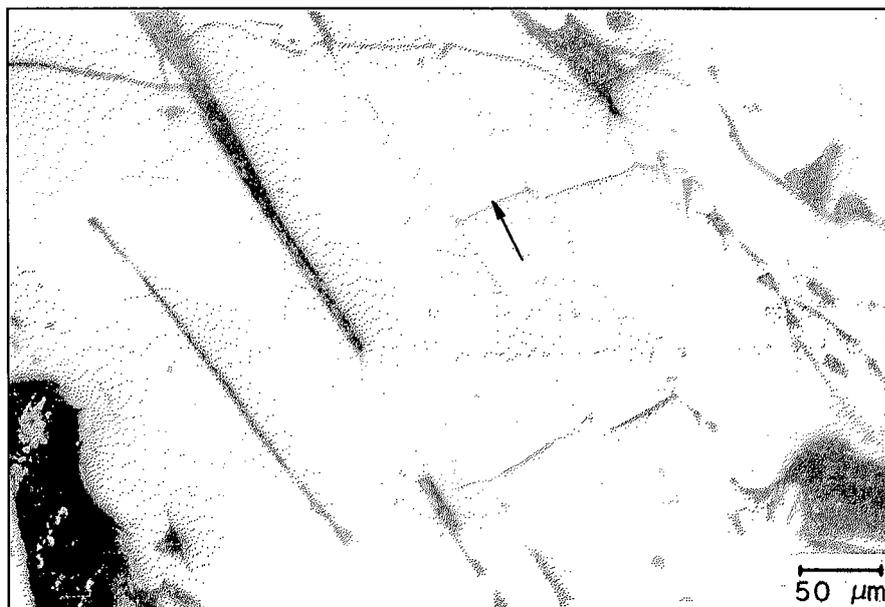


Figura 31 - Variação dos tamanhos médio e máximo de partícula com relação ao tempo de exposição ao H_2 , sob 3atm e após 60min de moagem.

As metalografias da fig. 32 apresentam uma face do material que foi sujeito à hidrogenação sob 3atm por 10min (aprox. 0,17% em peso de H₂ absorvido, fig. 30), em temperatura ambiente.



(a)



(b)

Figura 32 - Micrografias evidenciando o surgimento de trincas provocadas pela presença do H₂.

(a) visão geral, com a presença de trincas inter- e transgranulares; (b) presença de trincas transgranulares no interior da fase matriz φ. p(HD) = 3atm, t(HD) = 10min.

As regiões escuras representam partes do material fragilizado arrancadas durante o polimento. Podem ser distingüidas trincas inter- e transgranulares (estas últimas formando ângulos de 90° com os contornos de grão), conforme indicado por Harris *et al.* [57] e Moosa *et al.* [59]. A fig. 33 mostra uma seção do material que foi sujeito à hidrogenação sob 3atm por 5min (aprox. 0,08% em peso de H₂ absorvido, fig. 30), em temperatura ambiente. Nota-se que a concentração de trincas é menor, além de serem observadas apenas trincas intergranulares (em interfaces de grãos das fases ϕ e η). A ausência de trincas transgranulares (no interior da fase ϕ) mostra que ainda não ocorreu absorção do gás por esta fase (2ª etapa do processo de decrepitação, seção 3.2.2).

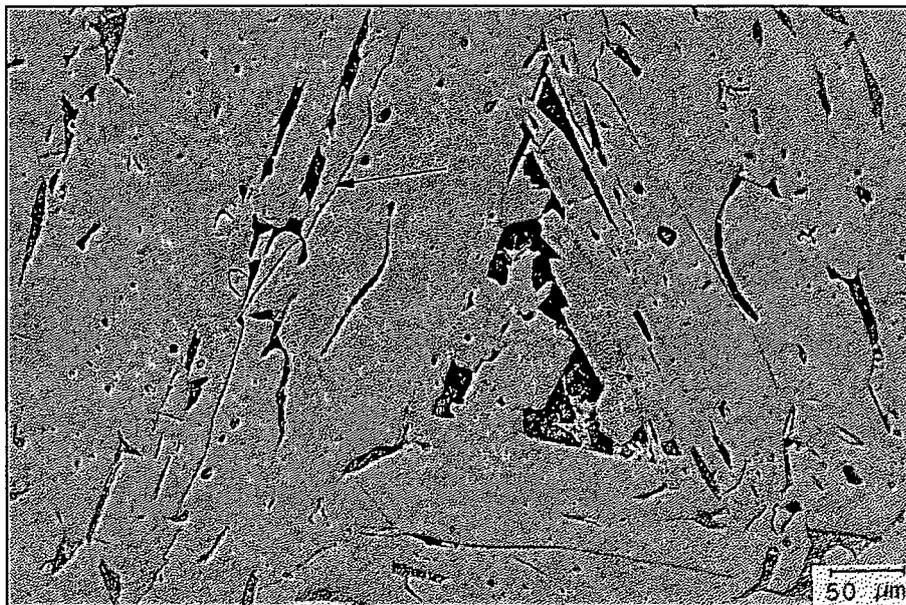


Figura 33 - Micrografia ótica da liga Nd₁₅Fe₇₇B₈ fundida mostrando trincas intergranulares (entre grãos das fases ϕ e η) geradas pela absorção de H₂; p(HD) = 3atm, t(HD) = 5min.

Tendo sido averiguados o tempo de exposição necessário e a pressão de H₂, uma terceira etapa dos experimentos de hidrogenação tratou da ação do hidrogênio sobre a moagem, em si, da liga Nd₁₅Fe₇₇B₈.

5.1.3 - INFLUÊNCIA DO HIDROGÊNIO NO PROCESSO DE MOAGEM

Com o intuito de ser estudado o aumento na fragilidade da liga imposto pela presença do H₂ na microestrutura, foram submetidas à moagem ligas nos estados triturado

(cominuído) e hidrogenado, nas condições otimizadas nas duas etapas anteriores. Observando-se as curvas comparativas da fig. 34, pode-se dizer que para o tipo de moinho utilizado (planetário, de média energia), a diferença nos tamanhos médios finais obtidos para os dois tipos de liga foi pequeno (ambos medindo aproximadamente $5\mu\text{m}$ para 3 horas).

Nota-se, porém, na fig. 34, que no início do processo consegue-se uma grande redução no tamanho hidrogenando-se a liga previamente (por ex., para 30min de moagem, a liga hidrogenada apresenta 7,0 contra $11,5\mu\text{m}$ para a liga triturada).

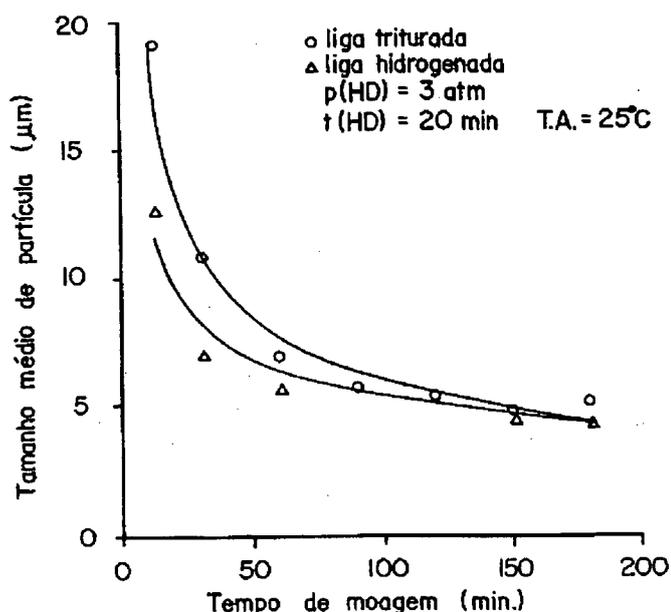


Figura 34 - Valores de tamanho médio de partícula obtidos em função do tempo de moagem, para ligas nas condições cominuída e hidrogenada sob condições otimizadas.

Com isso, obtém-se um tamanho apropriado de partícula para a fabricação dos ímãs em tempo menor. Caso tivesse sido usada uma quantidade maior de matéria-prima (aqui foram usadas de cada vez 20g), provavelmente o efeito fragilizador do hidrogênio seria bem mais evidente, para este tipo de moinho. O comportamento das ligas no tocante ao tamanho máximo de partícula (fig. 35) é correspondente àquele apresentado pelas mesmas para tamanho médio (fig. 34).

São apresentadas nas figuras 36 e 37, a seguir, micrografias dos pós obtidos após 3 horas de moagem, para as ligas triturada convencionalmente e hidrogenada, respectivamente. O gráfico de barras da fig. 38 compara as distribuições de tamanho obtidas. Analisando em conjunto estas figuras, percebe-se uma grande similaridade entre os pós obtidos, o que confirma os valores finais obtidos nas figuras 34 e 35. No caso da fig. 38, o maior número de partículas ficou

localizado abaixo de $5\mu\text{m}$, para ambas as ligas, permanecendo um maior número de partículas com tamanho superior a $9\mu\text{m}$ para o caso da liga triturada.

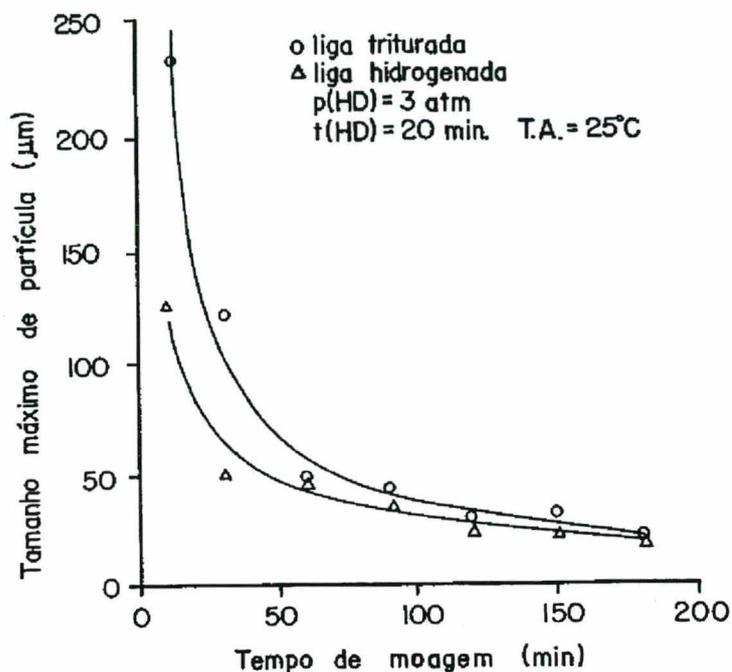


Figura 35 - Valores de tamanho máximo de partícula obtidos em função do tempo de moagem, para ligas nas condições cominuída e hidrogenada sob condições otimizadas.

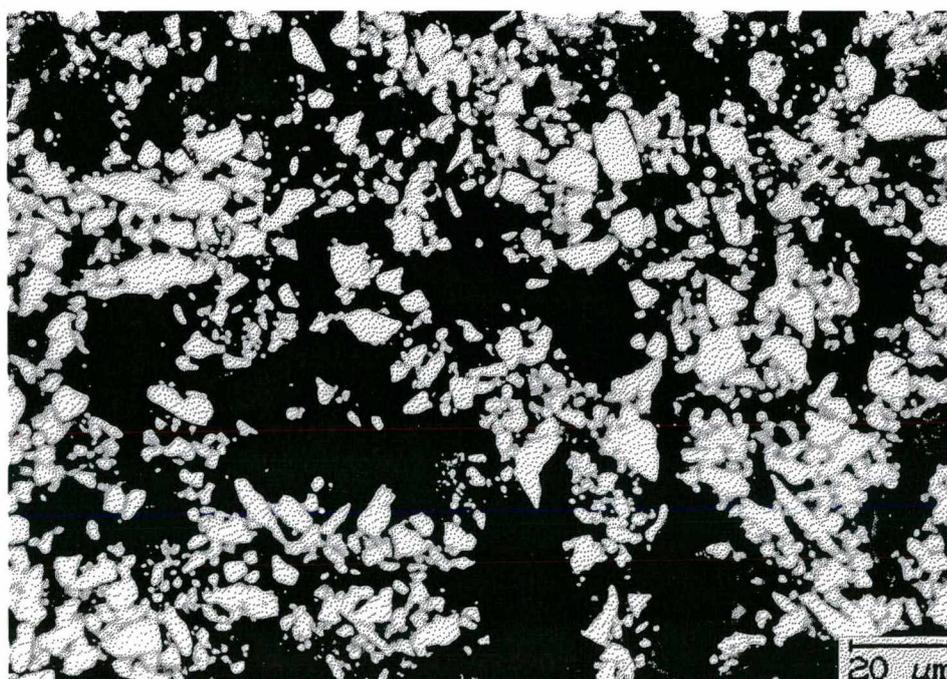


Figura 36 - Micrografia ótica do pó obtido após 30min de moagem, a partir da liga triturada.

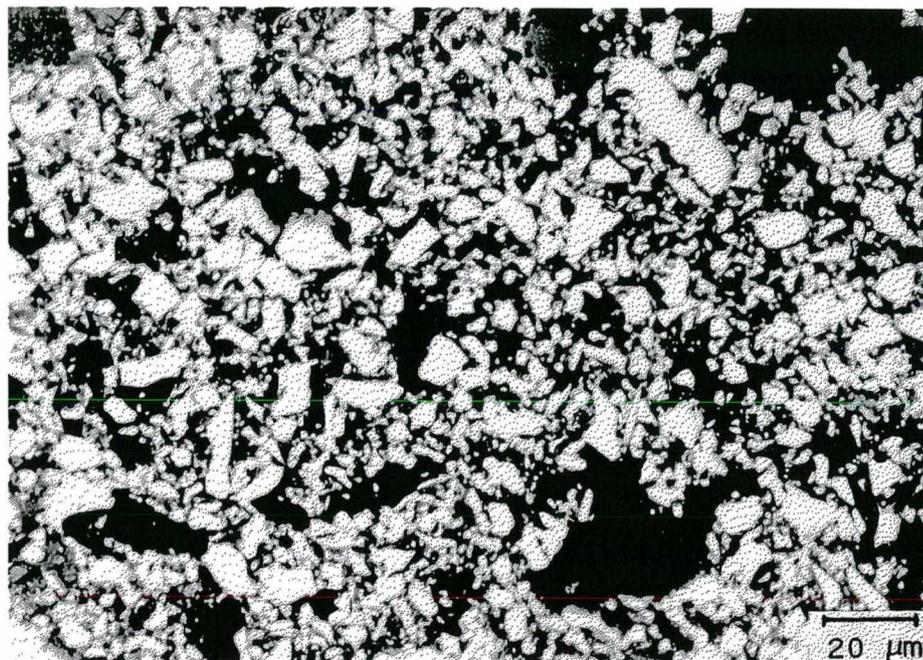


Figura 37 - Micrografia ótica do pó obtido após 30min de moagem, a partir da liga hydrogenada.

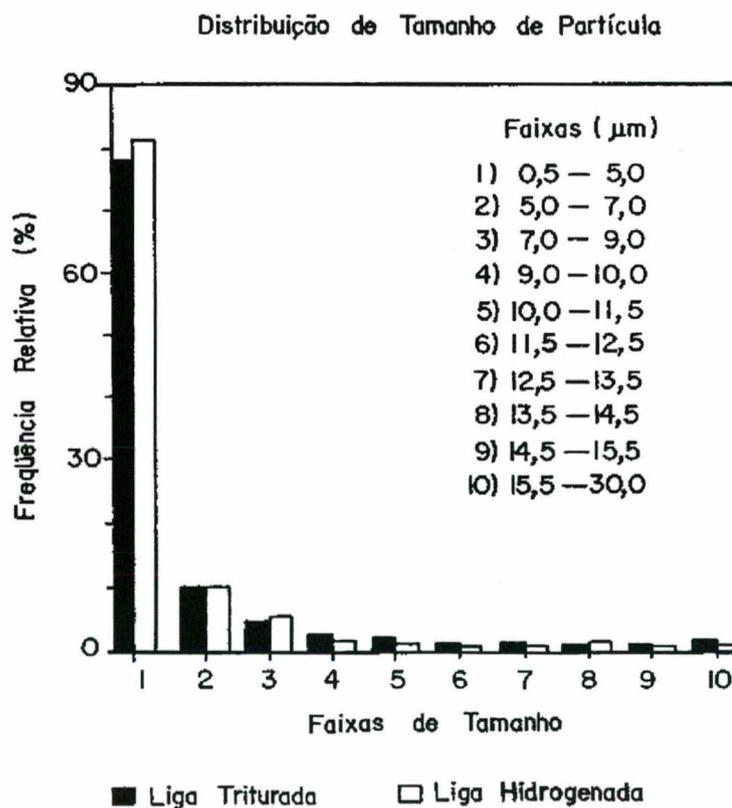


Figura 38 - Distribuições de tamanho de partícula obtidas após moagem por 3 horas, para ligas triturada e hydrogenada.

5.1.4 - INFLUÊNCIA DO HIDROGÊNIO NA MICROESTRUTURA DOS ÍMÃS SINTERIZADOS

As amostras sinterizadas a partir dos pós triturado e hidrogenado mostraram microestruturas distintas. As amostras de pó hidrogenado apresentaram uma menor densidade relativa (93 contra 96% para amostras de pó triturado) e uma distribuição de fases não magnéticas (fase boreto $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ e fase rica em Nd) mais grosseira. Análises feitas na amostra hidrogenada após sinterização indicaram um teor residual de 0,01% em peso de hidrogênio. As figuras 39 e 40 mostram micrografias dos corpos sinterizados obtidos. Não foram realizadas análises de propriedades magnéticas nestas amostras.

5.2 - PROCESSO DE MOAGEM

5.2.1 - TEOR DE OXIGÊNIO AO LONGO DO PROCESSO

Um dos principais aspectos na fabricação de ímãs Nd-Fe-B sinterizados é o controle do nível de oxidação durante as diversas etapas. Neste sentido, a tabela 5, abaixo, apresenta uma síntese da variação crescente do teor de oxigênio, monitorada no transcorrer do processamento do material.

Tabela 5 - Aumento no teor de oxigênio durante as etapas de processamento dos ímãs.

Etapa	Teor de Oxigênio, ppm (% em peso)
liga fundida	1500 (0,15) - 1800 (0,18)
após trituração e moagem	5000 (0,50) - 5300 (0,53)
após sinterização	5400 (0,54) - 6600 (0,66)

Os valores sugerem que a absorção de oxigênio pela liga Nd-Fe-B ocorre principalmente durante a trituração mecânica e moagem, incorporando-se relativamente pouco oxigênio ao pó durante a compactação ao ar e sinterização em argônio. Os teores finais medidos concordam bem com aqueles obtidos por Weizhong *et al.* [40] em moinho de bolas, mostrados na tabela 3 da seção 2.6.

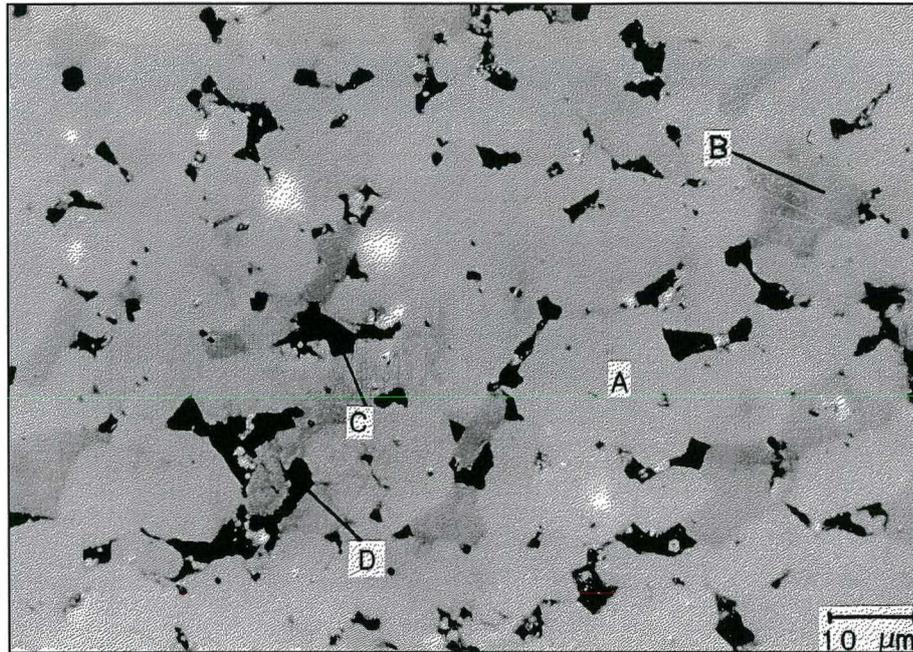


Figura 39 - Micrografia ótica de uma amostra sinterizada a partir de pó da liga triturada e moída por 3 horas. A- fase matriz ϕ ; B- fase boreto η ; C- fase rica em Nd; D- óxidos e poros. Luz polarizada.

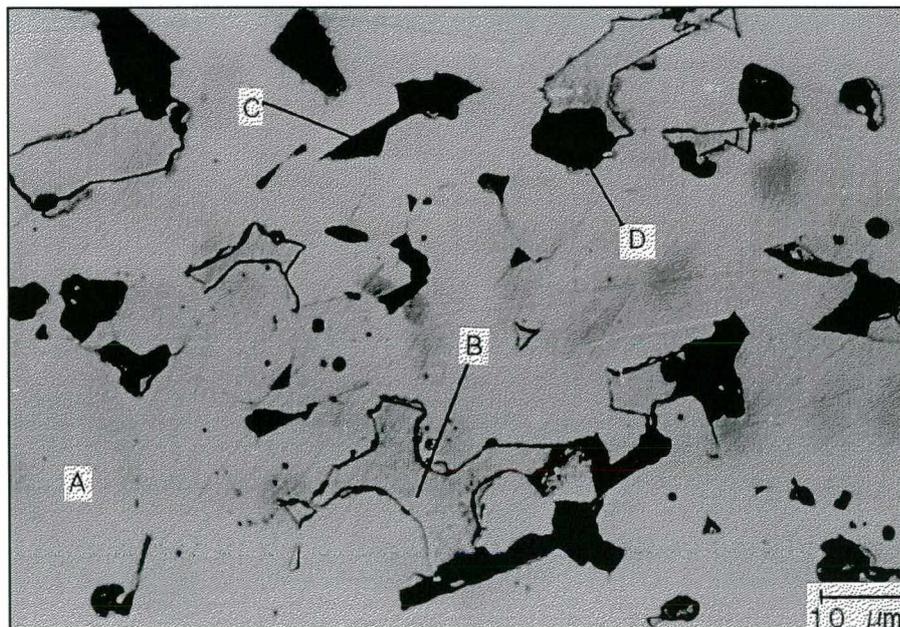


Figura 40 - Micrografia ótica de uma amostra sinterizada a partir de pó da liga hidrogenada e moída por 3 horas. A- fase matriz ϕ ; B- fase boreto η ; C- fase rica em Nd; D- óxidos e poros. Ataque nital 5%.

5.2.2 - INFLUÊNCIA DO TEMPO DE MOAGEM NO TEOR DE OXIGÊNIO

Para a verificação da influência do tempo de moagem sobre o teor de oxigênio absorvido, foram feitas moagens em tempos diferentes, iguais a 1, 3 e 5 horas. A fig. 41 compara o processo de moagem da liga Nd-Fe-B, em três situações diferentes. A moagem “em série” refere-se ao caso em que o processo foi contínuo, sendo o moinho aberto para a extração de amostras do pó, nos tempos citados acima. A moagem “em paralelo” representa a situação em que foram realizadas 3 moagens distintas, em tempos crescentes, sendo o moinho aberto somente após o término de cada uma delas. Fica bastante evidenciada a diferença entre os dois procedimentos, quando, por exemplo, o teor de oxigênio passa de 5270 para 9370ppm, para o tempo de 5 horas de moagem. Enquanto no primeiro caso a taxa de absorção apresenta-se praticamente constante, no segundo a maior taxa se dá durante a primeira hora de moagem. Adicionalmente, são apresentados os valores obtidos por Ormerod [5], em moinho de bolas e freon, para os tempos de 1, 2 e 4 horas, quando obteve tamanhos de partícula iguais, respectivamente, a 4,3, 3,1 e 2,2 μ m.

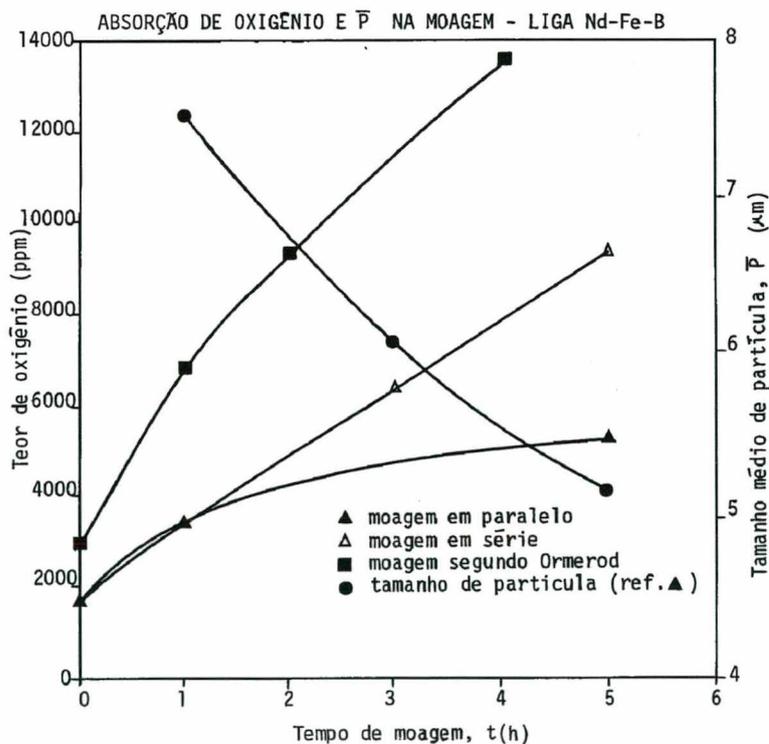


Figura 41 - Teores de oxigênio absorvidos e tamanhos médios de partícula obtidos em diferentes tempos de moagem.

5.2.3 - TAMANHO E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS PARTÍCULAS

Ainda na fig. 41, são apresentados os valores de tamanho de partícula obtidos após os tempos acima especificados, para o caso da moagem realizada em paralelo. As medidas indicaram 7,6, 6,1, e 5,2 μm para 1, 3 e 5 horas de moagem, respectivamente. Observa-se que a taxa de redução do tamanho médio de partícula é praticamente constante, para as condições utilizadas e dentro da faixa de tempos investigada. Os valores são um pouco maiores, se comparados com aqueles alcançados por Ormerod, apesar do moinho ser do tipo planetário, de média energia. Para cada moagem foram utilizadas 20g de matéria-prima. Um pequeno tamanho de partícula melhora o alinhamento dos grãos e origina uma remanência mais alta do que aquela de um ímã fabricado a partir de pó grosseiro [81].

Outra característica importante do pó magnético a ser usado na fabricação dos ímãs Nd-Fe-B é a sua faixa de distribuição de partículas. Por esta razão, são apresentadas na fig. 42 as distribuições obtidas, após moagem nos tempos de 1, 3 e 5 horas.

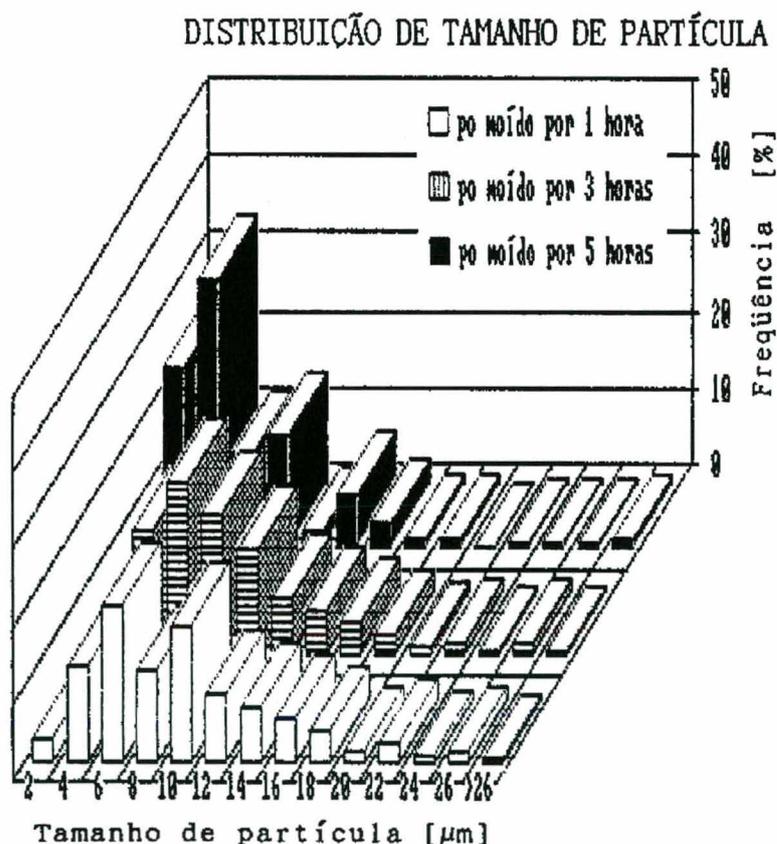


Figura 42 - Distribuições de tamanho de partícula obtidas após tempos distintos de moagem em moinho planetário, para a liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ fundida.

Do exame dos gráficos da fig. 42 pode-se concluir que tempos maiores de moagem originam distribuições mais fechadas de tamanho de partícula. Nota-se, também, que o maior percentual localizou-se na faixa de 5 a 10 μ m para o caso de 1 hora, entre 3 e 6 μ m para 3 horas e entre 1 e 4 μ m, para 5 horas de moagem.

As figuras 43, 44 e 45 apresentam a morfologia obtida dos pós após os três tempos de moagem estudados. Nota-se a forma bastante irregular das partículas, fato normal para pós provenientes de materiais frágeis submetidos ao processo de moagem mecânica.

Para a micrografia do pó moído por 1 hora, é bastante evidente a coexistência de partículas ainda grandes com algumas bem pequenas (confirmando a larga distribuição mostrada na fig. 42). Para a micrografia referente a 5 horas, percebe-se a formação de aglomerados de partículas pequenas, devido à auto-magnetização das mesmas. A faixa de tamanhos já é bem mais estreita do que para os tempos de 1 e 3 horas, confirmando os dados do gráfico da figura anterior.

Na etapa de peneiramento dos pós após moagem, alguns cuidados devem ser tomados a fim de evitar contaminações. A fig. 46 ilustra bem este fato. Trata-se da micrografia de um corte feito em uma amostra sinterizada neste trabalho, onde percebe-se nitidamente uma enorme partícula (contendo vários grãos colunares) fazendo parte da microestrutura. Esta partícula certamente foi introduzida de forma acidental no pó destinado à compactação da amostra, durante o peneiramento. O fato dos grãos permanecerem alongados (como na liga fundida) mostra que a temperatura de sinterização (1080°C) aliada ao tempo de tratamento (1 hora) não são cineticamente suficientes para induzir uma mudança substancial na textura da liga Nd₁₅Fe₇₇B₈. Em termos de propriedades magnéticas, isto é bastante prejudicial, pois a região onde se encontra esta partícula fatalmente conterá muitos pontos de nucleação de domínios reversos.

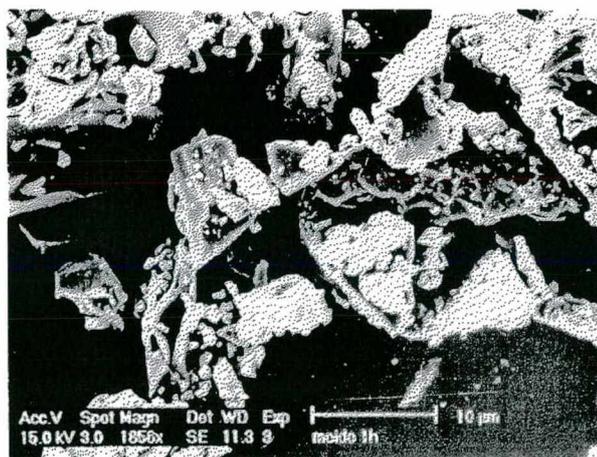


Figura 43 - Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura (MEV), mostrando a forma, tamanho e distribuição de partículas, obtidos após 1 hora de moagem.

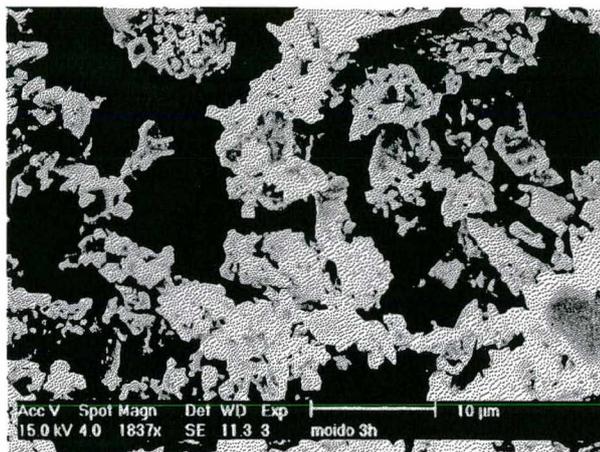


Figura 44 - Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura (MEV), mostrando a forma, tamanho e distribuição de partículas, obtidos após 3 horas de moagem.

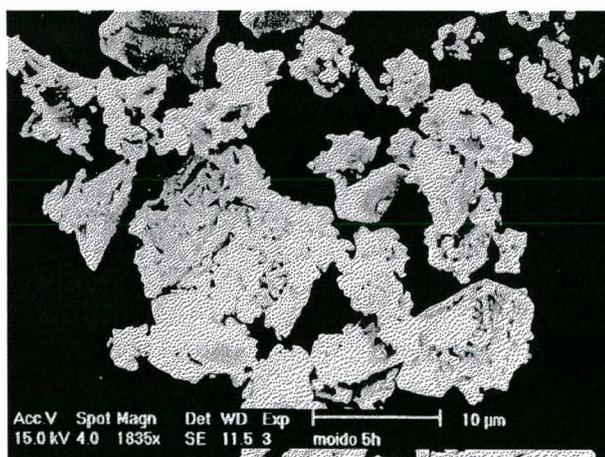


Figura 45 - Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura (MEV), mostrando a forma, tamanho e distribuição de partículas, obtidos após 5 horas de moagem.



Figura 46 - Micrografia ótica de uma amostra sinterizada por 1 hora a 1080°C, a qual contém acidentalmente uma enorme partícula envolta pelos grãos normais.

5.3 - COMPACTAÇÃO DO PÓ SOB CAMPO MAGNÉTICO

Para a realização desta etapa, um campo magnético de intensidade em torno de 13kOe foi aplicado paralelamente à direção da carga (distância de entreferro = 8mm e tensão = 200V, fig. 20). As amostras compactadas sob este campo puderam ser facilmente desmagnetizadas (para a extração da matriz) com a aplicação de um campo reverso de aproximadamente 40% daquele utilizado para a orientação.

Alguns ensaios preliminares de compactação foram feitos utilizando-se pressões na faixa de 100 a 150MPa, porém estas pressões não possibilitaram a obtenção de corpos a verde mecanicamente resistentes (os mesmos “esfarelavam” durante a extração da matriz ou com o manuseio posterior). Por esta razão, a pressão efetivamente adotada foi a de 200MPa, a qual permitiu um manuseio satisfatório das amostras, além de gerar ímãs sinterizados com densidades razoáveis.

As micrografias das figuras 47 e 48 foram obtidas a partir de ímãs sinterizados, os quais foram produzidos com pós moídos por 3 e 4 horas, respectivamente. Elas mostram seções paralelas à direção de magnetização. São bastante visíveis os domínios magnéticos, revelados por luz polarizada.

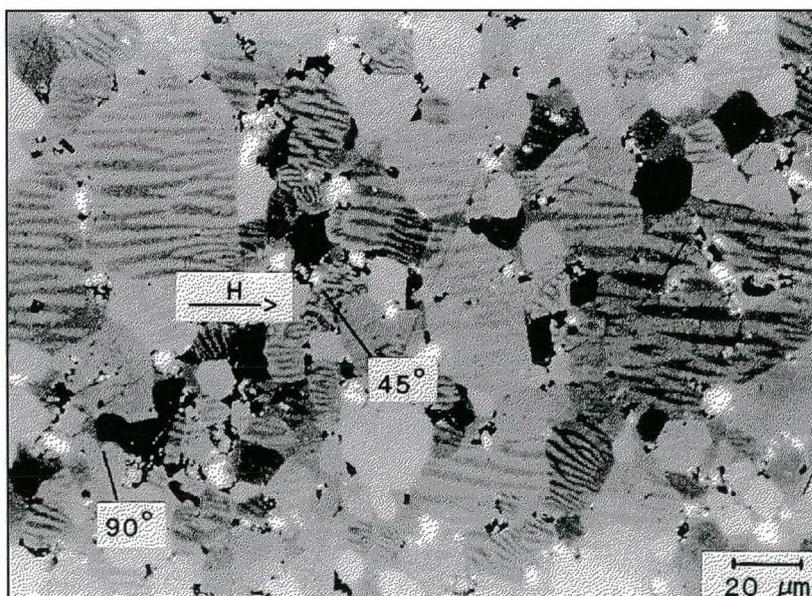


Figura 47 - Micrografia ótica de um ímã sinterizado, obtido a partir de pó moído por 3 horas e compactado sob campo de 13kOe, com pressão de 200MPa. Luz polarizada, distinguindo os domínios magnéticos (efeito Kerr). Verifica-se a existência de grãos desorientados.

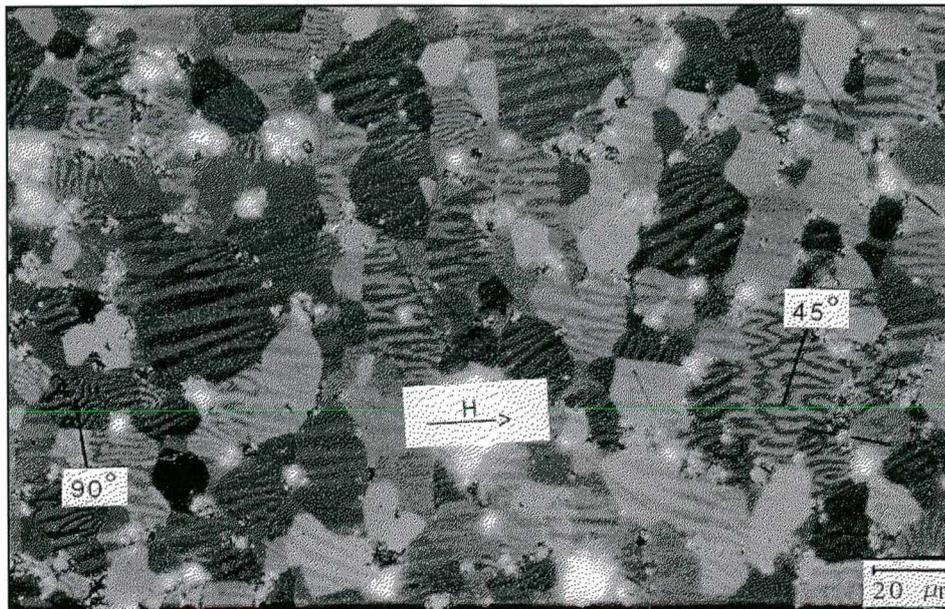


Figura 48 - Micrografia ótica de um ímã sinterizado, obtido a partir de pó moído por 4 horas e compactado sob campo de 13kOe, com pressão de 200MPa. Luz polarizada, distinguindo os domínios magnéticos (efeito Kerr). Verifica-se a existência de grãos desorientados.

Apesar de haver uma direção definida para o campo H, nota-se claramente a existência de alguns grãos da fase ϕ desorientados, evidenciando que o campo magnético de 13kOe aplicado não foi suficiente para orientar totalmente os domínios na direção do eixo de alinhamento. O valor do campo magnético foi limitado pela capacidade do magnetizador empregado, que por sua vez estava associada à distância de entreferro, conforme a fig. 20.

Nota-se nas figuras 47 e 48 que as microestruturas contêm grãos da fase ϕ desorientados em torno de 45 e até em 90°. Esta observação baseia-se na suposição de que a pressão de 200MPa empregada não foi suficiente para promover um novo desalinhamento das partículas, através de deformação plástica ou movimento relativo de grãos. Certamente, esta impossibilidade de alinhamento total das partículas nesta etapa afetou negativamente as propriedades magnéticas finais dos ímãs.

Na tentativa de minimizar a oxidação dos pós durante o manuseio do mesmo (pesagem, carregamento da matriz, extração das amostras e identificação), alguns experimentos de compactação foram realizados a úmido, ou sejam, com o pó imerso em ciclo-hexano ou tolueno P.A. A idéia foi posteriormente abandonada por alguns motivos:

i) verificou-se que a ação do campo magnético sobre as partículas ficava prejudicada, devido à viscosidade do hidrocarboneto;

- ii) a evaporação do líquido protetor gerava trincas nas amostras, após compactação ou durante a sinterização e;
- iii) a alta toxicidade destes hidrocarbonetos impedia a permanência prolongada junto ao material, necessária em função da morosidade do processo (já que nos procedimentos experimentais as tarefas foram realizadas manualmente, passo a passo).

5.4 - TRATAMENTO DE SINTERIZAÇÃO

5.4.1 - MICROESTRUTURA DOS ÍMÃS PRODUZIDOS

A fig. 49 mostra a microestrutura de um dos ímãs produzidos, a qual contém as três fases previstas no diagrama ternário Nd-Fe-B para a composição 15:77:8 (fig. 10). Devido à alta fragilidade da fase rica em Nd, a mesma aparece arrancada em algumas regiões. O pó utilizado na fabricação deste ímã foi obtido após moagem por 5 horas, em moinho planetário. A temperatura de sinterização usada foi a de 1080°C, durante 1 hora e em atmosfera de argônio. Quando comparada com a microestrutura esboçada na fig. 12.a ou com micrografias publicadas na literatura [48, 82], pode-se verificar que as mesmas são similares, mostrando que o procedimento adotado para esta sinterização (bem como para as etapas antecedentes) parece ter sido adequado.

Na temperatura de sinterização, as junções e os contornos de grãos nos ímãs Nd-Fe-B são preenchidos com uma fase líquida rica em Nd (seção 3.7). Sabe-se, no entanto, que as fases ricas em Nd, ϕ e η não são os únicos produtos da cristalização do líquido rico em Nd [21]. Como ocorre contaminação com oxigênio durante o processamento do ímã (normalmente entre 0,2 e 0,9% em peso), o líquido rico em Nd fica enriquecido também em oxigênio, podendo então ser considerado um sistema quaternário (Nd-Fe-B-O).

Após investigar os sistemas Nd-Fe, Nd-Fe-B e Nd-Fe-O, G. Schneider [21] descobriu que fases ferromagnéticas podem estar presentes nas junções de grãos dos ímãs Nd-Fe-B sinterizados. A fig. 50 mostra um esboço de uma junção de grãos para um ímã Nd-Fe-B (com 0,17% em peso de oxigênio), o qual foi tratado a 600°C por 10 dias para crescimento proposital de grão. São visíveis plaquetas de uma fase opticamente ativa, a qual não pertence ao sistema Nd-Fe-B. Como o ímã estudado por G. Schneider não continha A_1 , esta fase adicional não deve ser a mesma encontrada em ímãs contendo teores de alumínio (como por ex. os ímãs produzidos neste

trabalho, a partir de ligas obtidas por aluminotermia - fig. 17). As propriedades óticas desta fase sugerem que a mesma é uma fase com característica metálica, pertencente ao sistema Nd-Fe-O [21].

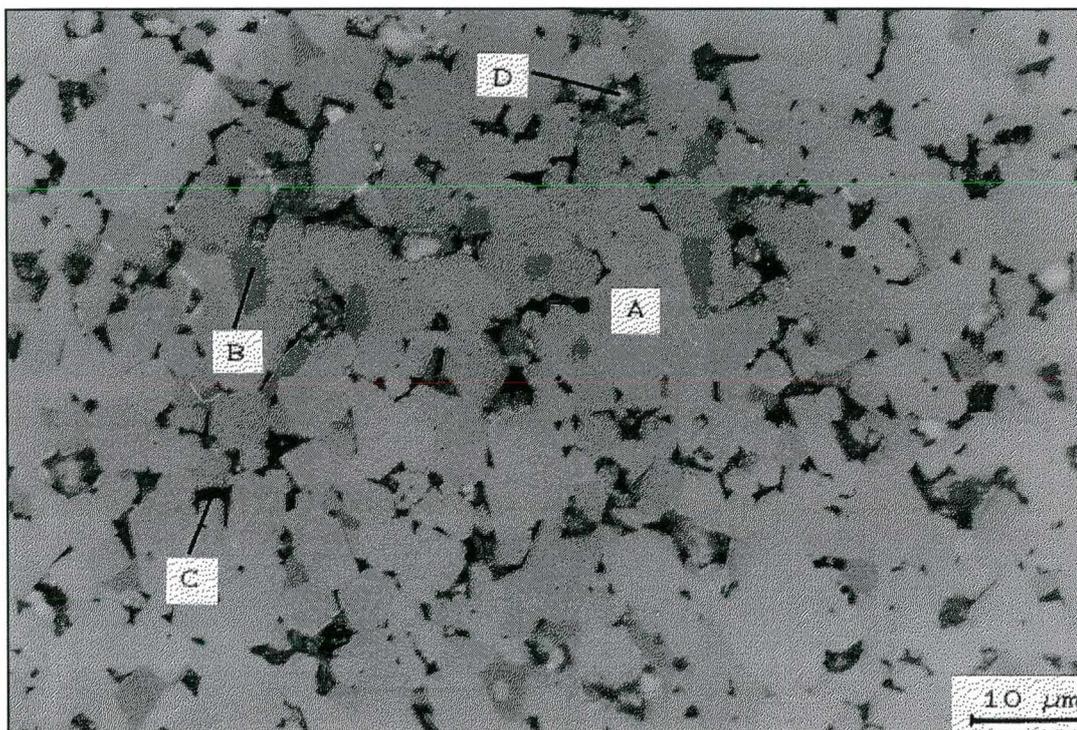


Figura 49 - Micrografia ótica dos ímãs $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ obtidos. A- fase magnética dura ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, ϕ), B- fase boreto ($\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$, η), C- fase rica em Nd, D- poros e óxidos.

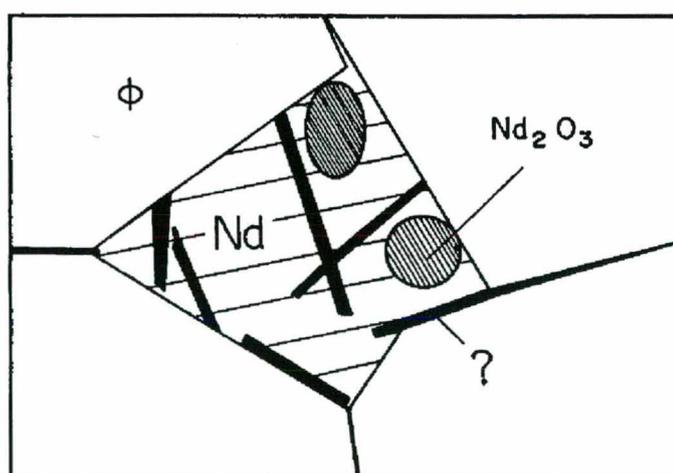


Figura 50 - Esboço de uma junção de grãos para um ímã Nd-Fe-B sinterizado comercial. (?) → fase ferromagnética pertencente ao sistema Nd-Fe-O [21].

A fig. 51 apresenta uma micrografia de uma junção de grãos para um ímã sinterizado neste trabalho. Nota-se claramente que uma fase adicional está presente, na forma de “leque”. Acredita-se que esta fase seja a mesma existente na liga inicial (fase “A₁”, fig. 17), que surge devido à presença de alumínio na composição do material [46]. Uma outra hipótese seria a de que esta fase seja a mesma que foi apresentada na fig. 50 por G. Schneider, pertencente ao sistema Nd-Fe-O. A correta determinação da composição química desta fase permitiria obter uma resposta a esta questão. De qualquer modo, o efeito destas fases ferromagnéticas adicionais deve ser incluído quando da análise dos mecanismos de desmagnetização dos ímãs Nd-Fe-B [21].

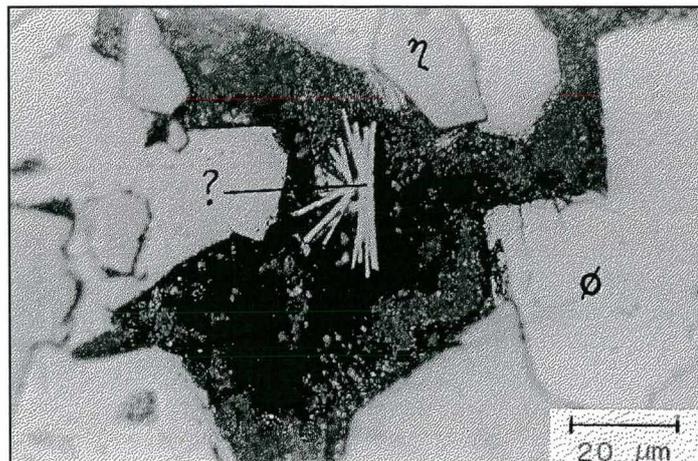


Figura 51 - Micrografia óptica mostrando uma junção de grãos para um ímã Nd-Fe-B sinterizado neste trabalho. (?) → fase A₁ ou fase ferromagnética pertencente ao sistema Nd-Fe-O.

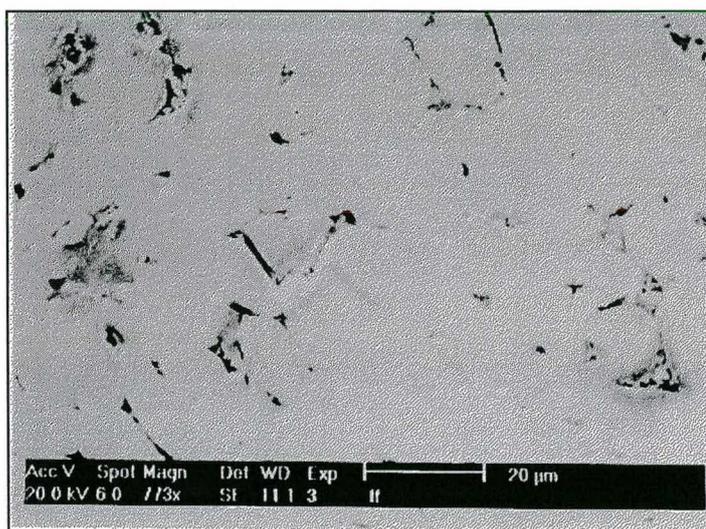
Micrografias de amostras sinterizadas foram obtidas também a partir de elétrons secundários e retro-espalhados. A fig. 52 apresenta imagens da microestrutura de uma destas amostras, onde pode ser observada claramente a presença da fase rica em Nd nos contornos de grão da fase matriz ϕ . Alguns óxidos e poros também estão presentes.

Em uma determinada etapa dos experimentos tentou-se produzir ímãs a partir da liga Nd_{18,5}Fe₇₅B_{6,5}. Esta composição, mais rica em Nd, foi sugerida por G. Schneider e está localizada num campo bifásico do sistema Nd-Fe-B (fig. 11). As fases presentes são ϕ e rica em Nd (fig. 12.b), com a eliminação da fase η . Para tanto, uma liga aditiva hipereutética (Nd₈₈Fe₁₂) mais pó de ferro puro foram adicionados estequiometricamente à liga Nd₁₅Fe₇₇B₈. O material foi misturado e moído simultaneamente em moinho planetário. A experiência visava enriquecer a liga mestra em Nd e desviar a composição para a liga bifásica.

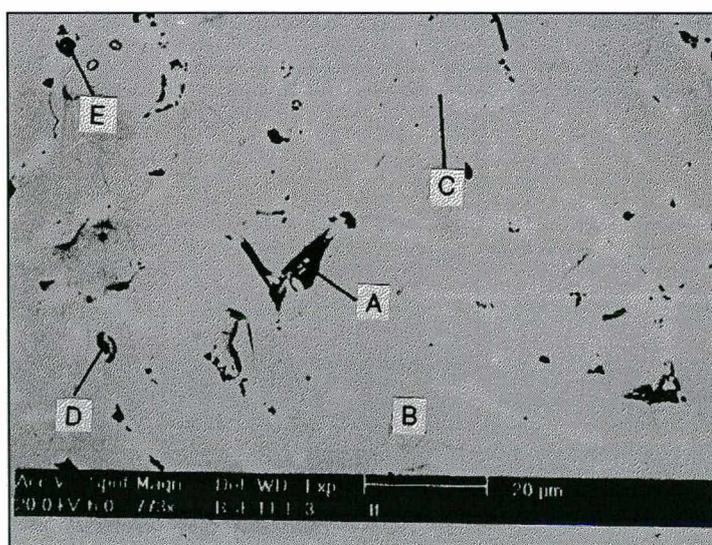
Após a compactação e sinterização das amostras, os resultados obtidos não foram

satisfatórios, por alguns motivos:

- i)* dificuldade na moagem da liga hipereutética $\text{Nd}_{88}\text{Fe}_{12}$ (o neodímio é muito dútil);
- ii)* durante a compactação das amostras, a oxidação era visível, com a superfície das amostras ficando “azuladas” (azul claro é a cor do óxido de Nd) e;
- iii)* após sinterização, a microestrutura das amostras continha uma grande densidade de óxidos (apesar de se ter conseguido uma boa homogeneização).



(a)



(b)

Figura 52 - Imagens da microestrutura de uma amostra sinterizada a 1080°C por 1 hora, obtidas em MEV. (a) a partir de elétrons secundários; (b) mesma região, a partir de elétrons retro-espalhados. A- fase rica em Nd, B- fase matriz ϕ , C- fase boreto η , D- óxidos (forma “arredondada”), E- poros.

Tentativas, também sem sucesso, foram feitas através da sinterização de amostras compactadas a partir de pós das ligas 88:12 e 15:77:8 hydrogenadas. No entanto, deve ser ressaltado que a hidrogenação da liga hipereutética, devido à grande quantidade de Nd, foi acompanhada de um forte aquecimento do reator (o que comprova a alta exotermicidade prevista para a reação de decrepitação de ligas Nd-Fe-B). A fig. 53 mostra uma micrografia feita a partir da liga $Nd_{88}Fe_{12}$, apresentando as fases previstas para o sistema Fe-Nd: $Nd_2Fe_{17} + Nd$ [67] ou $Nd_5Fe_{17} + Nd$, segundo [31]. Verifica-se que a superfície dos grãos da fase Nd foram corroídas pelo simples polimento (notar bordas não corroídas). Conclui-se que as condições experimentais disponíveis não foram apropriadas para o processamento de um material tão rico em Nd, como a liga $Nd_{88}Fe_{12}$.

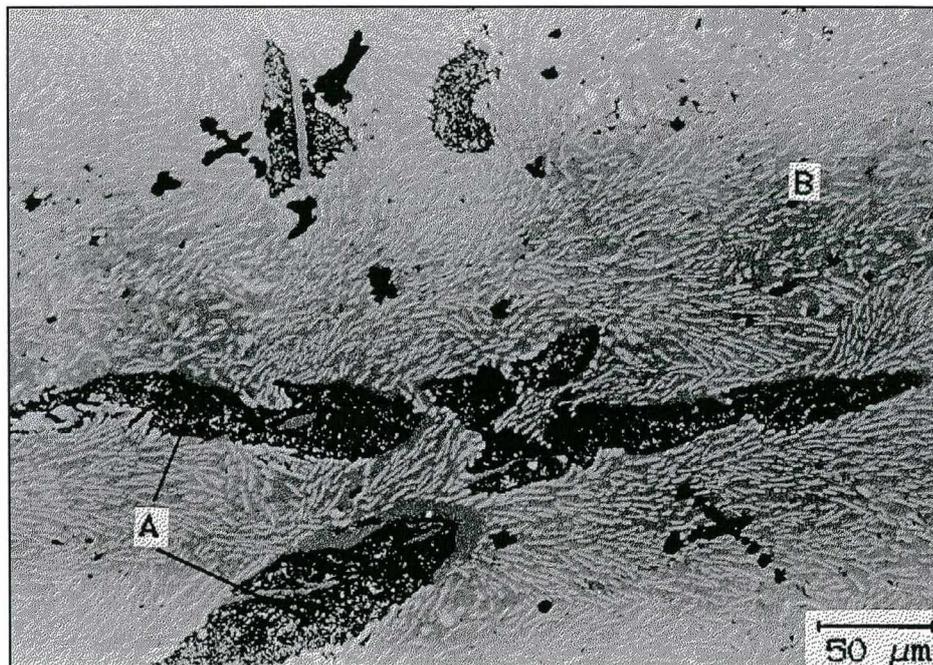


Figura 53 - Micrografia ótica obtida a partir da liga aditiva hipereutética $Nd_{88}Fe_{12}$. A- grãos primários da fase Nd; B- fase eutética $Nd_2Fe_{17} - Nd$ (branca-cinza, respect.). Sem ataque.

A importância do uso de material de sacrifício durante a sinterização de ímãs Nd-Fe-B, principalmente nas condições não-ideais empregadas neste trabalho, pode ser comprovada analisando-se a micrografia da fig. 54. Esta micrografia foi obtida a partir de um corte feito em um ímã, o qual foi sinterizado envolto com pó da própria liga $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ e com a presença de uma barquinha contendo pó de silício, no interior da retorta. Verifica-se que a camada de pó

(formando uma massa esponjosa, após a sinterização) funcionou como um “filtro” para o oxigênio, dado o grande número de óxidos formados nesta camada. Parte do ímã pode ser observada no canto superior direito da figura, onde a quantidade relativa de óxidos é bem menor. Tratam-se, provavelmente, de óxidos complexos de Fe e Nd.

Já o titânio não pôde ser usado como material de sacrifício durante a sinterização, pois forma um eutético com o ferro, na temperatura de 1086°C. O silício também forma um eutético com o ferro, só que em temperatura mais elevada (em torno de 1190°C). Por isso, cuidados tiveram de ser tomados para evitar superaquecimentos do sistema. Mesmo assim, em um dos experimentos este eutético (Fe-Si) se formou, causando a fusão do fundo do cadinho contendo o material de sacrifício, o qual era de aço inoxidável.

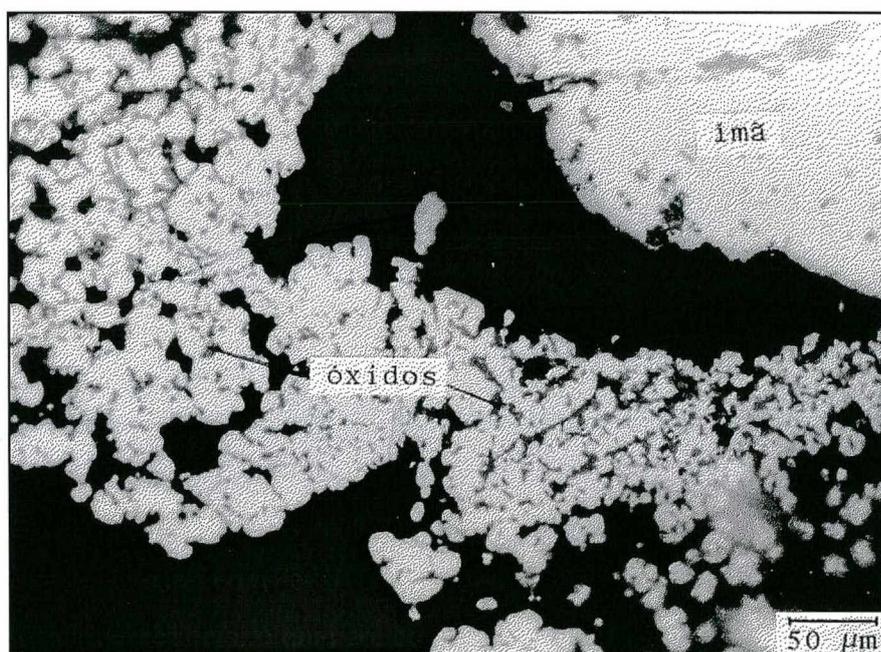


Figura 54 - Micrografia ótica obtida a partir de um ímã Nd-Fe-B, o qual foi sinterizado envolto por uma camada de pó da própria liga. Nota-se a grande quantidade de óxidos na massa esponjosa.

5.4.2 - EFEITO DAS VELOCIDADES DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO

Acredita-se que o aquecimento bastante rápido das amostras (fig. 24) foi o responsável pela relativa baixa absorção de oxigênio durante a sinterização (tabela 5). O objetivo desta operação foi o de manter o interior das amostras o menor tempo possível em contato com a

atmosfera do forno, através do rápido fechamento dos poros por sinterização. Isto foi possível mantendo-se o cadinho contendo as amostras na zona fria da câmara de sinterização (sob a serpentina de arrefecimento), enquanto todo o sistema era aquecido. Só então as amostras eram introduzidas na zona quente e, devido a sua relativa pequena massa, as mesmas rapidamente recebiam calor e aqueciam até a temperatura de tratamento.

Conforme já explicado na seção 3.7, a etapa de tratamento térmico pós-sinterização (indicada por Sagawa *et al.* [2] como necessária para conferir ao ímã uma alta coercividade) pode ser substituída pelo uso de uma baixa taxa de resfriamento desde a temperatura de sinterização [73, 74, 75]. Este procedimento foi adotado no presente trabalho. Os resultados medidos para a coercividade dos ímãs (fig 63 e tab. 6) sugerem que as taxas empregadas (fig. 24) podem não ter sido suficientemente baixas.

5.4.3 - INFLUÊNCIA DO TEMPO DE MOAGEM NO TAMANHO DE GRÃO

Existem duas razões físicas que explicam o porquê da necessidade de um pequeno tamanho de grão para se conseguir ímãs com elevada coercividade [21]:

- i) O aumento de campos perdidos de desmagnetização local nas extremidades, com o aumento do tamanho de grão e;
- ii) O aumento da probabilidade de existência de heterogeneidades nos grãos (as quais podem nuclear a desmagnetização) quanto maiores forem os grãos. Caso a reversão da magnetização se inicie no material, em pequenos grãos ela pode mais cedo ser impedida de prosseguir.

As curvas de distribuição estatística do tamanho de partícula após moagem (por 5h) e do tamanho de grão após a sinterização (1080°C, 1h) podem ser comparadas por intermédio da fig. 55. Pode-se observar que ocorreu crescimento de grão durante a sinterização, apesar deste não ter sido tão pronunciado como aquele mostrado por Schneider [21], em sinterização a 1050°C por 1h, a partir de pó moído por 30min (fig. 56).

Na verdade, existem diferenças importantes nos parâmetros adotados e que geraram os gráficos das figuras 55 e 56: o tempo de moagem do pó, a temperatura de sinterização e a composição química das ligas usadas. De acordo com a fig. 11, a composição da liga usada por Schneider localiza-se num campo bifásico do diagrama (fases ϕ + rica em Nd). Além disso, este trabalho faz a comparação do tamanho de partícula com o de grão, enquanto Schneider compara tamanhos de grão, antes e depois da sinterização. Isto pode explicar a distribuição mais fechada para o tamanho de grão do pó moído, na fig. 56. De qualquer forma, estes resultados

(acusando crescimento de grão na sinterização) não concordam bem com aqueles apresentados por outros pesquisadores na seção 3.6.1.

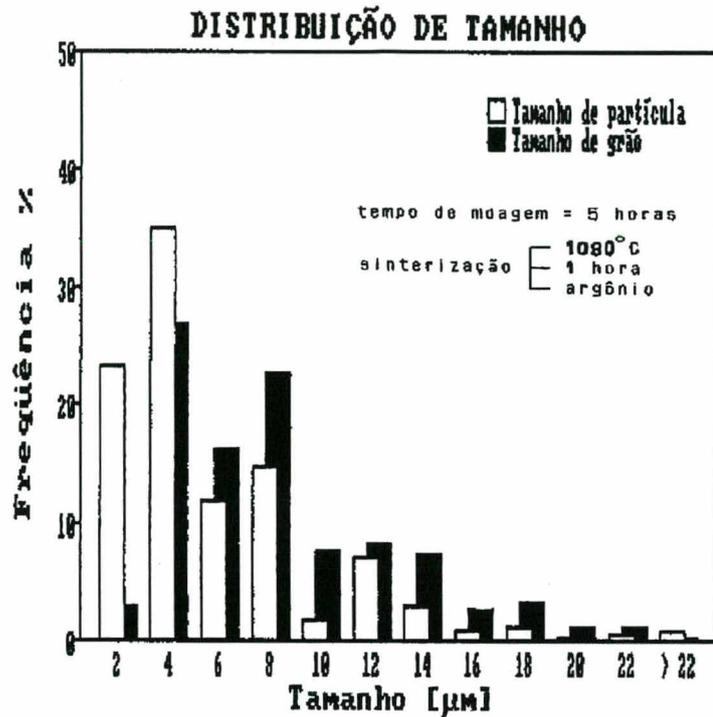


Figura 55 - Distribuições de tamanho de partícula e de grão, após, respectivamente, moagem ($t = 5\text{h}$) e sinterização.

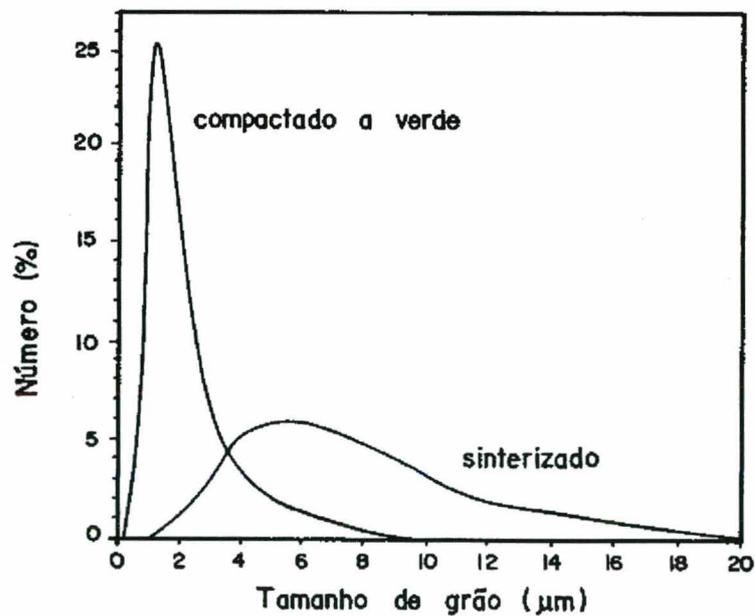


Figura 56 - Distribuições de tamanho de grão para uma liga $\text{Nd}_{18,5}\text{Fe}_{75}\text{B}_{6,5}$, após moagem por 30min e sinterização a $1050^{\circ}\text{C}/1\text{h}$. Segundo G. Schneider [21].

Nota-se, na fig. 55, que a frequência máxima para a distribuição de tamanho de partícula corresponde à faixa de 3-4 μ m, com praticamente 60% das mesmas ficando abaixo de 4 μ m ($P_m = 5,2\mu$ m, onde P_m é o tamanho médio de partícula). Para o caso da distribuição de tamanho de grão, em torno de 30% dos mesmos ficaram abaixo de 4 μ m ($D_m = 8,5\mu$ m, onde D_m é o tamanho médio de grão). Em termos de tamanho de grão do ímã sinterizado, os resultados deste trabalho concordam bem com aqueles apresentados por Schneider [21].

Para a visualização do efeito do tempo de moagem sobre a distribuição de tamanho de grão, após sinterização, a fig. 57 compara esta para os três tempos de moagem - 1, 3 e 5 horas, para os ímãs que apresentaram tamanhos médios de grão iguais a 6,1, 14,2 e 26,4 μ m. Percebe-se que tempos crescentes de moagem geraram distribuições cada vez mais fechadas de tamanho de grão após sinterização, pois acarretaram distribuições também mais fechadas de tamanho de partícula após moagem (fig. 42).

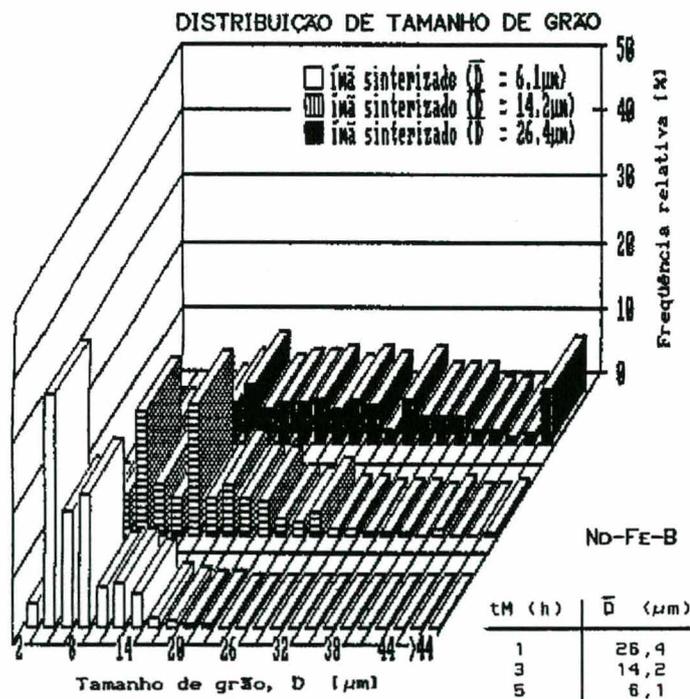


Figura 57 - Distribuições de tamanho de grão apresentadas por ímãs sinterizados a partir de pós moídos em diferentes tempos: 1, 3 e 5 horas.

As diferentes granulometrias podem ser ainda melhor observadas nas micrografias das figuras 58, 59 e 60. Verifica-se a diferença de tamanho e distribuição de tamanho de grão para os ímãs, conforme já citado. É importante ressaltar que a única variação no processamento desses

ímãs residiu no tempo de moagem empregado para a obtenção dos pós. O uso de luz polarizada (efeito Kerr) mostrou-se bastante eficaz para evidenciar os grãos de estrutura tetragonal da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ϕ).

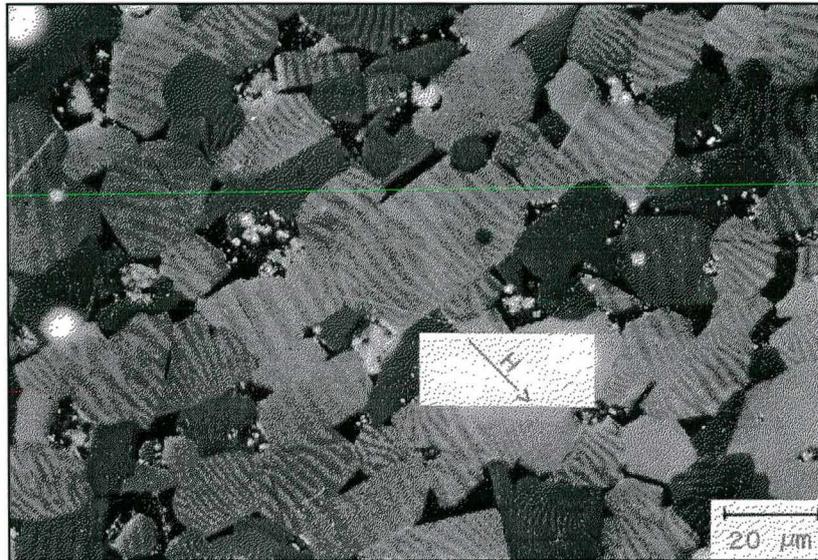


Figura 58 - Micrografia ótica de um ímã sinterizado, apresentando tamanho médio de grão igual a $26,4\mu\text{m}$ (a partir de pó moído por 1 hora). Efeito Kerr, mostrando os domínios magnéticos.

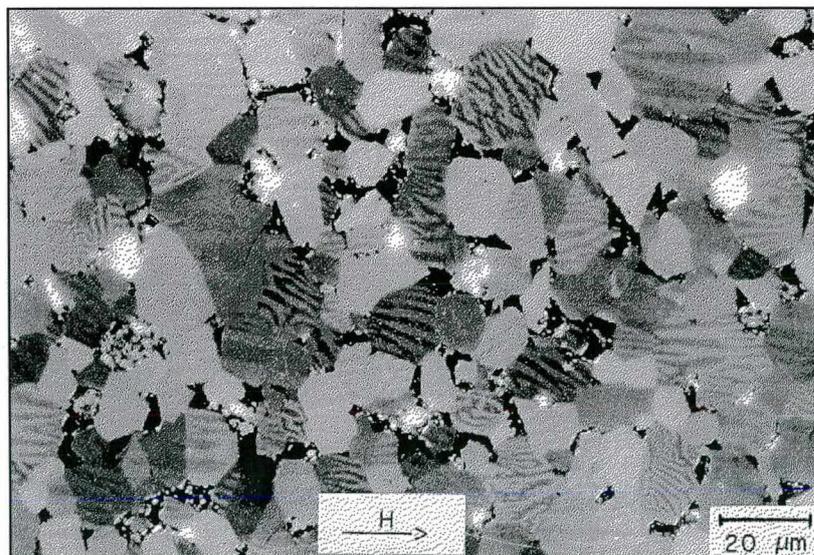


Figura 59 - Micrografia ótica de um ímã sinterizado, apresentando tamanho médio de grão igual a $14,2\mu\text{m}$ (a partir de pó moído por 3 horas). Efeito Kerr, mostrando os domínios magnéticos.

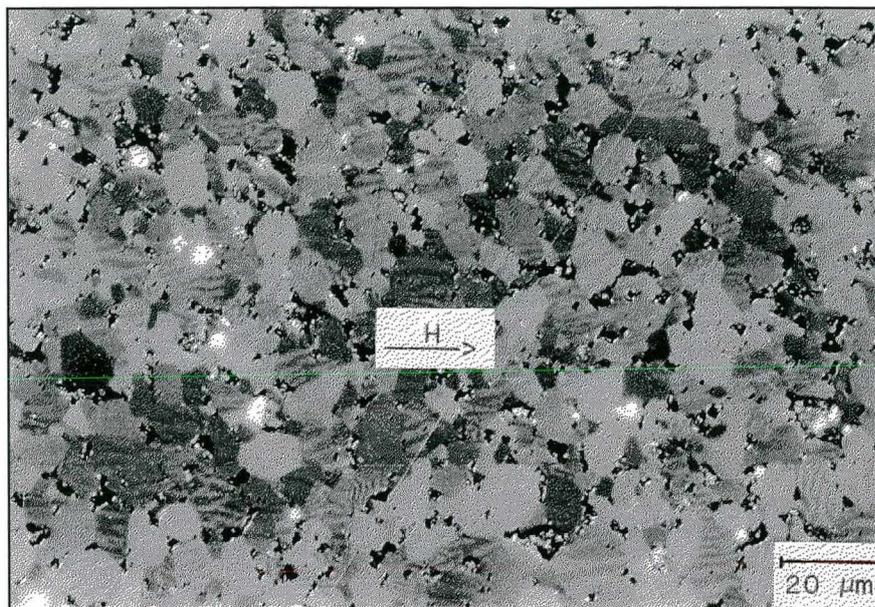


Figura 60 - Micrografia ótica de um ímã sinterizado, apresentando tamanho médio de grão igual a 6,1µm (a partir de pó moído por 5 horas). Luz polarizada (efeito Kerr).

5.4.4 - CORRELAÇÃO DO TAMANHO DE GRÃO APÓS SINTERIZAÇÃO COM O TEOR DE OXIGÊNIO

Durante a sinterização das amostras, ocorre um acréscimo no percentual de oxigênio na microestrutura, conforme dados da tabela 5. A fig. 61 apresenta os valores medidos para seis amostras com tamanhos médios de grão diferentes (6,1, 7,9, 14,2, 18,8, 26,4 e 34,2µm). A curva de absorção mostra que quanto menor o tamanho de grão, maior a oxidação da amostra. Isto pode ser facilmente explicado, pois para o mesmo volume de material compactado, quanto menor o tamanho de partícula inicial maior a quantidade de superfície livre associada ao mesmo. Em decorrência pode-se dizer que, de uma forma geral, partículas menores geram grãos menores após a sinterização.

Comparando-se os teores apresentados na fig. 61 com aqueles da fig. 41 (moagem em paralelo), pode-se admitir que a alta velocidade de aquecimento imposta às amostras proporcionou o fechamento quase que imediato dos poros superficiais, evitando assim um acréscimo significativo de oxigênio durante a sinterização. Os teores medidos nesta etapa concordam bem com aqueles apresentados por Nothnagel *et al.* [84] e Weizhong *et al.* [40], após sinterização.

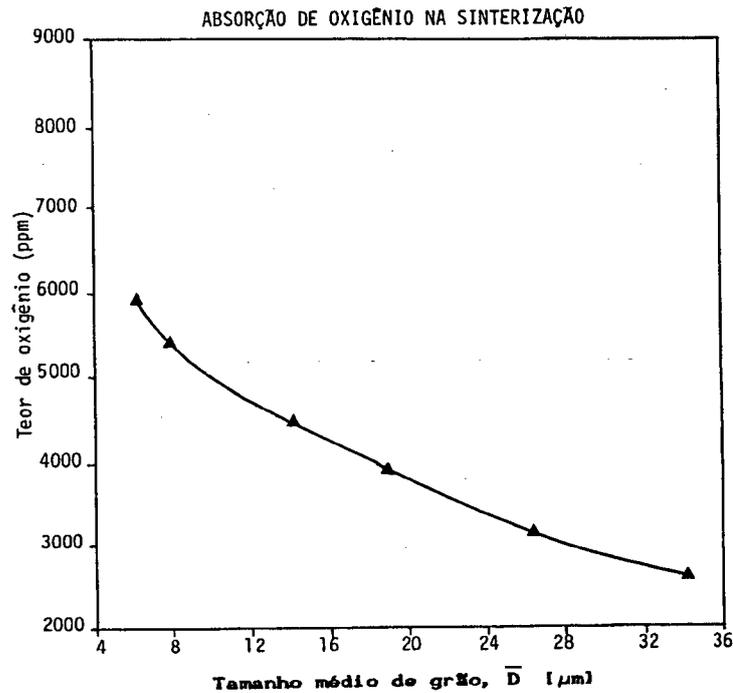


Figura 61 - Correlação do tamanho médio de grão de ímãs sinterizados com o teor de oxigênio absorvido na sinterização.

5.4.5 - INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE GRÃO APÓS SINTERIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Para a verificação da influência do tamanho de grão sobre as propriedades magnéticas dos ímãs Nd-Fe-B produzidos neste trabalho, foram mantidos os mesmos tamanhos médios já estudados na figura 61.

5.4.5.1 - Magnetização remanente $4\pi M_r$ e magnetização de saturação $4\pi M_s$

A fig. 62 mostra a variação da magnetização remanente $4\pi M_r$ e da magnetização de saturação $4\pi M_s$ com o tamanho de grão das amostras sinterizadas. As curvas indicam que estas propriedades permanecem aproximadamente constantes até tamanho de grão em torno de $15\mu\text{m}$, diminuindo levemente até um valor próximo a $25\mu\text{m}$, a partir do qual caem mais rapidamente. Nota-se que a curva para $4\pi M_s$ acompanha a curva para $4\pi M_r$, com valores naturalmente um pouco mais elevados. Neste caso, os maiores valores obtidos para $4\pi M_r$ e $4\pi M_s$ foram 9,7 e 11,1kG, respectivamente, para a amostra com $D_m = 6,1\mu\text{m}$.

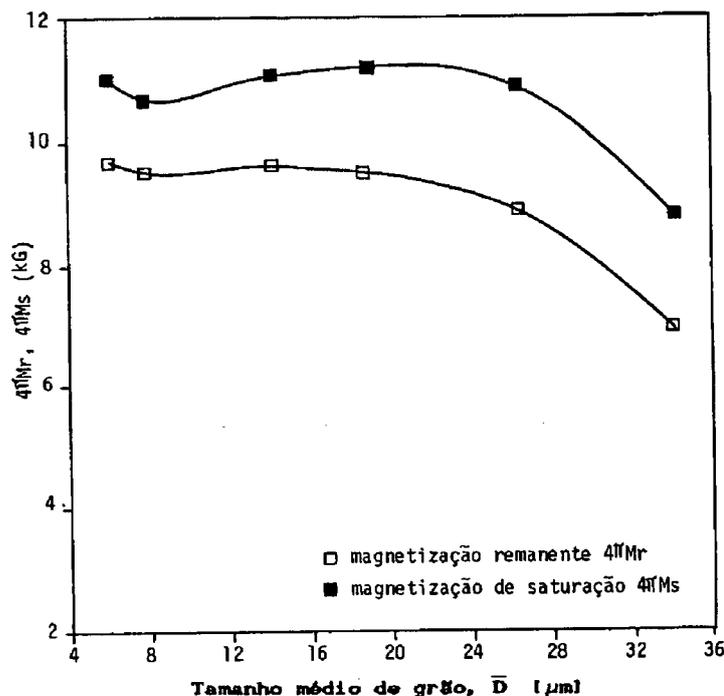


Figura 62 - Influência do tamanho médio de grão do ímã sinterizado sobre as magnetizações remanente e de saturação.

5.4.5.2 - Coercividade H_c e coercividade intrínseca H_{ci}

De acordo com a literatura [21, 81, 85] e conforme confirmado pela fig. 63, tanto a coercividade normal H_c como a coercividade intrínseca H_{ci} variam significativamente com o tamanho de grão do ímã sinterizado. Buschow [19] comenta que o campo coercivo do ímã depende do tamanho de grão, que por sua vez depende do tamanho de partícula. No caso deste experimento, obteve-se uma curva com um máximo para $D_m = 7,9\mu\text{m}$, onde a H_{ci} medida foi igual a 6,4kOe. Este valor está abaixo daqueles da literatura, fato que decorre das condições experimentais não-ideais empregadas. Com o aumento do tamanho de grão, a coercividade diminuiu, sendo que o diâmetro médio ótimo foi um pouco maior em relação àquele da magnetização remanente.

5.4.5.3 - Campo H_k

O campo H_k corresponde àquele campo magnético para o qual a magnetização se reduz a 90% do valor de $4\pi M_r$ (ou simplesmente M_r). Ele exprime, na prática, a retangularidade da curva de histerese do ímã no 2º quadrante. A curva de H_k apresentada na figura 63 mostra um

comportamento similar às curvas de H_c e H_{ci} , ou seja, quanto maior o tamanho de grão menor o campo H_k . Conseqüentemente, menor é a retangularidade da curva de histerese e mais fácil torna-se a desmagnetização do ímã, o que é indesejável.

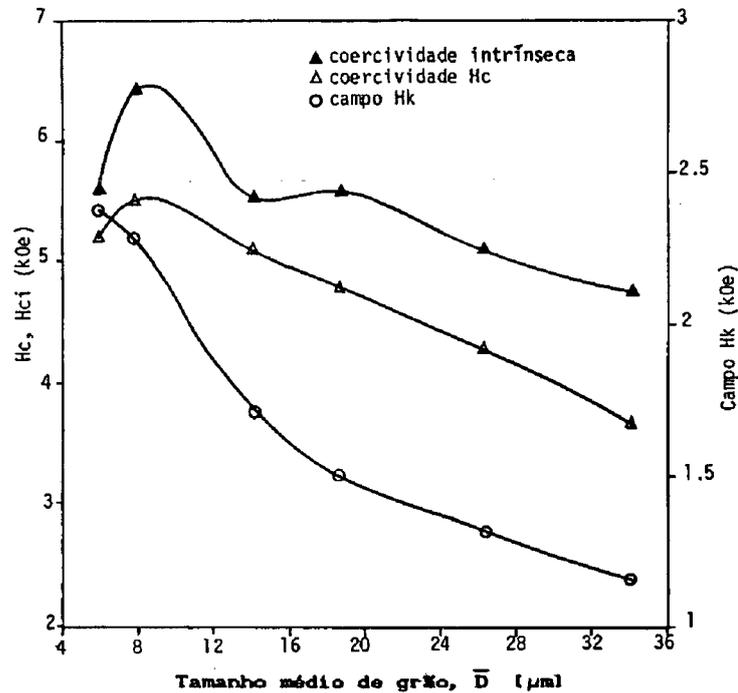


Figura 63 - Influência do tamanho médio de grão do ímã sinterizado sobre a coercividade normal, coercividade intrínseca e sobre o campo H_k .

5.4.5.4 - Produto energia $(BH)_{\text{máx}}$

Prosseguindo na discussão dos resultados, a fig. 64 apresenta a curva de $(BH)_{\text{máx}}$ em função do tamanho de grão, a qual acompanha a tendência das curvas já apresentadas. Uma vez que o produto energia $(BH)_{\text{máx}}$ depende fundamentalmente da magnetização de saturação $4\pi M_r$ (ou da remanência B_r), de H_{ci} e de H_k , era de se esperar que isto ocorresse. Neste caso, o máximo valor alcançado foi o de 16,5 MGOe, novamente para $D_m = 6,1\mu\text{m}$.

5.4.6 - COMENTÁRIOS FINAIS COM RELAÇÃO ÀS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS OBTIDAS

A tabela 6 compara os valores deste trabalho com aqueles apresentados por Sagawa *et al.* [2], Rodrigues *et al.* [82], Zheng *et al.* [78] e Pan *et al.* [43], apesar das diferentes

condições experimentais empregadas. Os valores que constam na tabela 6, referentes a este trabalho, dizem respeito ao melhor ímã produzido em todo o decorrer da prática experimental (curva de histerese mostrada na fig. 71).

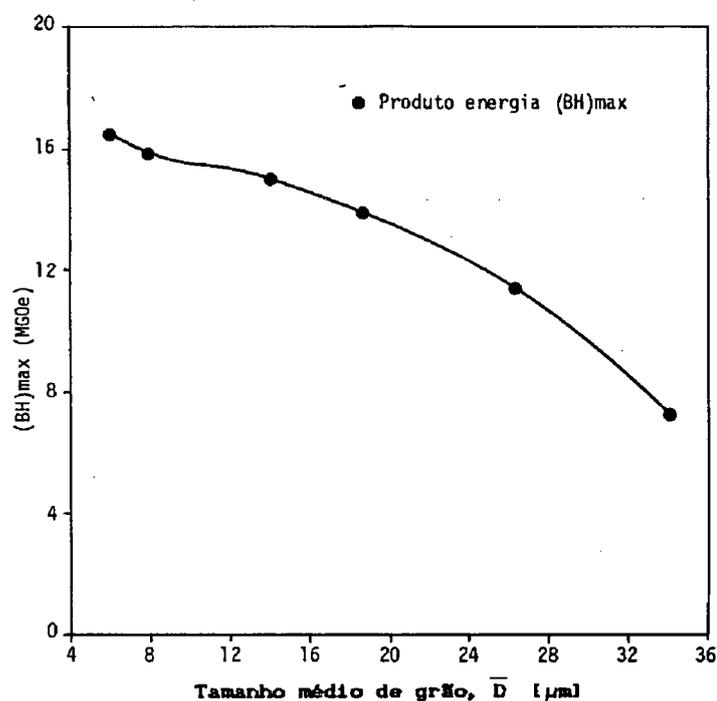


Figura 64 - Influência do tamanho médio de grão do ímã sinterizado sobre o produto energia $(BH)_{\text{máx}}$.

Tabela 6 - Comparação entre propriedades obtidas, para ímãs Nd-Fe-B, por diferentes pesquisadores. Os valores em branco não foram fornecidos pelas referências.

	d [g/cm ³]	M_r [kG]	M_s [kG]	H_c [kOe]	H_{ci} [kOe]	H_k [kOe]	$(BH)_{\text{máx}}$ [MGOe]
(a)	7,40	12,3		11,0	12,1		35,2
(b)	7,27	11,7	12,3		9,8	3,8	27,8
(c)	7,05	10,3	11,5		10,9		
(d)		10,7			11,1		28,1
(e)	7,18	10,2	11,2	7,0	7,5	3,7	20,6

d (liga fundida) = 7,60Mg/m³ [78]

(a) Sagawa *et al.*

(b) Rodrigues *et al.*

(c) Zheng *et al.*

(d) Pan *et al.*

(e) este autor

Vale lembrar que os valores de (a), (b), (c) e (d) foram obtidos após a realização de um tratamento térmico pós-sinterização, procedimento que não foi adotado neste trabalho. Deve ser ainda ressaltado que, por limitações experimentais, foram utilizadas em cada moagem apenas 20 gramas de matéria-prima para a produção de amostras compactadas com 2 gramas, o que não é conveniente, por causa do aumento da concentração de oxigênio. Assim, além do uso de uma massa maior da liga, a moagem realizada em “glove box” com argônio garante uma menor oxidação dos pós [21].

No caso deste trabalho, o campo magnético utilizado para o alinhamento das partículas antes da compactação dos corpos a verde foi aplicado paralelamente à direção de aplicação da carga. Nos outros quatro casos apresentados na tabela 6, o mesmo foi aplicado perpendicularmente, o que acarreta um melhor alinhamento e conseqüentemente melhores propriedades magnéticas [3, 61].

As curvas de histerese mostradas nas figuras 65 a 70 referem-se aos ímãs sinterizados que apresentaram diferentes tamanhos e distribuições de tamanho de grão (a partir de pós moídos por 1, 3 e 5 horas, seguido de peneiramento). Quando comparadas com valores da literatura (tab. 6), as propriedades obtidas são inferiores. Isto pode ser explicado pelo próprio procedimento adotado, uma vez que no caso de ligas Nd-Fe-B, é indiscutível a necessidade de vários cuidados especiais quando propriedades otimizadas são almejadas. Neste sentido, é importante frisar que este trabalho objetivou quantificar e qualificar ímãs Nd-Fe-B produzidos em condições distantes das ideais, justamente para verificar a extensão do efeito negativo advindo destas. Os dados são úteis, portanto, para a análise da viabilidade deste procedimento em condições próximas às disponíveis em ambiente industrial.

A curva de histerese da fig. 71 refere-se ao melhor ímã produzido no decorrer deste trabalho. Este ímã foi obtido a partir de pó moído por 5 horas, apresentando tamanho médio de grão após a sinterização igual a $4,8\mu\text{m}$. O teor de oxigênio presente em sua microestrutura foi medido como sendo de 5500ppm.

A fig. 72 mostra a curva de histerese de um ímã que contém fases ferromagnéticas moles em sua microestrutura. Isto pode ser verificado pela presença de um “*kink*” (dobra) no traçado da curva [46]. Estas fases adicionais são indesejáveis, pois funcionam como regiões de fácil nucleação de domínios reversos. Este mesmo fato pode também ser observado na curva da fig. 67.

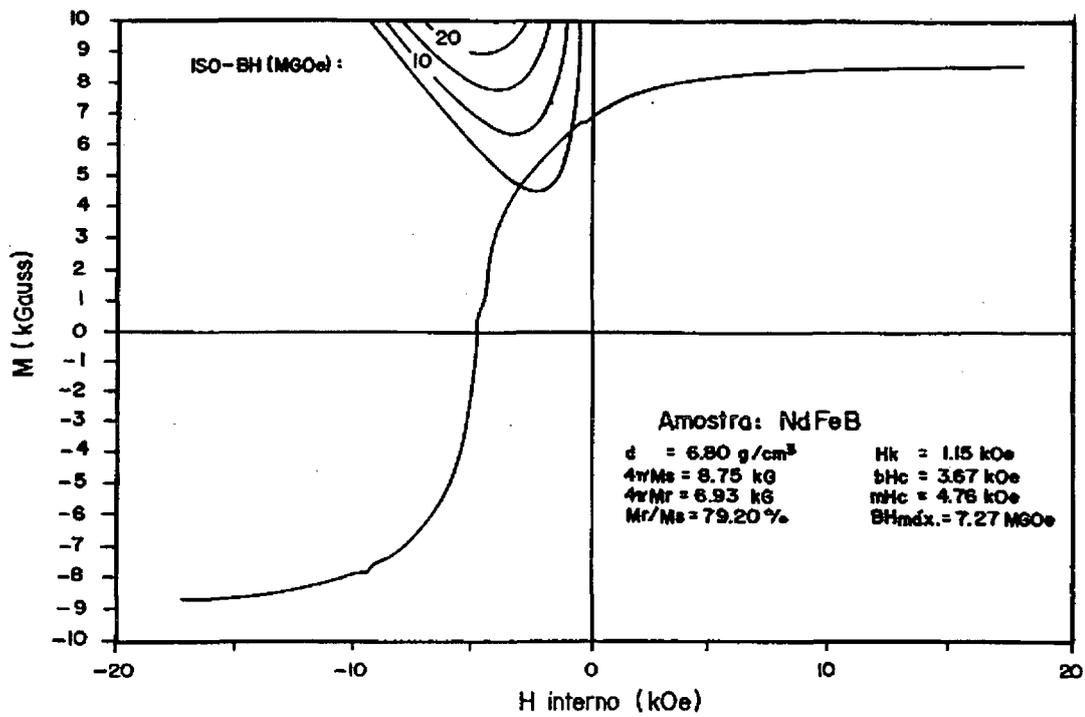


Figura 65 - Curva de desmagnetização (caracterização magnética) de um ímã $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ produzido a partir de pó moído por 1 hora ($D_m = 34,1\mu\text{m}$, após sinterização).

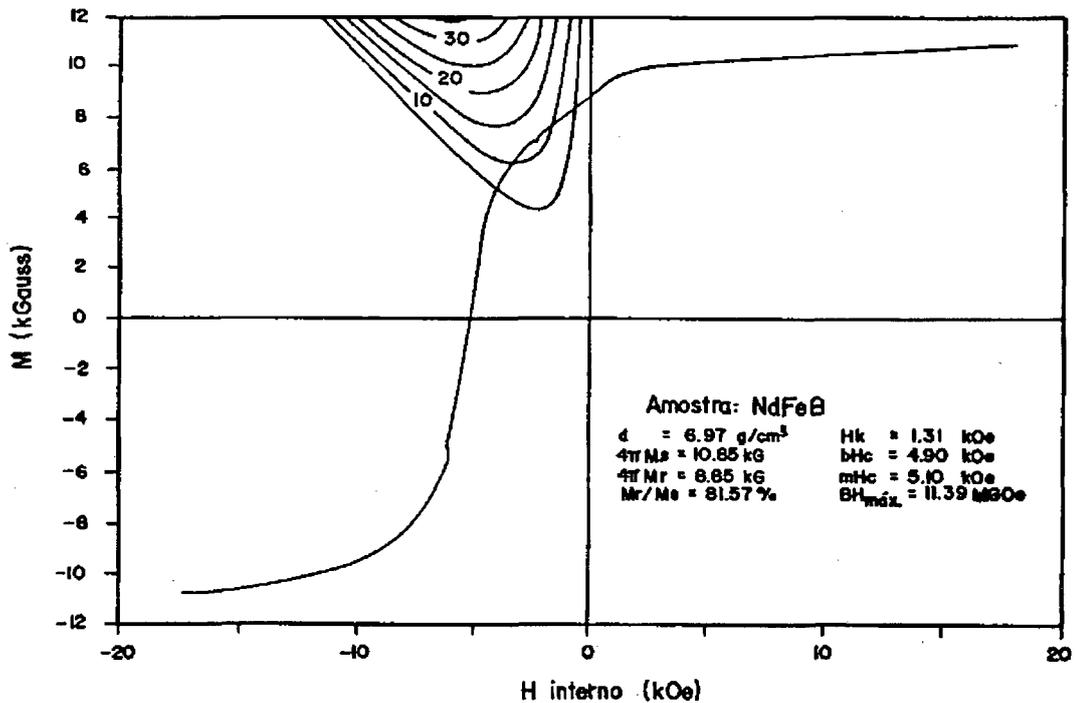


Figura 66 - Curva de desmagnetização (caracterização magnética) de um ímã $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ produzido a partir de pó moído por 1 hora ($D_m = 26,4\mu\text{m}$, após sinterização).

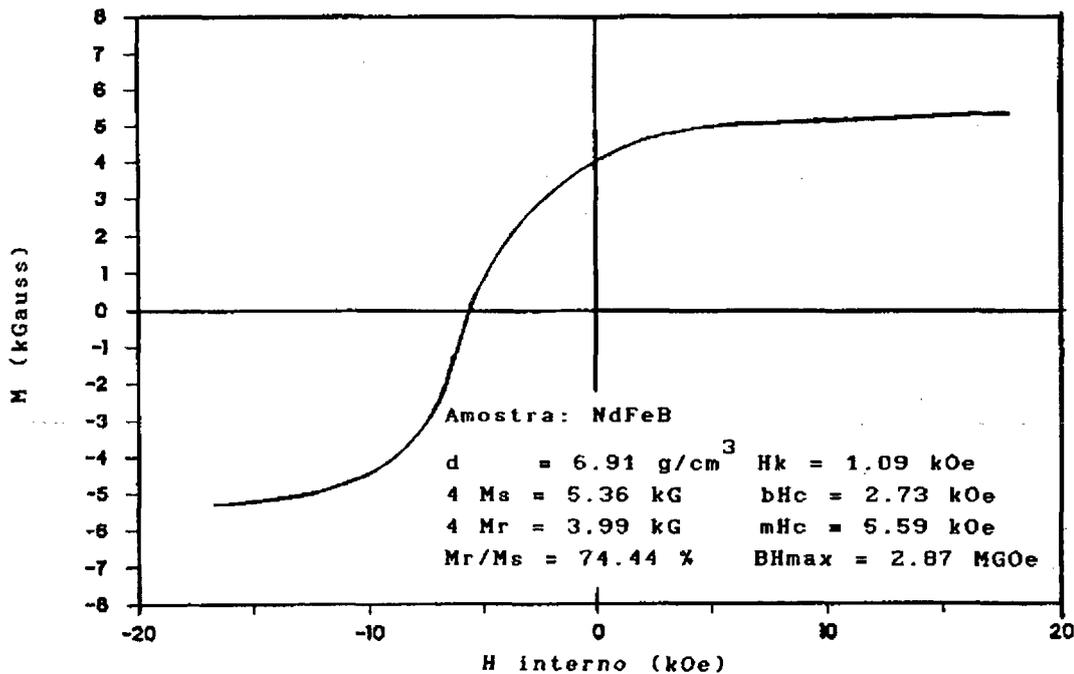


Figura 67 - Curva de desmagnetização (caracterização magnética) de um ímã Nd₁₅Fe₇₇B₈ produzido a partir de pó moído por 3 horas (D_m = 18,8μm, após sinterização).

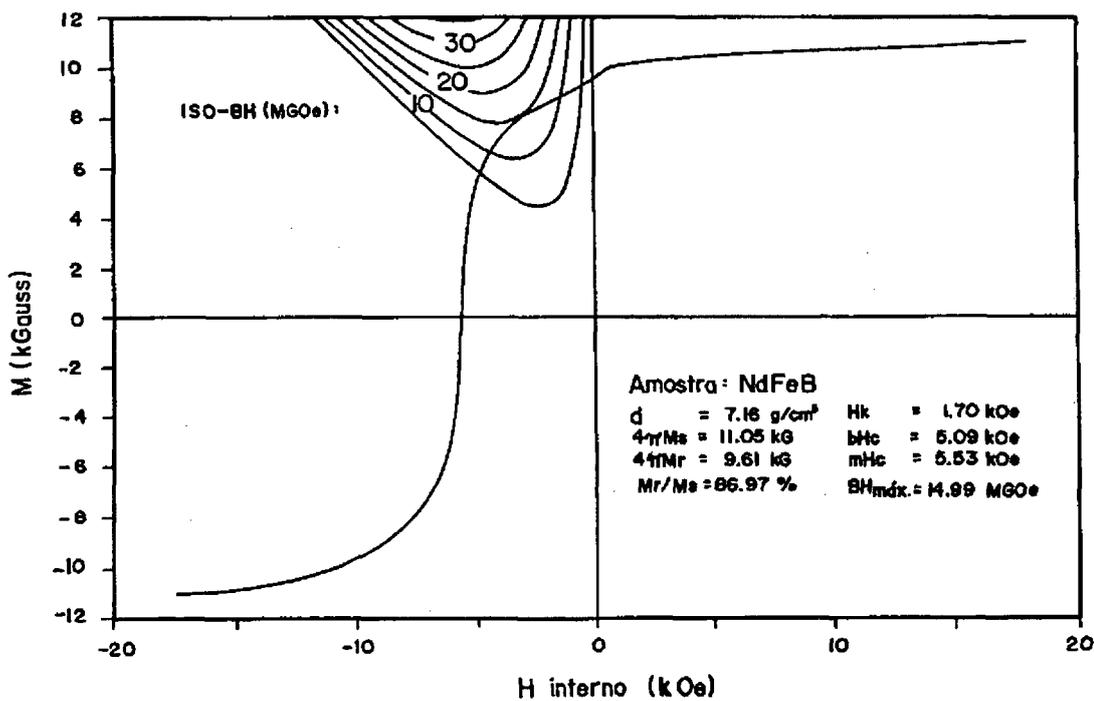


Figura 68 - Curva de desmagnetização (caracterização magnética) de um ímã Nd₁₅Fe₇₇B₈ produzido a partir de pó moído por 3 horas (D_m = 14,2μm, após sinterização).

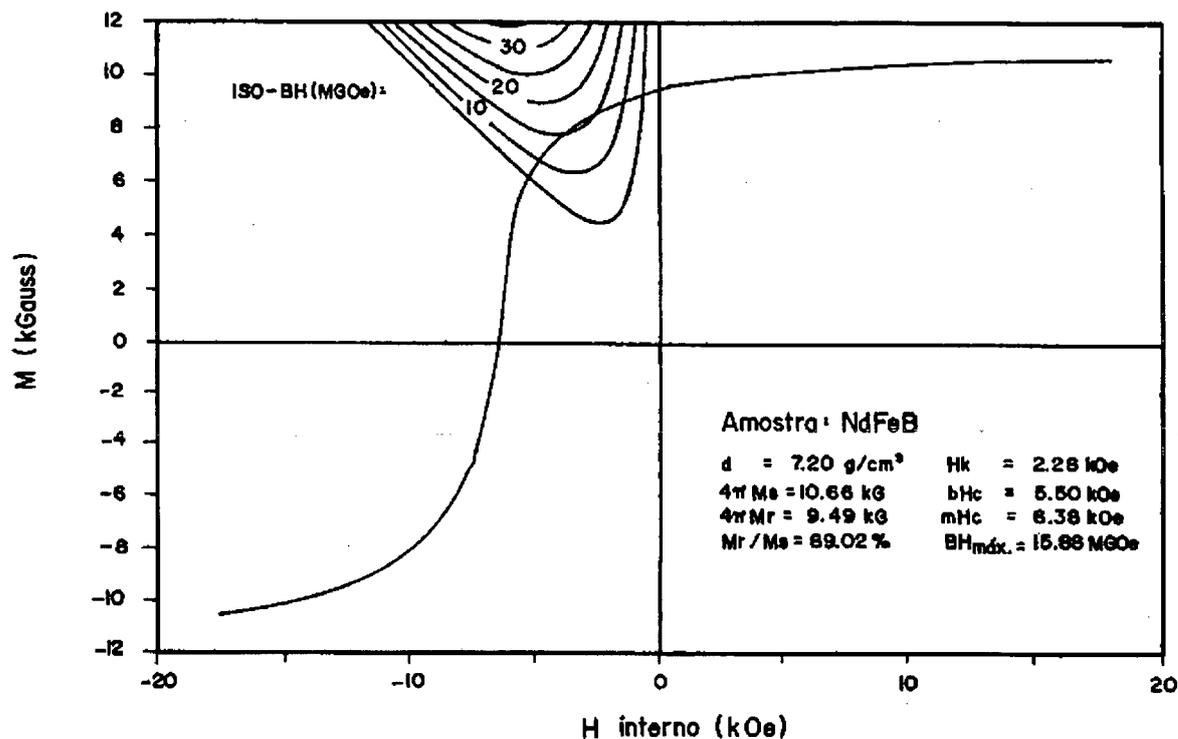


Figura 69 - Curva de desmagnetização (caracterização magnética) de um ímã $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ produzido a partir de pó moído por 5 horas ($D_m = 7,9\mu\text{m}$, após sinterização).

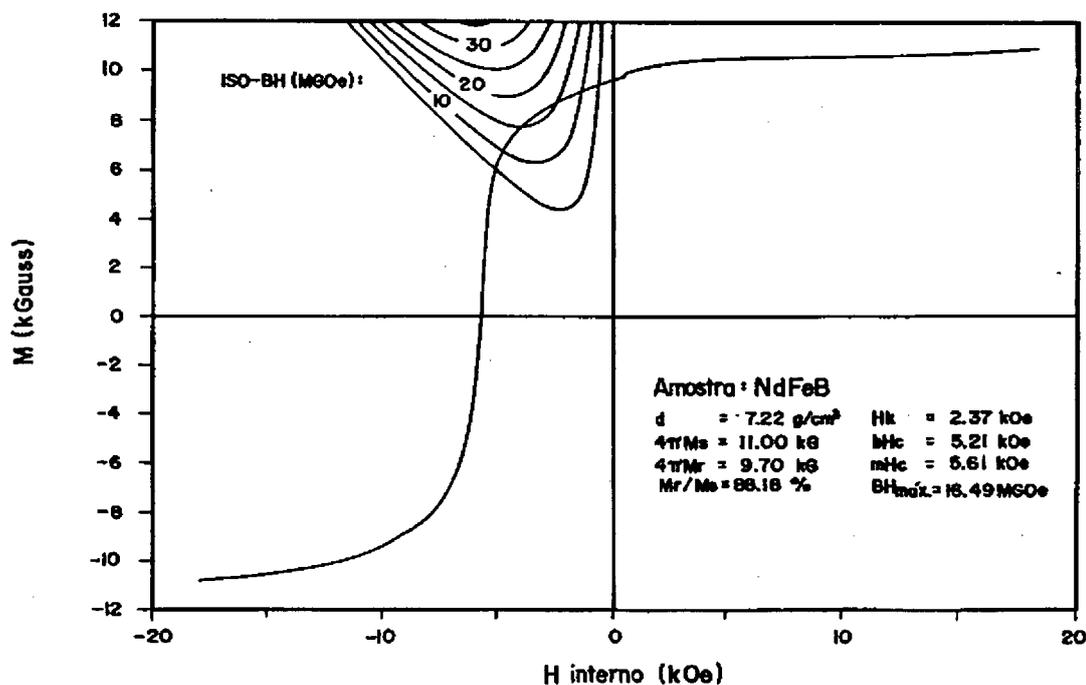


Figura 70 - Curva de desmagnetização (caracterização magnética) de um ímã $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ produzido a partir de pó moído por 5 horas ($D_m = 6,1\mu\text{m}$, após sinterização).

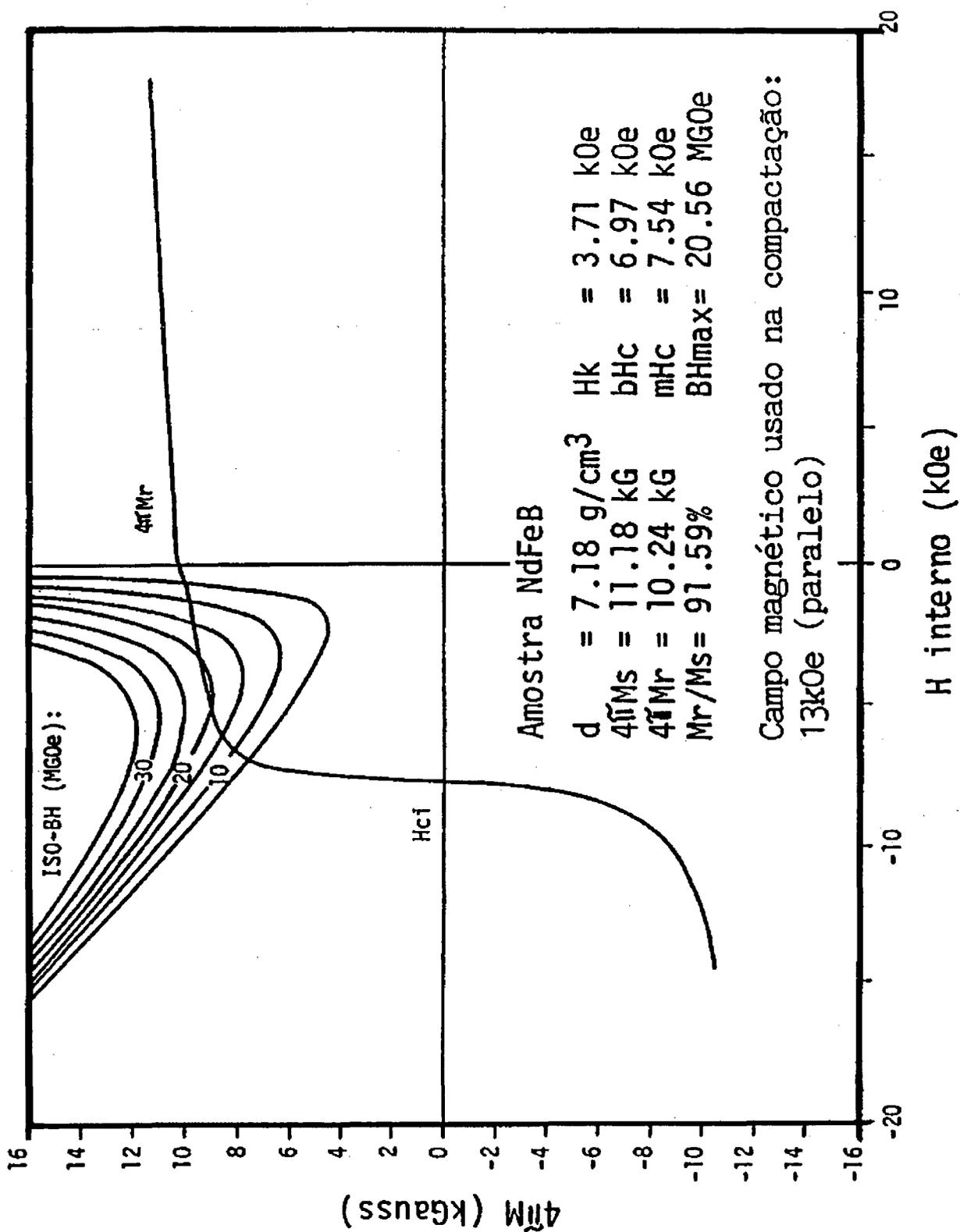


Figura 71 - Curva de desmagnetização (caracterização magnética) do melhor ímã Nd₁₅Fe₇₇B₈ produzido neste trabalho.

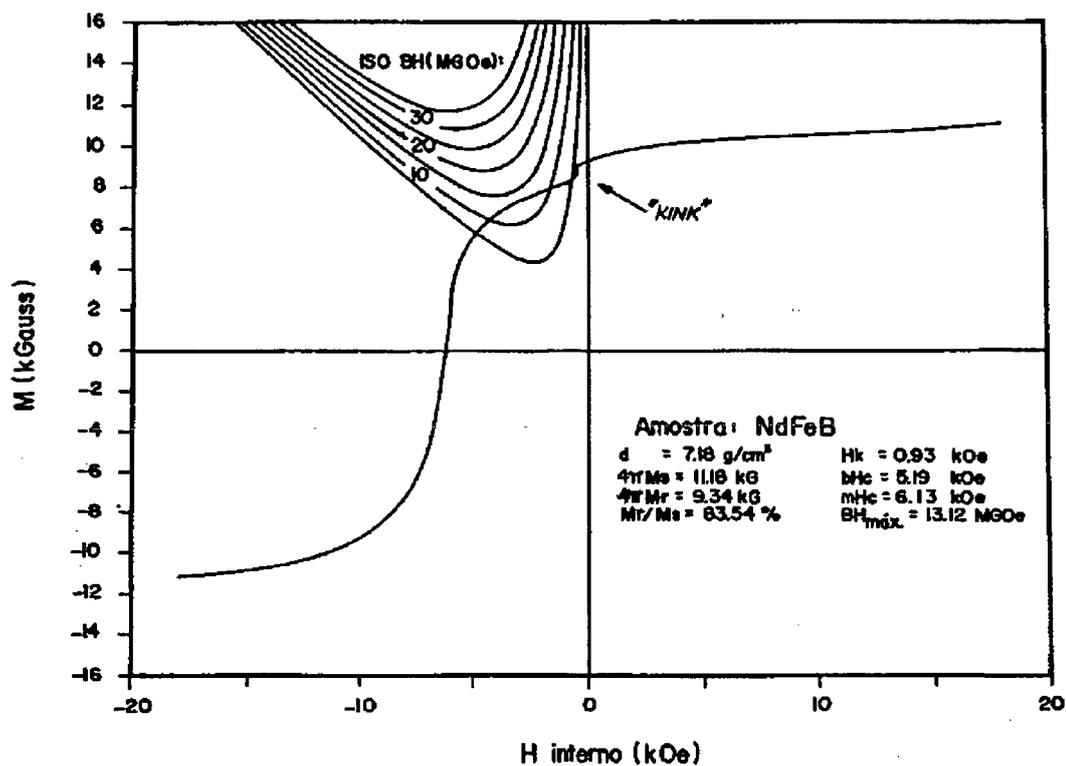


Figura 72 - Curva de desmagnetização (caracterização magnética) de um ímã $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ produzido a partir de pó moído por 4 horas e sinterizado a 1080°C , por 1 hora. A existência de um "kink" na curva de histerese acusa a presença de fases magnéticas moles na microestrutura (como por ex. Fe- α).

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

- 1) Os experimentos de decrepitação por hidrogênio realizados demonstraram que o máximo teor de hidrogênio absorvido pela liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ fundida localizou-se em torno de 0,42% em peso, podendo ser atingido quando empregada a pressão de 3atm durante 20min, em temperatura ambiente.
- 2) As reações de decrepitação da liga que ocorreram sob pressão maior do que 1atm foram sempre acompanhadas de um forte aquecimento no reator, confirmando a alta exotermicidade citada na literatura quando da formação de hidretos. Esse aquecimento ficou ainda mais evidenciado quando da hidrogenação da liga binária hipereutética $\text{Nd}_{88}\text{Fe}_{12}$, a qual contém uma grande quantidade de fase Nd.
- 3) A hidrogenação da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, em substituição à trituração mecânica, favorece uma diminuição no tempo de moagem posterior necessário para que um tamanho médio de partícula adequado para a fabricação de ímãs seja obtido. No caso da utilização de moinhos de média ou alta energia, esta diferença é menos significativa.
- 4) Amostras sinterizadas a partir de pós previamente hidrogenados apresentaram uma densidade final menor do que aquelas produzidas convencionalmente, além de conterem uma distribuição mais grosseira das fases η e rica em Nd (não magnéticas).
- 5) A utilização de pequena quantidade de pó durante o processamento não é conveniente, pois este procedimento acarreta um aumento da concentração de oxigênio no mesmo.

- 6) Ocorre um aumento no tamanho de grão durante a sinterização, em relação ao tamanho inicial de partícula, para as condições aqui apresentadas: $D_m = 1,64 \times P_m$.
- 7) A utilização de uma alta taxa de aquecimento foi eficaz para reduzir a absorção de O_2 na etapa de sinterização.
- 8) Pó de silício, além de pó da própria liga, apresentaram bom desempenho quando empregados como material de sacrifício.
- 9) Os valores para as propriedades magnéticas obtidos neste trabalho ratificam a necessidade de diversos cuidados especiais, a serem tomados quando da manufatura dos ímãs por metalurgia do pó.
- 10) O melhor ímã produzido nos experimentos apresentou uma granulometria fina, com tamanho médio de grão igual a $4,8\mu m$ e teor de oxigênio próximo a 5500ppm. A medição das propriedades acusou $10,24kG$ para a magnetização remanente $4\pi M_r$, $7,54kOe$ para a coercividade intrínseca H_{ci} , $3,71kOe$ para o campo H_k e $20,56MGOe$ para o produto energia $(BH)_{máx}$.
- 11) As propriedades aqui apresentadas são válidas, para efeito de comparação, nas seguintes condições: trituração da liga ao ar; moagem da liga imersa em ciclo-hexano e vácuo; peneiramento do pó ao ar; compactação dos pós ao ar e com campo de $13kOe$ aplicado paralelamente à direção de aplicação da carga; sinterização em atmosfera parcial de argônio; amostras não tratadas termicamente.
- 12) O baixo valor de H_{ci} pode estar ligado ao fato de não ter sido realizado o tratamento térmico, tendo em vista que a velocidade de resfriamento em torno de $40^\circ C/min$ ainda parece alta.
- 13) Os valores de coercividade intrínseca (H_{ci}), magnetização remanente ($4\pi M_r$) e produto energia $(BH)_{máx}$ medidos, além da densidade e teor de oxigênio obtidos podem ser considerados bons, quando comparados com aqueles referentes a ímãs produzidos em condições laboratoriais ideais.

CAPÍTULO 7

SUGESTÕES PARA TRABALHOS CORRELATOS

- 1) Repetir os experimentos aqui apresentados em condições mais próximas da ideal, ou seja, utilizando-se uma “glove box” para proteção dos pós durante o processamento. Além disso, alinhar e compactar os pós sob campo magnético aplicado perpendicularmente à direção da carga.
- 2) Estudar o processo HD com o uso de bomba de vácuo do tipo difusora, capaz de propiciar atmosferas mais puras que a bomba mecânica utilizada neste trabalho. A mesma observação vale para a etapa de sinterização das amostras.
- 3) Construir um novo reator para o processo HD, que permita o uso de maiores pressões.
- 4) Realizar experimentos de sinterização com o uso de resfriamentos ainda mais lentos do que o apresentado neste trabalho. Paralelamente, proceder ensaios de tratamento térmico pós-sinterização, com base nas informações já existentes na literatura, visando aumentar o valor de H_{ci} e do $(BH)_{máx}$.
- 5) Realizar um estudo comparativo entre o moinho planetário e outros tipos de moinho, tais como moinho de bolas, atritor e vibratório.
- 6) Investigar a influência de elementos de liga adicionais sobre as propriedades magnéticas, temperatura de Curie e resistência à corrosão dos ímãs. Como sugestão, adicionar disprósio (Dy), praseodímio (Pr), cobalto (Co), alumínio (Al) e gálio (Ga), todos muito promissores, segundo a literatura.

- 7) Utilizar um aparelho medidor de ponto de orvalho do gás de proteção, a fim de melhor monitorar a pureza da atmosfera.
- 8) Sinterizar ímãs a partir de ligas produzidas via rota de Redução-Difusão.
- 9) Estudar o processo de produção dos novos ímãs permanentes a base de Sm-Fe-N, citados na literatura como possíveis sucessores dos ímãs a base de Nd-Fe-B.

CAPÍTULO 8

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CULLITY, B. D.. Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wesley Publishing Company, USA, 1972.
- [2] SAGAWA, M., FUJIMURA, S., TOGAWA, N., YAMAMOTO, H. & MATSUURA Y.. J. Appl. Phys., v. 55, 1984, n^o 6, p. 2083-2087.
- [3] ORMEROD, J.. The International Journal of Powder Metallurgy, v. 25, 1989, n^o 3, p. 197-205.
- [4] CORNER, W. D.. Permanent Magnets, 1988, p. 158-165.
- [5] ORMEROD, J.. Journal of the Less-Common Metals, v. 111, 1985, p. 49-69.
- [6] TERRAS RARAS: “Mercado e tecnologia atrapalham novos produtores”, Revista Minérios/Minerales, ano 9, janeiro de 1986, n^o 108.
- [7] IVANISSEVICH, A.. “Brasil tenta dominar a separação de terras raras”, Jornal Folha de São Paulo, novembro de 1991.
- [8] HIGUCHI, A. & HIROSAWA, S.. IEEE Transactions on Magnetics, v. 25, 1989, n^o 5, p. 3555-3560.
- [9] ADLER, E.; REPPPEL, G. W.; RODEWALD, W. & WARLIMONT, H.. The International Journal of Powder Metallurgy, v. 25, n^o 4, 1989, p. 319-335.
- [10] LENEL, F. V.. Powder Metallurgy-Principles and Applications, Metal Powder Industries Federation, USA, 1980.
- [11] CHUNLIN, J. & ZHENGPING, X.. Journal of the Less-Common Metals, v. 152, 1989, p. 349-354.
- [12] TENAUD, Ph.; LEMAIRE, H. & VIAL, F.. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 101, 1991, p. 328-332.
- [13] MATSUURA, Y.; HIROSAWA, S.; YAMAMOTO, H.; FUJIMURA, S. & SAGAWA, M.. Appl. Phys. Letters, v. 46, n^o 3, 1985, p. 308-310.

- [14] FALCONNET, P.. Nd-Fe Permanent Magnets: Their Present and Future Applications, 1984, p. 15-23.
- [15] LEE, R. W.. Appl. Phys. Letters, v. 46, nº 8, 1985, p. 790.
- [16] WENDHAUSEN, P. A. P.. Tecnologia de Produção de Ímãs SmCo₅, Dissertação de Mestrado, UFSC, 1990.
- [17] RISTOW Jr., W.. Produção da Liga Ternária Nd-Fe-B via Redução-Difusão, Dissertação de Mestrado, UFSC, 1992.
- [18] LANDGRAF, F. J. G. & MISSEL, F. P.. Anais do 7º CBECIMAT, UFSC, Florianópolis, SC, dezembro de 1986, p. 111-114.
- [19] BUSCHOW, K. H. J.. Materials Science Reports, v. 1, 1986, p. 1-64.
- [20] STRNAT, K. J.. IEEE Transactions on Magnetics, v. MAG-23, nº 5, 1987, p. 2094-2099.
- [21] SCHNEIDER, G.. Konstitution und Sinterverhalten von Hartmagnetwerkstoffen auf Fe-Nd-B - basis, Dissertation, Universitat Stuttgart, 1988.
- [22] JURCZYK, M.. Journal of the Less-Common Metals, v. 158, 1990, p. 117-122.
- [23] FIDLER, J.. IEEE Transactions on Magnetics, v. MAG-23, nº 5, 1987, p. 2106-2108.
- [24] PAN, S.; JIA, H.; LIU, Y.; MA, R.; & PING, J.. Proc. of the 5th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth - Transition Metal Alloys, Bad Soden, FRG, v. 2, 1987, p. 419-426.
- [25] CROAT, J. J.; HERBST, J. F.; LEE, R. W. & PINKERTON, F. E.. Appl. Phys. Letters, v. 44, nº1, 1984, p. 148-149.
- [26] SCHULTZ, L. & WECKER, J.. Proc. of the 9th International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, Bad Soden, FRG, v. 1, 1987, p. 301-309.
- [27] CROAT, J. J.. IEEE Transactions on Magnetics, v. 25, nº 5, 1989, p. 3550-3554.
- [28] MATSUURA, Y.; HIROSAWA, S.; YAMAMOTO, H.; FUJIMURA, S.; SAGAWA, M. & OSAMURA, M.. Jpn. J. Appl. Phys., v. 24, 1985, p. L635.
- [29] TSAI, D. S.; CHIN, T. S.; HSU, S. E. & HUNG, M. P.. IEEE Transactions on Magnetics, v. 23, nº 5, 1987, p.3607-3609.
- [30] LEMARCHAND, D.; VIAL, F.; HAUET, A.; LABULLE, B. & VIGIER, P.. IEEE Transactions on Magnetics, v. 26, nº 1, 1990.
- [31] SCHNEIDER, G.; LANDGRAF, F. J. G. & MISSEL, F. P.. Journal of the Less-Common Metals, v. 153, 1989, p. 169-180.

- [32] CHABAN, N. F.; KUZ'MA, Yu. B.; BILONIZHKO, N. S.; KACHMAR, O. O. & PETROV, N. V.. Dopov. Akad. Nauk. USSR Ser. A., Fiz.-Mat. Tekh. Nauki, v. 10, 1979, p. 873.
- [33] STADELMAIER, N. A.; ELMASRY, N. A.; LIU, N. C. & CHENG, S. F.. Materials Letters, v. 2, n^o 5A, 1984, p. 411-415.
- [34] BUSCHOW, K. H. J.; DE MOOIJ, D. B.; DAAMS, J. L. C. & VAN NOORT, H. M.. Journal of the Less-Common Metals, v. 115, 1986, p. 357-366.
- [35] SCHNEIDER, G.; HENIG, E-T.; PETZOW, G. & STADELMAIER, H. H.. Zeitschrift Für Metallkunde, v. 77, 1986, p. 755-761.
- [36] HIRAGA, K.; HIRABAYASHI, M; SAGAWA, M. & MATSUURA, Y.. Jpn. J. Appl. Phys., v. 24, 1985, p. 699.
- [37] ZHANG, N. & LUO, Y.. Proc. of the 5th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth - Transition Metal Alloys, Bad Soden, FRG, v. 2, 1987, p. 453-460.
- [38] BUSCHOW, K. H. J.; DE MOOIJ, D. B.; & VAN NOORT, H. M.. Journal of the Less-Common Metals, v. 125, 1986, p. 135-146.
- [39] BEZINGE, A.; BRAUN, H. F.; MULLER, J. & YVON, K.. Solid State Com., v. 55, 1985, p. 131-135.
- [40] WEIZHONG, T.; SHOUZENG, Z. & RUN, W.. Journal of the Less-Common Metals, v. 141, 1988, p. 217-223.
- [41] FIDLER, J.. IEEE Transactions on Magnetics, v. MAG-21, n^o5, 1985, p. 1955-1957.
- [42] FIDLER, J.. Proceedings of the 5th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys, Bad Soden, FRG, v. 2, 1987, p. 363-377.
- [43] PAN, S.; WANG, T.; LI, W.; LI, Z. & PING, J.. Proc. of the 5th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth - Transition Metal Alloys, Bad Soden, FRG, v. 2, 1987, p. 427-432.
- [44] SAGAWA, M.; FUJIMURA, S.; YAMAMOTO, H.; MATSUURA, Y. & HIRAGA, K.. IEEE Transactions on Magnetics, v. MAG-20, 1984, p. 1584.
- [45] TOKUNAGA, M.; MEGURO, N.; ENDOH, M.; TANIGAWA, S. & HARADA, H.. IEEE Transactions on Magnetics, v. 21, 1985, p. 1964.
- [46] LANDGRAF, F. J. G.. Comunicação privada.
- [47] RAMESH, R.; KRISHNAN, K. M.; GOO, E.; THOMAS, G.; OKADA, M. & HOMMA, M.. J. Magn. Magn. Mater., 54-57, 1986, p. 563.

- [48] SAGAWA, M.; HIROSAWA, S.; YAMAMOTO, H.; FUJIMURA, S. & MATSUURA, Y.. Jpn. J. Appl. Phys., v. 26, 1987, p. 785-800.
- [49] HERGET, C. S.. Metal Powder Report, 1987, p. 438-444.
- [50] KENEDY, D.. Nd-Fe Permanent Magnets: "Their Present and Future Applications", 1984, p. 41-48.
- [51] HERGET, C.. Proc. of the 8th International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, 1985, p.407-422.
- [52] RISTOW Jr., W.; SCHIEFLER F^o, M. F. O.; KLEIN, A. N.. Otimização do Processo de Obtenção da Liga Ternária Nd-Fe-B via Redução-Difusão, Anais do X CBECIMAT, Águas de Lindóia-SP, dezembro de 1992, p. 425-428.
- [53] GUILHERME, E. G.. Estudo do Processo de Obtenção da Liga Magnética Nd₁₅Fe₇₇B₈ por Redução-Difusão (R/D) Calcio térmica, Dissertação de Mestrado, IPEN-USP, 1991.
- [54] MOOSA, I. S., JOHNSON, G. W. & NUTTING, J.. Journal of the Less-Common Metals, v. 158, 1990, p. 51-58.
- [55] SCHIEFLER F^o, M. F. O.; RISTOW Jr., W. & KLEIN, A. N.. 3^o Seminário sobre Materiais Magnéticos, ABM, São Paulo-SP, 1991, p. 53-73.
- [56] HARRIS, I. R., NOBLE, C. & BAILEY, T.. Journal of the Less-Common Metals, v. 10, 1985, L1-14.
- [57] HARRIS, I. R.. Journal of the Less-Common Metals, v. 131, 1987, p. 245-262.
- [58] ROZENDAAL, E.; ORMEROD, J.; MCGUINNESS, P. J. & HARRIS, I. R.. Proc. of the 9th International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, Bad Soden, FRG, v.1, 1987, p. 275-285.
- [59] MOOSA, I.S. & NUTTING, J.. Journal of the Less-Common Metals, v. 144, 1988, p. 221-225.
- [60] CADOGAN, J. M. & COEY, J. M. D.. Appl. Phys. Letters, v. 48, 1986, n^o 6, p. 442-444.
- [61] MCGUINNESS, P. J., HARRIS, I. R., ROZENDAAL, E., ORMEROD, J. & WARD, M.. Journal of Materials Science, v. 21, 1986, p. 4107-4110.
- [62] HARRIS, I. R.. Comunicação privada.
- [63] SAGAWA, M.; FUJIMURA, S.; YAMAMOTO, H.; MATSUURA, Y.; HIROSAWA, S. & HIRAGA, K.. Proc. of the 4th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth - Transition Metal Alloys, Dayton-Ohio, USA, 1985, p. 587.
- [64] JONES, F. G.. Proc. of the 9th International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, Bad Soden, FRG, v. 1, 1987, p. 737-752.

- [65] TALVITIE, M. J.; LINDROOS, V. K.; VEISTINEN, M. K.; MANGS, J. M. & KESKI-RAHKONEN, O. K.. Journal of the Less-Common Metals, v. 157, 1990, p. 245-254.
- [66] SCHIEFLER F^o, M. F. O.; RISTOW Jr., W. & KLEIN, A. N.. Produção em Pequena Escala e em Condições Normais de Ímãs Nd-Fe-B via Metalurgia do Pó, Anais do X CBECIMAT, Águas de Lindóia-SP, dezembro de 1992, p. 870-873.
- [67] SCHNEIDER, G.; HENIG, E-T.; STADELMAIER, H. H. & PETZOW, G.. Proc. of the 5th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth - Transition Metal Alloys, Bad Soden, FRG, v. 2, 1987, p. 347-362.
- [68] TOKUNAGA, M.; MEGURO, N.; ENDOH, M.; TANIGAWA, S. & HARADA, H.. IEEE Transactions on Magnetics, v. MAG-21, n^o 5, 1985, p. 1964-1966.
- [69] RODRIGUES, D.; LANDGRAF, F.J.G.; NEIVA, A. C.; ROMERO, S. A. & MISSEL, F. P.. Anais do 8^oCBECIMAT, Campinas-SP, 1988, p. 179-182.
- [70] HSU, S. E.; WANG, K. L. & SU, L. C.. IEEE Transactions on Magnetics, v. MAG-23, n^o 5, 1987, p. 2515-2517.
- [71] ECKERT, D.; SCHNEIDER, J.; HINZ, D. & HANDSTEIN, A.. Proc. of the 9th International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, Bad Soden, FRG, v.1, 1987, p. 511-519.
- [72] KIANVASH, A. & HARRIS, I.R.. Journal of Alloys and Compounds, v. 178, 1992, p. 325-341.
- [73] OKADA, M.; SUGIMOTO, S.; ISHIZAKA, C.; TANAKA, T. & HOMMA, M.. Journal Appl. Phys., v. 57, 1985, p. 4146.
- [74] RAMESH, R. & THOMAS, G.. Acta metall, v. 36, n^o 12, 1988, p. 3137-3147.
- [75] McGUINNESS, P. J.; WILLIAMS, A. J.; HARRIS, I. R.; ROZENDAAL, E. & ORMEROD, J.. IEEE Transactions on Magnetics, v. 25, n^o5, 1989, p. 3773-3775.
- [76] SCHOLZ, U. D., KRÖNERT, W. E. & NAGEL, H.. Proc. of the 9th International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, Bad Soden, FRG, v. 1, 1987, p. 267-274.
- [77] FERRANTE, M., ISHIKAWA, T. T. & PULITANO, L.. 1^o Seminário de Metalurgia do Pó, 1989, p. 33-42.
- [78] ZHENG, C.; FU, T. & ZENG, X.. Journal of the Less-Common Metals, v. 159, 1990, p. 69-74.
- [79] SCHATT, Pulvermetallurgie Sinter- und Verbundwerkstoffe, cap. 4, 1970, p. 79.
- [80] WIESINGER, G., HILSCHER, G. & GRÖSSINGER, R.. Journal of the Less-Common Metals, v.131, 1987, p. 409-417.

- [81] MA, B. M. & KRAUSE, R. F.. Proceedings of the 5th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth - Transition Metal Alloys, Bad Soden, FRG, v. 2, 1987, p. 311-316.
- [82] RODRIGUES, D.; BENEDUCE NETO, F.; LANDGRAF, F.J.G.; NEIVA, A.C.; ROMERO, S.; MISSEL, F.P.. Anais do 3º Seminário sobre Materiais Magnéticos, São Paulo, SP, novembro de 1991, p. 27-39.
- [83] SWALIN, R. A.. Thermodynamics of Solids, cap. 7, 1967, p.85.
- [84] NOTHNAGEL, P.; MÜLLER, K.-H.; ECKERT, D. & HANDSTEIN, A.. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 101, 1991, p. 379-381.
- [85] KRONMÜLLER, H.; DURST, K.-D. & SAGAWA, M.. J. Magn. Mater., v. 74, 1988, p. 291.