

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR Cleber Santiago  
Alves E APROVADA PELA  
COMISSÃO JULGADORA EM 15/03/01  
Paulo Roberto Mei  
ORIENTADOR

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**Mudanças Estruturais nas Ligas Fe-(Nd,MM)-B e  
Fe77Nd15B8 Submetidas a Moagem de Alta  
Energia (MM=Mischmetal Brasileiro)**

Autor : Cleber Santiago Alves  
Orientador: Paulo Roberto Mei  
Co-Orientador: Sergio Gama

33/01



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
DEMA**

**Mudanças Estruturais nas Ligas Fe-(Nd,MM)-B e  
Fe77Nd15B8 Submetidas a Moagem de Alta  
Energia (MM=Mischmetal Brasileiro)**

Autor : Cleber Santiago Alves  
Orientador: Paulo Roberto Mei  
Co-Orientador: Sergio Gama



Curso: Engenharia Mecânica.  
Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2001  
S.P. - Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

AL87m      Alves, Cleber Santiago  
Mudanças estruturais nas ligas Fe-(Nd,MM)-B e  
Fe77Nd15B8 submetidas a moagem de alta energia  
(MM=Mischmetal Brasileiro) / Cleber Santiago Alves. --  
Campinas, SP: [s.n.], 2001.

Orientadores: Paulo Roberto Mei, Sergio Gama.  
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Imãs permanentes. 2. Materiais magnéticos. 3.  
Compostos metálicos. 4. Processos de fabricação. I.  
Mei, Paulo Roberto. II. Gama, Sergio. III. Universidade  
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia  
Mecânica. IV. Título.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**DEMA**

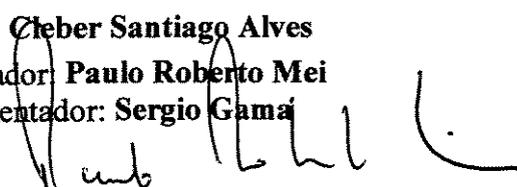
**TESE DE DOUTORADO**

**Mudanças Estruturais nas Ligas Fe-(Nd,MM)-B e  
Fe77Nd15B8 Submetidas a Moagem de Alta  
Energia (MM=Mischmetal Brasileiro)**

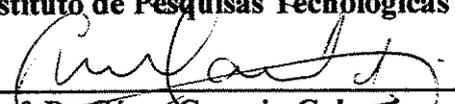
Autor : Cleber Santiago Alves

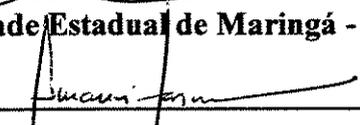
Orientador: Paulo Roberto Mei

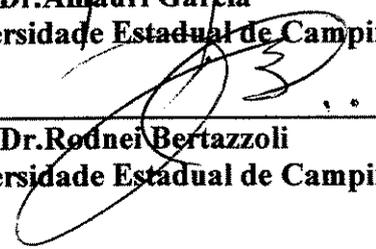
Co-Orientador: Sergio Gama

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Paulo Roberto Mei, Presidente  
Universidade Estadual de Campinas - Unicamp

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Fernando José Gomes Landgraf  
Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. César Canesin Colucci  
Universidade Estadual de Maringá - UEM

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Amauri Garcia  
Universidade Estadual de Campinas - Unicamp

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Rodney Bertazzoli  
Universidade Estadual de Campinas - Unicamp

Campinas, 15 de Março de 2001

200201702

## **Dedicatória**

Aos meus avós.

## **Agradecimentos**

Aos meus pais, pelo cuidado que tiveram em relação a minha educação;

A todos das famílias de meus pais que me incentivaram de todas as formas para que eu conseguisse essa conquista;

À Vanessa, pela paciência, dedicação, carinho, compreensão, amor e amizade;

Ao professor Sergio Gama, por ter acompanhado sempre de perto o trabalho, dando sugestões invariavelmente geniais e pela sua amizade e paciência infalíveis, desde sempre;

Ao professor Paulo R. Mei, por várias vezes ter me ajudado a seguir adiante, quando dificuldades de toda espécie surgiram;

Aos professores Cesar C. Colucci (Departamento de Física-Universidade Estadual de Maringá) e Carlson P. Souza (Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte), por sempre terem dado sugestões e feito comentários e análises valiosas a respeito do material estudado nesse trabalho;

À professora Francisca de Fátima P. de Medeiros (Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte), pela orientação na realização das análises de absorção atômica aqui apresentadas;

Ao professor Dr. Lisandro P. Cardoso (Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Física - Unicamp), pela orientação na preparação das amostras e pela cessão dos equipamentos

de seu laboratório para a realização das medidas de difração de raios-X;

Ao Dr. José Domingos Ardisson (Centro Nacional de Energia Nuclear na Universidade Federal de Minas Gerais), pelas medidas de espectroscopia Mössbauer;

Ao professor Dr. Aba Persiano (Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais), por ter permitido a utilização de seu Laboratório de Microanálises para a realização das medidas de microsonda eletrônica – WDS;

Aos técnicos, secretárias e alunos de iniciação científica dos laboratórios da UNICAMP, UFMG, UFRN e CNEN, pela atenção à qualidade de seus serviços e a amizade que acabou nascendo com alguns de vocês ao longo dos anos;

Aos companheiros de laboratório Roberto, Edival, Renato, Juraci, Enrique, Marilsa e Esmet, Fábio e Kleber, por todos os favores, conversas, sorrisos, espírito de equipe e amizade;

Aos meus irmãos de coração: Jojo, Hosi, Diego, Robinho, Rubinho, Allan, Doug, Claudinho, Aderson, “o” Gordo, Marcão, Russo, Juju e Patroc, pelas macarronadas e discussões filosóficas intermináveis em noites insones, entre tantas outras aventuras e provas de amizade;

Ao pessoal da UOE e a todos os amigos e amigas que envelheceram comigo ao longo desse trabalho.

À FAPESP, pelo suporte financeiro.

*“Um passo à frente e você já não está mais no mesmo lugar”*

*Chico Science, no CD Afrociberdelia*

## Resumo

ALVES, Cleber Santiago, *Mudanças Estruturais nas Ligas Fe-(Nd, MM)-B e Fe<sub>77</sub>Nd<sub>15</sub>B<sub>8</sub> Submetidas a Moagem Sob Alta Energia*, MM = Mischmetal Brasileiro, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2001. 229 p. Tese.

O efeito da moagem sobre ligas com composições Fe<sub>74</sub>Nd<sub>10</sub>MM<sub>10</sub>B<sub>6</sub>, Fe<sub>75</sub>Nd<sub>9</sub>MM<sub>9</sub>B<sub>7</sub>, Fe<sub>74</sub>Nd<sub>9</sub>MM<sub>9</sub>B<sub>8</sub> e Fe<sub>77</sub>Nd<sub>7,5</sub>MM<sub>7,5</sub>B<sub>8</sub> (% atômica) foi estudado através de metalografia ótica, análise termomagnética A/C (TMA), análises térmicas TG e DTA, difratometria de raios-x e análises de microsonda eletrônica EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*), onde MM é uma liga de terras raras nacional, denominada mischmetal, rica em cério. Para a liga Fe<sub>74</sub>Nd<sub>10</sub>MM<sub>10</sub>B<sub>6</sub> no estado bruto de fusão, antes de ser submetida ao processo de moagem, a estrutura observada é constituída majoritariamente pelo composto Fe<sub>14</sub>(Nd,MM)<sub>2</sub>B e uma fase de Laves de composição Fe<sub>2</sub>(Nd,MM). Nas demais ligas, em vez da fase de Laves, foi observada a presença da fase paramagnética Fe<sub>4</sub>(Nd,MM)B<sub>4</sub>. Quando moídas por 30 minutos a 2.400 rpm foi observada a decomposição irreversível do composto Fe<sub>14</sub>Nd<sub>2</sub>B acompanhada da formação de uma nova fase ferromagnética, estável, com T<sub>c</sub> em torno de 500°C e um aumento considerável de ferro puro, em comparação com a liga triturada manualmente. O mesmo efeito foi observado para a liga de composição comercial Fe<sub>77</sub>Nd<sub>15</sub>B<sub>8</sub>, para a qual foram estudados tempos de moagem de 30, 70 e 80 minutos e velocidades de rotação de 1.600, 2.000 e 2.400 rpm, tendo sido verificada, para as amostras moídas a 70 e 80 minutos, a formação de mais uma fase estável, com T<sub>c</sub> de 215°C e de uma fase metaestável, que se forma acima de 800°C e se decompõe a 670°C. A quantidade dessas novas fases aumenta com a intensidade de moagem, enquanto que a magnetização de saturação diminui, em função do aumento de Fe-α livre na microestrutura dessa ligas. Para o estudo desse efeito na liga de composição comercial, foram usadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura EDS e WDS (*Wavelength Dispersive Spectroscopy*), análise termomagnética A/C, medidas de magnetização de saturação a diferentes temperaturas, difratometria de raios-X,

espectroscopia Mössbauer e análise térmica diferencial (DTA).

*Palavras Chave*

- Fe-Nd-B, Mischmetal, ímãs permanentes, moagem com bolas

## Abstract

ALVES, Cleber Santiago, *Structural Changes Into Fe-(Nd, MM)-B and Fe<sub>77</sub>Nd<sub>15</sub>B<sub>8</sub> Alloys Submitted to High Energy Ball Milling*, MM = Brazilian Mischmetal, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2001. 229 p. Tese.

Effect of ball milling on the microstructure of the Fe<sub>74</sub>Nd<sub>10</sub>MM<sub>10</sub>B<sub>6</sub>, Fe<sub>75</sub>Nd<sub>9</sub>MM<sub>9</sub>B<sub>7</sub>, Fe<sub>74</sub>Nd<sub>9</sub>MM<sub>9</sub>B<sub>8</sub> e Fe<sub>77</sub>Nd<sub>7,5</sub>MM<sub>7,5</sub>B<sub>8</sub> (% at.) alloys has been studied by optical microscopy, thermomagnetic analysis (TMA), thermal analysis (DTA and TG), x-ray diffraction and microprobe analysis (EDS). As-cast, pre-milled Fe<sub>74</sub>Nd<sub>10</sub>MM<sub>10</sub>B<sub>6</sub> alloy presented a microstructure with the Fe<sub>14</sub>(Nd,MM)<sub>2</sub>B compound as matrix phase, Fe<sub>2</sub>(Nd, MM) and a RR rich phase. All the other alloys presented a microstructure similar to the commercial alloy, with the phases Fe<sub>14</sub>(Nd,MM)<sub>2</sub>B, Fe<sub>4</sub>(Nd,MM)B<sub>4</sub> and a RR rich phase. When these samples were submitted to 30 minutes of very high energy ball milling, the signal of the 14:2:1 phase disappeared and it was observed the formation of a microstructure with a new ferromagnetic stable phase with T<sub>c</sub> around 500°C together with an increase of alfa iron in comparison to pre-milled samples. The same effect of milling time on the structure of Fe<sub>77</sub>Nd<sub>15</sub>B<sub>8</sub> alloy has been also observed. We have milled samples during 30, 70 and 80 minutes in a high energy planetary ball mill at 1.600, 2.000 and 2.400 rpm. The TMA measurements indicated that the 14:2:1 compound disappeared and was replaced by others ordered phases, with T<sub>c</sub> values of 215°C and 515°C. Surprisingly, we observed an increase of susceptibility occurring at 670°C during the cooling part of the susceptibility measurement cycle. This signal occurs only in the cooling part of

the measurement, and it is seen in all measurement cycles. This susceptibility increase must be connected to a high temperature structural phase transition, occurring above 800°C. The EDS and the X-ray analysis revealed, besides pure iron, the existence of only one phase to the samples milled during 30 and 70 minutes and the coexistence of two phases with pure iron for the sample milled during 80 minutes. The study of those milling parameters on the commercial alloy has been studied by microprobe analysis (*Energy Dispersive Spectroscopy and Wavelength Dispersive Spectroscopy*), thermomagnetic analysis (TMA), magnetization curves at different temperatures, X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy and differential thermal analysis (DTA).

*Key Words*

Fe-Nd-B, Mischmetal, permanent magnets, ball milling.

# Sumário

<i>Lista de Figuras</i>	<i>iv</i>
<i>Lista de Tabelas</i>	<i>xii</i>
<i>Nomenclatura</i>	<i>xv</i>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivos	2
<b>2 Revisão da Literatura</b>	<b>4</b>
2.1 As Terras Raras	4
2.1.1 Aplicações	6
2.1.2 Evolução Histórica da Produção de Terras Raras	8
2.1.3 Mercado Mundial de Terras Raras	11
2.1.4 Produção de Terras Raras no Brasil	13
2.2 Ímãs Permanentes: Aspectos Históricos e Tecnológicos	15
2.2.1 Aplicações e Mercado de Ímãs Permanentes	26
2.3 Sistemas Binários Fe-R (R = Terras Raras)	33
2.3.1 O Sistema Fe-Nd	35
2.3.2 O Sistema Fe-Ce	37
2.4 O Sistema Ternário Fe-Nd-B	39
2.4.1 Compostos Fe-R-B (R = Terras Raras)	48
2.5 Ímãs Permanentes com Mischmetal e Didímio	54
2.6 Técnicas de Produção de Ímãs Permanentes	60

2.6.1	Métodos de Preparação das Ligas	62
2.6.1.1	Fusão e Solidificação	62
2.6.1.2	Método “ <i>Melt-Spinning</i> ”	64
2.6.1.3	Processo de Redução-Difusão (RD)	66
2.6.1.4	Mecano-Síntese (“ <i>Mechanical Alloying</i> ”)	68
2.6.1.5	Método de Boronização	69
2.6.2	Processos de Pulverização	70
2.6.2.1	Moagem Mecânica	70
2.6.2.2	Processo de Decrepitação pelo Hidrogênio (HD)	73
2.6.2.3	Processo de Hidrogenação-Decrepitação-Dessorção-Recombinação (HDDR)	75
2.6.3	Processo de Sinterização	77
2.6.4	Ímãs Aglomerados (“ <i>Bonded Magnets</i> ”)	78
<b>3</b>	<b>Materiais, Procedimentos e Técnicas de Análise</b>	<b>80</b>
3.1	Preparação das Amostras	80
3.2	Microscopia Óptica e Microscopia Kerr	86
3.2	Microanálises EDS e WDS	87
3.3	Difração de Raios-X	89
3.4	Análise Termomagnética A/C	89
3.5	Análise Térmica Diferencial (ATD)	95
3.6	Medidas de Magnetização de Saturação	96
3.7	Espectroscopia Mössbauer	96
3.8	Absorção Atômica	97
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>99</b>
4.1	Microestrutura das Ligas Fe-(Nd,MM)-B Fundidas e Tratadas, Trituradas Manualmente	99
4.1.1	Microscopia Óptica e Microscopia Kerr	99

4.1.2	Difratometria de Raios-X e Microanálise EDS	104
4.1.3	Análise Termomagnética	112
4.2	Influência do Tempo de Moagem Sobre a Microestrutura das Ligas do Sistema Fe-(Nd,MM)-B	125
4.3	Decomposição Irreversível da Fase 14-2-1 e Formação de Novas Fases na Liga Fe <sub>77</sub> Nd <sub>15</sub> B <sub>8</sub> Submetida a Moagem de Alta Energia	141
4.3.1	Influência do Tempo de Moagem	141
4.3.1.1	Análise Termomagnética	141
4.3.1.2	Análise de Difração de Raios-X	163
4.3.1.3	Microanálises EDS e WDS	167
4.3.1.4	Análise Térmica Diferencial (ATD)	176
4.3.1.5	Espectroscopia Mössbauer	179
4.3.1.6	Medidas de Magnetização de Saturação	183
4.3.2	Influência da Velocidade de Moagem	185
4.3.2.1	Análise Termomagnética A/C	185
4.3.2.2	Difratometria de Raios-X	186
4.3.2.3	Medidas de Magnetização de Saturação	188
4.4	Contaminação Durante a Moagem (Análise de Absorção Atômica)	190
<b>5 Conclusões</b>		<b>192</b>
<b>6 Sugestões Para Próximos Trabalhos</b>		<b>194</b>
<b>7 Referências Bibliográficas</b>		<b>196</b>
<b>APENDICE A – Propriedades Magnéticas dos Materiais</b>		<b>224</b>

## Lista de Figuras

2.1	Consumo de terras raras em ktons/ano (Falconnet, 1985).	9
2.2	Composição dos minérios de terras raras mais comuns: (A) monazita, (B) bastnazita, (C) tipo iônico I, (D) tipo iônico II (Tourre, 1996).	10
2.3	Mercado das terras raras de acordo com sua aplicação, segundo dados de 1994 (Tourre, 1996).	13
2.4	Valores de $H_c/H_a$ para ímãs de laboratório e comerciais (Llamazares, 1999).	18
2.5	Célula tetragonal do composto $Fe_{14}Nd_2B$ (Herbst, 1993).	20
2.6	Evolução do produto energético nos últimos 100 anos (Herbst, 1993).	22
2.7	Segundo quadrante da curva (BH) para ímãs comerciais. As curvas mais claras correspondem às hipérbolas $(BH) = \text{constante}$ (Llamazares, 1999).	22
2.8	Redução do custo/Mbyte nos últimos 20 anos para os discos rígidos (HDD) e para memórias dinâmicas de armazenamento (DRAM) (Fastenau e Loenen, 1996).	27
2.9	Utilização dos ímãs sinterizados de Fe-Nd-B por aplicação, dentro do Japão (Yutaka, 2.000).	29
2.10	Produção anual dos ímãs permanentes à base de FeNdB, sinterizados e aglomerados e expectativa de crescimento para os próximos 5 anos. (Fastenau e Loenen, 1996).	29
2.11	(a) a porcentagem, com respeito à massa produzida mundialmente, de cada tipo de ímã; (b) porcentagem das vendas em nível mundial para cada tipo de ímã e (c) distribuição das vendas de acordo com as suas aplicações (Llamazares, 1996).	31
2.12	Diagrama de fases calculado do sistema Fe-Nd (Hallemans et al., 1995).	37
2.13	Diagrama de fases para o sistema binário Fe-Ce (Kubaschewski, 1982).	38

2.14	Seção isotérmica parcial a 400°C e 600°C do sistema FeNdB proposto por Chaban et al. (1979), onde (1) $Fe_{14}Nd_2B$ ; (2) $Fe_4NdB_4$ e (3) $FeNd_2B_3$ .	40
2.15	Projeção <i>liquidus</i> do sistema Fe-Nd-B. As regiões de solidificação primária são identificadas pelas fases sublinhadas (Knoch et al, 1994).	41
2.16	Sessão isotérmica parcial da área de solidificação primária da fase $Fe_{14}Nd_2B$ ( $\phi$ ) a diferentes temperaturas (Knoch et al, 1994).	43
2.17	Seção isotérmica do sistema Fe-Nd-B à 25°C, onde $T_1$ é a fase $Fe_{14}Nd_2B$ , $T_2$ é a fase $Fe_4Nd_{1,1}B_4$ e $T_3$ é a fase $Fe_2Nd_5B_6$ (Calculado por Hallemans et al., 1995).	45
2.18	Seção isotérmica do sistema Fe-Nd-B a 700°C, proposto por Cabral (1991).	46
2.19	Seção isotérmica do sistema Fe-Nd-B a 900°C. Círculos vazios: duas fases; triângulos cheios: três fases. (Após Buschow et al, 1985).	47
2.20	Seção isotérmica do sistema Fe-Nd-B a 1000°C (Calculado por Hallemans et al, 1995).	48
2.21	Diagrama esquemático dos processos de separação dos elementos terras raras a partir do minério bruto (Rosental, 1999).	55
2.22	Temperaturas de Curie em função dos elementos terras raras R (Yang et al., 1985).	57
2.23	Rotas de fabricação mais comuns, aplicadas na produção de ímãs permanentes de terras raras com alta anisotropia (Buschow, 1989).	61
2.24	Campos coercivos ( $H_c$ ) e indução remanente (Br) de fitas obtidas pelo processo de “ <i>melt-spinning</i> ”, em função da velocidade de rotação da roda refrigerada (Manaf et al., 1991).	65
2.25	Etapas no processo de R/D usados para produzir ligas de Fe-Nd-B (Burzo, 1998).	66
2.26	Variação do campo coercivo $H_c$ para as ligas Nd-Dy-Fe-Co-B e Nd-Dy-Fe-Co-B-Nb em função da quantidade de oxigênio (Kim e Camp, 1995).	71
2.27	Curvas TPA para as amostras $Fe_{76}Nd_{16}B_8H_y$ e $Fe_{82,3}Nd_{11,8}B_{5,9}H_y$ aquecidas sob atmosfera de 100 kPa bar de $H_2$ a 5°C/min ( $T_s$ = temperatura inicial e $T_f$ = temperatura final) (Gutfleisch e Harris, 1995).	76
3.1	Fluxograma de procedimentos e análises realizadas somente para as amostras com MM.	82
3.2	Fluxograma de procedimentos e análises realizadas somente para a liga de composição comercial.	83
3.3	Representação esquemática do analisador termomagnético (De Moraes, 1999).	92

3.4	Esquema do porta-amostras do equipamento de TMA (De Moraes, 1999).	93
4.1	Micrografia das ligas como fundidas: (i) $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$ ; (ii) $Fe_{75}Nd_9MM_9B_7$ ; (iii) $Fe_{74}Nd_9MM_9B_8$ e (iv) $Fe_{77}Nd_{7,5}MM_{7,5}B_8$ , onde: 'A' é a matriz $Fe_{14}RR_2B$ ; 'B' é a fase rica em terras raras; 'C' é a fase $Fe_4RR_{1,1}B_4$ e 'D' é a fase de Laves $Fe_2RR$ .	100
4.2	Micrografia das ligas homogeneizadas: (i) $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$ ; (ii) $Fe_{75}Nd_9MM_9B_7$ ; (iii) $Fe_{74}Nd_9MM_9B_8$ e (iv) $Fe_{77}Nd_{7,5}MM_{7,5}B_8$ , onde: 'A' é a matriz $Fe_{14}RR_2B$ ; 'B' é a fase rica em terras raras e 'C' é a fase $Fe_4RR_{1,1}B_4$ .	101
4.3	Micrografia das ligas como fundidas: (i) $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$ ; (ii) $Fe_{75}Nd_9MM_9B_7$ ; (iii) $Fe_{74}Nd_9MM_9B_8$ e (iv) $Fe_{77}Nd_{7,5}MM_{7,5}B_8$ . Os domínios podem ser vistos na matriz, causando um “efeito de zebra” (seta).	102
4.4	Microscopia Kerr das ligas homogeneizadas : (i) $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$ ; (ii) $Fe_{75}Nd_9MM_9B_7$ ; (iii) $Fe_{74}Nd_9MM_9B_8$ e (iv) $Fe_{77}Nd_{7,5}MM_{7,5}B_8$ . Os domínios podem ser vistos na matriz, causando um “efeito de zebra” (seta).	103
4.5	Padrão de difração para a liga $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$ como fundida.	105
4.6	Detalhe da região de reflexão do composto $Fe_2RR$ para o padrão de difração da liga $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$ como fundida.	106
4.7	Padrão de difração para a liga $Fe_{75}Nd_9MM_9B_7$ como fundida.	107
4.8	Padrão de difração para a liga $Fe_{74}Nd_9MM_9B_8$ como fundida	107
4.9	Padrão de difração para a liga $Fe_{77}Nd_{7,5}MM_{7,5}B_8$ como fundida.	108
4.10	Padrão de difração para a liga $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$ homogeneizada.	110
4.11	Padrão de difração para a liga $Fe_{75}Nd_9MM_9B_7$ homogeneizada.	111
4.12	Padrão de difração para a liga $Fe_{74}Nd_9MM_9B_8$ homogeneizada.	111
4.13	Padrão de difração para a liga $Fe_{77}Nd_{7,5}MM_{7,5}B_8$ homogeneizada.	112
4.14	Curvas de TMA para a liga $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$ como fundida: primeiro ciclo.	115
4.15	Curvas de TMA para a liga $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$ como fundida: segundo ciclo.	115
4.16	Curvas de TMA para a liga $Fe_{75}Nd_9MM_9B_7$ como fundida: primeiro ciclo.	116
4.17	Curvas de TMA para a liga $Fe_{75}Nd_9MM_9B_7$ como fundida: segundo ciclo.	116
4.18	Curvas de TMA para a liga $Fe_{74}Nd_9MM_9B_8$ como fundida: primeiro ciclo	117

4.19	Curvas de TMA para a liga Fe <sub>74</sub> Nd <sub>9</sub> MM <sub>9</sub> B <sub>8</sub> como fundida: segundo ciclo	117
4.20	Curvas de TMA para a liga Fe <sub>77</sub> Nd <sub>7,5</sub> MM <sub>7,5</sub> B <sub>8</sub> como fundida: primeiro ciclo.	118
4.21	Curvas de TMA para a liga Fe <sub>77</sub> Nd <sub>7,5</sub> MM <sub>7,5</sub> B <sub>8</sub> como fundida: segundo ciclo.	118
4.22	Curvas de TMA para a liga Fe <sub>74</sub> Nd <sub>10</sub> MM <sub>10</sub> B <sub>6</sub> homogeneizada: primeiro ciclo.	120
4.23	Curvas de TMA para a liga Fe <sub>74</sub> Nd <sub>10</sub> MM <sub>10</sub> B <sub>6</sub> homogeneizada: segundo ciclo.	120
4.24	Curvas de TMA para a liga Fe <sub>75</sub> Nd <sub>9</sub> MM <sub>9</sub> B <sub>7</sub> homogeneizada: primeiro ciclo.	121
4.25	Curvas de TMA para a liga Fe <sub>75</sub> Nd <sub>9</sub> MM <sub>9</sub> B <sub>7</sub> homogeneizada: segundo ciclo.	121
4.26	Curvas de TMA para a liga Fe <sub>74</sub> Nd <sub>9</sub> MM <sub>9</sub> B <sub>8</sub> homogeneizada: primeiro ciclo.	122
4.27	Curvas de TMA para a liga Fe <sub>74</sub> Nd <sub>9</sub> MM <sub>9</sub> B <sub>8</sub> homogeneizada: segundo ciclo.	122
4.28	Curvas de TMA para a liga Fe <sub>77</sub> Nd <sub>7,5</sub> MM <sub>7,5</sub> B <sub>8</sub> homogeneizada: primeiro ciclo.	123
4.29	Curvas de TMA para a liga Fe <sub>77</sub> Nd <sub>7,5</sub> MM <sub>7,5</sub> B <sub>8</sub> homogeneizada: segundo ciclo.	123
4.30	Curvas de TMA em vários ciclos de medidas para a liga Fe <sub>74</sub> Nd <sub>10</sub> MM <sub>10</sub> B <sub>6</sub> como fundida, triturada manualmente.	127
4.31	Curvas de TMA para a liga Fe <sub>74</sub> Nd <sub>10</sub> MM <sub>10</sub> B <sub>6</sub> moída por 30 minutos a 2.400 rpm: primeiro ciclo.	129
4.32	Curvas de TMA para a liga Fe <sub>74</sub> Nd <sub>10</sub> MM <sub>10</sub> B <sub>6</sub> moída por 30 minutos a 2.400 rpm: segundo ciclo.	129
4.33	Curvas de TMA para a liga Fe <sub>75</sub> Nd <sub>9</sub> MM <sub>9</sub> B <sub>7</sub> moída por 30 minutos a 2.400 rpm: primeiro ciclo.	130
4.34	Curvas de TMA para a liga Fe <sub>75</sub> Nd <sub>9</sub> MM <sub>9</sub> B <sub>7</sub> moída por 30 minutos a 2.400 rpm: segundo ciclo.	130
4.35	Curvas de TMA para a liga Fe <sub>74</sub> Nd <sub>9</sub> MM <sub>9</sub> B <sub>8</sub> moída por 30 minutos a 2.400 rpm: primeiro ciclo.	131
4.36	Curvas de TMA para a liga Fe <sub>74</sub> Nd <sub>9</sub> MM <sub>9</sub> B <sub>8</sub> moída por 30 minutos a 2.400 rpm: segundo ciclo.	131
4.37	Curvas de TMA para a liga Fe <sub>77</sub> Nd <sub>7,5</sub> MM <sub>7,5</sub> B <sub>8</sub> moída por 30 minutos a 2.400 rpm: primeiro ciclo.	132

4.38	Curvas de TMA para a liga $Fe_{77}Nd_{7,5}MM_{7,5}B_8$ moída por 30 minutos a 2.400 rpm: segundo ciclo.	132
4.39	Curvas de TMA para a liga $Fe_{74}Nd_9MM_9B_8$ moída por 30 minutos a 2.400 rpm: terceiro ciclo.	133
4.40	Curvas de TMA para a liga $Fe_{74}Nd_9MM_9B_8$ moída por 30 minutos a 2.400 rpm: quarto ciclo.	134
4.41	Curvas de TMA para a liga $Fe_{74}Nd_9MM_9B_8$ moída por 30 minutos a 2.400 rpm: quinto ciclo.	134
4.42	Padrão de difração para a liga $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$ moída por 30 minutos a 2.400 rpm e tratada.	136
4.43	Padrão de difração para a liga $Fe_{75}Nd_9MM_9B_7$ moída por 30 minutos a 2.400 rpm e tratada.	136
4.44	Padrão de difração para a liga $Fe_{74}Nd_9MM_9B_8$ moída por 30 minutos a 2.400 rpm e tratada..	137
4.45	Padrão de difração para a liga $Fe_{77}Nd_{7,5}MM_{7,5}B_8$ moída por 30 minutos a 2.400 rpm e tratada.	137
4.46	Curvas de TMA para a liga $Fe_{74}Nd_9MM_9B_8$ moída por 80 minutos a 2.400 rpm: primeiro ciclo.	139
4.47	Curvas de TMA para a liga $Fe_{74}Nd_9MM_9B_8$ moída por 80 minutos a 2.400 rpm: segundo ciclo.	139
4.48	Curvas de TMA para a liga $Fe_{77}Nd_{7,5}MM_{7,5}B_8$ moída por 80 minutos a 2.400 rpm: primeiro ciclo.	140
4.49	Curvas de TMA para a liga $Fe_{77}Nd_{7,5}MM_{7,5}B_8$ moída por 80 minutos a 2.400 rpm: segundo ciclo.	140
4.50	Curvas de TMA para a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ , manualmente triturada: primeiro ciclo.	143
4.51	Curvas de TMA para a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ , manualmente triturada: segundo ciclo.	143
4.52	Curva de ATD para a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ como fundida, aquecida até 600°C a uma razão de 5°C por minutom, sob atmosfera de hidrogênio.	144
4.53	Curvas de TMA para a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ fundida e triturada à mão, após permanência sob atmosfera de hidrogênio a 190°C por 1 minuto.	144
4.54	Curvas de TMA para a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ fundida e triturada à mão, após permanência sob atmosfera de hidrogênio a 190°C por 5 minutos.	145
4.55	Curvas de TMA para a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ fundida e triturada à mão, após permanência sob atmosfera de hidrogênio a 190°C por 8 minutos.	145

4.56	Curvas de TMA para a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ fundida e triturada à mão, após permanência sob atmosfera de hidrogênio a 190°C por 15 minutos.	146
4.57	Curvas de TMA para a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ fundida e triturada à mão, após permanência sob atmosfera de hidrogênio a 190°C por 30 minutos.	146
4.58	Curvas de TMA para a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ moída por 30 minutos a 2.400 rpm: primeiro ciclo.	148
4.59	Curvas de TMA a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ moída por 30 minutos a 2.400 rpm: segundo ciclo.	148
4.60	Curvas de TMA para a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ moída por 70 minutos a 2.400 rpm: primeiro ciclo.	150
4.61	Curvas de TMA a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ moída por 70 minutos a 2.400 rpm: segundo ciclo.	150
4.62	Curvas de TMA para a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ moída por 80 minutos a 2.400 rpm: primeiro ciclo.	151
4.63	Curvas de TMA a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ moída por 80 minutos a 2.400 rpm: segundo ciclo.	151
4.64	Curvas de TMA para a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ moída por 70 minutos a 2.400 rpm: terceiro ciclo.	152
4.65	Curvas de TMA para a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ moída por 70 minutos a 2.400 rpm: quinto ciclo.	153
4.66	Curvas de TMA para a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ moída por 70 minutos a 2.400 rpm, após permanência de 60 minutos a 830°C.	154
4.67	Curvas de TMA para a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ moída por 70 minutos a 2.400 rpm, após permanência de 120 minutos a 830°C.	154
4.68	Curvas de TMA para a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ moída por 70 minutos a 2.400 rpm, após permanência de 180 minutos a 830°C.	155
4.69	Curvas de TMA para a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ moída por 70 minutos a 2.400 rpm, após permanência de 240 minutos a 830°C.	155
4.70	Curvas de TMA para a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ moída por 70 minutos a 2.400 rpm e tratada, com segundo ciclo de medidas iniciado a 555°C.	157
4.71	Curvas de TMA para a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ moída por 70 minutos a 2.400 rpm e tratada, com segundo ciclo de medidas iniciado a 605°C.	157
4.72	Curvas de TMA para a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ moída por 70 minutos a 2.400 rpm e tratada, com segundo ciclo de medidas iniciado a 655°C.	158
4.73	Curvas de TMA para a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ moída por 70 minutos a 2.400 rpm e tratada, com segundo ciclo de medidas iniciado a 710°C.	158

4.74	Curvas de TMA para a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ moída por 70 minutos a 2.400 rpm e tratada, aquecida até 780°C.	160
4.75	Curvas de TMA para a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ moída por 70 minutos a 2.400 rpm e tratada, aquecida até 800°C.	161
4.76	Curvas de TMA para a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ moída por 70 minutos a 2.400 rpm e tratada, aquecida até 835°C.	161
4.77	Padrão de difração para a amostra da liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ , tratada moída por 30 minutos a 2.400 rpm, tratada.	163
4.78	Padrão de difração para a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ fundida e moída por 70 minutos a 2.400 rpm.	165
4.79	Padrão de difração para a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ , moída por 70 minutos a 2.400 rpm, tratada.	166
4.80	Padrão de difração para a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ fundida e moída por 80 minutos a 2.400 rpm.	166
4.81	Padrão de difração para a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ , moída por 80 minutos a 2.400 rpm, tratada.	167
4.82	Micrografia de elétrons secundários para a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ , moída por 30 minutos a 2.400 rpm, tratada.	169
4.83	Espectros EDS obtidos para pontos das regiões A e B.	169
4.84	Micrografia de elétrons secundários para a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ , moída por 70 minutos a 2.400 rpm, tratada.	170
4.85	Espectros EDS obtidos para pontos das regiões A e B.	170
4.86	Micrografia de elétrons secundários para a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ , moída por 80 minutos a 2.400 rpm, tratada.	171
4.87	Espectros EDS obtidos para pontos das regiões A e B.	171
4.88	Espectro EDS obtido para pontos da região C.	172
4.89	Mapeamento eletrônico por contagem de fótons espalhados para a amostra da liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ moída por 30 minutos a 2.400 rpm.	174
4.90	Curvas de análise ATD para a liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ moída por 30 minutos a 2.400 rpm, onde (a) primeiro ciclo de medidas para a liga amorfa; (b) segundo ciclo de medidas e (c) curva de TMA para a liga tratada a 850°C por 90 minutos.	176

- 4.91 Curvas de análise ATD para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ , moída por 70 minutos a 2.400 rpm, onde (a) primeiro ciclo de medidas para a liga amorfa; (b) quarto ciclo de medidas e (c) curva de TMA para a liga tratada a 850°C por 90 minutos. 177
- 4.92 Curvas de análise DTA para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ , moída por 80 minutos a 2.400 rpm, onde (a) primeiro ciclo de medidas para a liga amorfa; (b) quarto ciclo de medidas e (c) curva de TMA para a liga tratada a 850°C por 90 minutos. 177
- 4.93 Espectros Mössbauer para as amostras tratadas da liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ , antes e após moagem por 30, 70 e 80 minutos a 2.400 rpm. 181
- 4.94 Espectro Mössbauer para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ , moída por 80 minutos a 2.400 rpm: (a) como obtido e (b) o mesmo espectro, subtraído 50% Fe- $\alpha$ . 183
- 4.95 Curvas de magnetização obtidas para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ , moída por 70 minutos a 2.400 rpm, tratada. 184
- 4.96 Curvas de TMA para amostras da liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  moídas por 30 minutos nas diferentes velocidades de moagem, tratadas. 186
- 4.97 Padrão de difração para amostras da liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  moídas por 30 minutos nas diferentes velocidades de moagem, tratadas. 187
- 4.98 Curvas de magnetização, obtidas a -296°C para amostras da liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  moídas por 30 minutos nas diferentes velocidades de moagem, tratadas. 188
- 4.99 Curvas de magnetização, obtidas a -173°C para amostras da liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ , moída por 30 minutos nas diferentes velocidades de moagem, tratadas. 189
- 4.100 Curvas de magnetização, obtidas a 25°C para amostras da liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ , moídas por 30 minutos nas diferentes velocidades de moagem, tratadas. 189

## Lista de Tabelas

2.1	Distribuição das reservas de matérias-primas de terras raras ao redor do mundo (Tourre, 1996).	5
2.2	Relação das Terras raras, seus símbolos e respectivos números atômicos, incluindo o ítrio.	5
2.3	Relação de aplicações e as respectivas terras raras utilizadas (Falconnet, 1985).	8
2.4	Relação dos produtos obtidos a partir da linha de produção da Unidade de Demonstração da INB (Blatt, 1996).	14
2.5	Produção mensal estimada, em óxidos de cada composto/concentrado obtido, representando 2/3 da capacidade total de produção ( Blatt, 1996).	15
2.6	Propriedades magnéticas típicas à temperatura ambiente para os ímãs permanentes utilizados comercialmente. As propriedades exibidas para cada material estão definidas no anexo I (Llamazares, 1999).	21
2.7	Coefficientes da variação da magnetização e coercividade com a temperatura e valores de temperatura limite de operação para os ímãs permanentes comerciais (Llamazares, 1999).	23
2.8	Comparação das principais propriedades dos cinco mais importantes grupos de materiais para ímãs permanentes. O melhor material em relação a um determinado dado, aparece sempre no topo da coluna correspondente (McCurrie, 1994).	24
2.9	Comparação entre as propriedades magnéticas intrínsecas da fase $Fe_{14}Nd_2B$ e as fases de interesse para o desenvolvimento de ímãs permanentes descobertas após esse último (Llamazares, 1999).	26
2.10	Aplicações dos ímãs permanentes (Abraham, 1995).	27
2.11	Mercado americano para os ímãs permanentes, em milhões de dólares (Abraham, 1995).	30

2.12	Comparação entre os valores da razão preço/(BH) <sub>max</sub> para os diversos materiais magnéticos disponíveis no mercado atualmente (Abraham, 1995).	32
2.13	Compostos do tipo Fe-R e suas respectivas estruturas cristalinas e simetria (Adaptado de Kubaschewski, 1982).	34
2.14	Composição média do Mischmetal utilizado nesse trabalho (dados fornecidos pela Metalúrgica Fluminense).	35
2.15	Reações no sistema ternário Fe-Nd-B e as correspondentes temperaturas (°C) (Burzo, 1998).	42
2.16	Propriedades magnéticas e cristalográficas de compostos do tipo Fe <sub>14</sub> R <sub>2</sub> B, onde: a, c são parâmetros de rede; ρ <sub>x</sub> é a densidade da célula unitária, através do raio-x; σ é a densidade de magnetização da amostra medida à temperatura ambiente e M é a magnetização de indução à temperatura ambiente, calculada através dos parâmetros ρ <sub>x</sub> e σ (Sinnema et al., 1989).	50
2.17	Propriedades magnéticas da liga comercial, comparadas com a de ligas com adição de Co e Co+Al (adaptado de Mizoguchi et al., 1982).	52
2.18	Propriedades magnéticas das ligas “melt-spinning” e tratadas termicamente entre 600 e 700°C (Gong e Hadjipanayis, 1988).	56
2.19	Propriedades magnéticas para os compostos Fe <sub>14</sub> R <sub>2</sub> B e R <sub>2</sub> Fe <sub>12-x</sub> T <sub>x</sub> Co <sub>2</sub> B (T = Al e Mo; R = MMS, DD ou Nd) (todos os valores tomados a 22°C) (Jurczyk, 1988).	59
3.1	Composição das ligas produzidas para estudo, expressa em porcentagem atômica e em suas respectivas fórmulas molares.	81
4.1	Resultado da análise de microsonda eletrônica - EDS para a fase “D” da liga Fe <sub>74</sub> Nd <sub>10</sub> MM <sub>10</sub> B <sub>6,8</sub> , como fundida (figura 4.1(i)).	109
4.2	Resultado da análise de microsonda eletrônica - EDS para a liga Fe <sub>77</sub> Nd <sub>7,5</sub> MM <sub>7,5</sub> B como fundida (figura 4.1(iv)).	109
4.3	Valores das temperaturas de Curie do composto 14-2-1 para as ligas com mischmetal como fundidas e homogeneizadas.	124
4.4	Valores das Tc's da fase φ <sub>2</sub> , obtidos a partir do segundo ciclo de medidas para as ligas com mischmetal moídas a 2.400 rpm por 30 minutos.	135
4.5	Resultados das medidas MEV/WDS para as amostras da liga Fe <sub>77</sub> Nd <sub>15</sub> B <sub>8</sub> moídas por 30, 70 e 80 minutos a 2.400 rpm e tratadas (valores expressos em % atômica).	175

4.6 Resultado das análises de absorção atômica para as amostras da liga comercial moídas a 2.400 rpm. 190

## Nomenclatura

*Obs: Uma breve explicação sobre as propriedades magnéticas mencionadas abaixo é mostrada no apêndice A (p. 224).*

### Lista de Abreviaturas

AlNi = Ligas de alumínio e níquel

Alnico = Ligas de alumínio, níquel e cobalto

A/C = Corrente alternada

ATD = Análise térmica diferencial

DD = Didímio

DF = Departamento de Física

DRAM = Memórias dinâmicas de armazenamento de dados para computadores.

EDS = *Energy Dispersive Spectroscopy*

HD = *Hydrogen Decrepitation*

HDD = *Hard Disk Drive*

HDDR = *Hydrogenation-Disproportionation-Desorption-Recombination*

IG = Instituto de Geologia

INB = Indústrias Nucleares Brasileiras Lista de Símbolos

Liq. = Fase líquida

Me = Metalóides

MM = Mischmetal

MMS = Mischmetal sintético

MRI = Magnetic Resonance Imaging  
MT = Metal de transição  
R = Terras raras  
R/D = Processo de redução-difusão  
RL = Terras raras leves (Lantanídeos até número atômico 64)  
RR = MM + Nd  
SQUID = Superconducting Quantum Interface Device  
TMA = Análise termomagnética  
UFMG = Universidade Federal de Minas Gerais  
VCM = *Voice Coil Motors*  
WDS = *Wavelength Dispersive Spectroscopy*

### **Lista de Símbolos**

B = Indução magnética  
(BH)<sub>max</sub> = Produto energético máximo  
B<sub>r</sub> = Indução magnética remanente  
dc = Diâmetro crítico de uma partícula  
H = Intensidade de campo magnético  
B<sub>H<sub>c</sub></sub> = Coercividade da indução magnética  
H<sub>a</sub> = Campo de anisotropia  
H<sub>c</sub> = Coercividade intrínseca do material  
H<sub>c</sub><sup>exp</sup> = Coercividade medida experimentalmente  
K<sub>1</sub> = Constante de anisotropia de segunda ordem  
M = Intensidade de magnetização  
M<sub>s</sub> = Magnetização de saturação  
T<sub>c</sub> = Temperatura de Curie  
μ<sub>0</sub> = Permeabilidade do vácuo  
v<sub>c</sub> = Velocidade da roda giratória do equipamento de “*melt-spinning*”

$\phi$  = Fase  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$

$\eta$  = Fase  $\text{Fe}_4\text{Nd}_{1+x}\text{B}_4$ ,  $x \approx 0,1176$

$\psi$  = Fase  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$

$\rho$  = Fase  $\text{Fe}_2\text{Nd}_5\text{B}_6$

$\phi_1$  = Fase metaestável formada em ligas trituradas manualmente;  $T_c = 445^\circ\text{C}$  (RR) e  $435^\circ\text{C}$  (Nd)

$\phi_2$  = Fase formada após moagem por 30 min a 2.400 rpm;  $T_c = 500^\circ\text{C}$  (RR) e  $515^\circ\text{C}$  (Nd)

$\phi_3$  = Fase formada após moagem por 70 minutos a 2.400 rpm;  $T_c = 200^\circ\text{C}$  (RR) e  $215^\circ\text{C}$  (Nd)

$\phi_4$  = Fase metaestável formada após moagem por 70 minutos a 2.400 rpm;  $T_c = 670^\circ\text{C}$  (ambas)

# Capítulo 1

## Introdução

Sabe-se que os ímãs à base de  $Fe_{14}Nd_2B$ , anunciados por Sagawa (1984a) e Croat (1984), são de grande importância do ponto de vista comercial, sendo que os principais desafios tecnológicos para a sua produção estão dominados. No entanto, dois aspectos são ainda de relevante interesse. O primeiro aspecto corresponde ao fato de que ele usa neodímio puro ou em combinação com outras terras raras, também puras, que são adicionadas para melhorias de características específicas. Uma alternativa de caráter econômico que se pode estudar para estes materiais, corresponde à substituição das terras raras puras por mischmetal, que é muito mais barato. A monazita, minério a partir do qual esses elementos, assim como o MM, podem ser obtidos, está disponível em grande quantidade no país, com uma reserva divulgada de mais de 2,5 milhões de toneladas (CPRM – Serviço Geológico do Brasil). No caso da fase 14:2:1 já foram tentadas substituições parciais do Nd por MM que apresentaram resultados animadores (Patel, 1991; Gong e Hadjipanyis, 1988; Yang et al., 1985; Boltich et al., 1985; Yamasaki et al., 1986; Okada et al., 1985; Jurczyk, 1988; Alves et al., 1998). Alves (1996) estudou a substituição de Nd por MM em ligas fundidas na fase 14:2:1 (no Departamento de Engenharia Química da UFRN, em colaboração com o Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas, na UNICAMP), utilizando-se MM brasileiro, tendo-se obtido que a substituição é plausível até 50%. Para essa concentração obtém-se uma microestrutura bifásica constituída do composto  $Fe_{14}(Nd,MM)_2B$  coexistindo com uma fase minoritária rica em terras raras, analogamente ao que acontece com as ligas à base de Nd. Até esse nível de substituição conseguiu-se um valor de 285°C para a Tc com composto 14-2-1, o que é muito razoável, visto que para liga comercial esse valor é de 315°C, ainda preservando a aniso-

tropia da fase, manifestada pela preservação dos domínios magnéticos observados pela técnica de microscopia Kerr.

O segundo aspecto corresponde ao fato de que, devido às formidáveis propriedades magnéticas apresentadas pela fase tetragonal de composição  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ , uma grande variedade de aplicações para esses ímãs foi vislumbrada, especialmente para aquelas onde são necessários ímãs de tamanho miniaturizado, mas com altos valores de coercividade e produto-energético. No entanto, comparados com os ímãs a base de Sm-Co ( $T_c = 720^\circ\text{C}$ ), os ímãs de Fe-Nd-B apresentam um valor para a temperatura de Curie muito baixo ( $T_c = 315^\circ\text{C}$ ), podendo ser usado sem perdas de suas propriedades magnéticas intrínsecas até, no máximo,  $150^\circ\text{C}$ , o que limita a utilização desses ímãs, especialmente para uso em dispositivos eletromecânicos. Tentando solucionar esse problema, uma série de alternativas têm sido estudadas, como a substituição parcial de seus elementos de liga, com a adição de outros metais ou terras raras (Pedziwiatr et al., 1987; Ma e Narasimhan, 1986; Leonowicz e Kaszuawara, 1996; Abache e Oesterreicher, 1985; Sagawa et al., 1990). Apesar de se conseguir melhoras em relação aos valores das  $T_c$ 's observadas para esses materiais, isso é conseguido às custas do comprometimento de uma ou mais de suas demais propriedades magnéticas. Em alguns trabalhos, também é verificada a utilização de técnicas diversas de produção dessas ligas, no sentido de se conseguir melhorar o seu desempenho magnético, mas em nenhum desses trabalhos relata-se a formação de fases estáveis, com  $T_c$ 's superiores ao do composto 14-2-1, em função da energia fornecida ao sistema durante o processo de moagem de seus pós.

## 1.1- Objetivos

Este trabalho dedica-se ao estudo da formação de fases estáveis e metaestáveis na produção de pós de ligas do tipo Fe(Nd,MM)B, com 50% de Nd substituído por MM nacional, e de ligas puras (sem MM), de composição comercial ( $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$  (% atômica)), quando submetidas à moagem de alta energia, ou seja, com uma relação massa de bolas:massa de amostra igual a 850:1, muito maior que a citada na literatura (em torno de 30:1). O estudo da utilização do MM no lugar do Nd na produção desse tipo de material é basicamente de caráter econômico, uma vez

que o MM nacional custa em torno de 1% do Nd metálico importado, não deixando de serem importantes os resultados aqui apresentados, para um futuro estudo da viabilidade tecnológica desse tipo de material para a fabricação de ímãs permanentes de alto desempenho. Dessa forma, pretende-se verificar as semelhanças microestruturais entre essas ligas após terem sido submetidas às mesmas condições de preparação, observando-se a formação e estabilidade de novas fases ferromagnéticas, especialmente de fases com Tc's superiores às do composto 14-2-1.

## **Capítulo 2**

### **Revisão da Literatura**

#### **2.1 – As Terras Raras**

Apesar da designação, as terras raras não são exatamente “raras”, havendo grandes reservas dos respectivos minérios de extração ao redor do mundo. Conforme se pode ver na tabela 2.1, as maiores reservas mundiais de matéria-prima de terras raras pertencem à China. Elas constituem o grupo de 15 elementos da série dos lantanídeos, cujos números atômicos variam de 57 a 71. O ítrio, apesar de não se tratar de um metal terra rara, é normalmente utilizado como substituto das terras raras em estudos de ligas magnéticas, uma vez que, não tendo influência sobre suas propriedades magnéticas, permite a preparação de materiais para se medir a contribuição dos outros elementos de liga sobre as características finais do ímã (tabela 2.2). Por causa disso, nesse trabalho colocaremos o ítrio sempre ao lado dos outros elementos terras raras, como se pertencesse àquela família.

Tabela 2.1: Distribuição das reservas de matérias-primas de terras raras ao redor do mundo (Tourre, 1996).

<i>País</i>	<i>Reserva Mundial (%)</i>
<b>China</b>	<b>43</b>
<b>Rússia</b>	<b>19</b>
<b>E.U.A.</b>	<b>13</b>
<b>Austrália</b>	<b>5</b>
<b>Zaire</b>	<b>1</b>
<b>Canadá</b>	<b>1</b>
<b>Índia</b>	<b>1</b>
<b>Outros</b>	<b>17</b>

Tabela 2.2: Relação das terras raras, seus símbolos e respectivos números atômicos, mais o ítrio.

<i>Elemento</i>	<i>Símbolo</i>	<i>Número Atômico</i>
Ítrio	Y	39
<b>Lantânio</b>	<i>La</i>	57
<b>Cério</b>	<i>Ce</i>	58
<b>Praseodímio</b>	<i>Pr</i>	59
<b>Neodímio</b>	<i>Nd</i>	60
<b>Promécio</b>	<i>Pm</i>	61
<b>Samário</b>	<i>Sm</i>	62
<b>Európio</b>	<i>Eu</i>	63
<b>Gadolínio</b>	<i>Gd</i>	64
<b>Térbio</b>	<i>Tb</i>	65
<b>Disprósio</b>	<i>Dy</i>	66
<b>Hólmio</b>	<i>Ho</i>	67
<b>Érbio</b>	<i>Er</i>	68
<b>Túlio</b>	<i>Tm</i>	69
<b>Itérbio</b>	<i>Yb</i>	70
<b>Lutécio</b>	<i>Lu</i>	71

### 2.1.1 – Aplicações

O uso comercial desses elementos foi estabelecido em 1884, quando a indústria de invólucros de lâmpadas incandescentes produziram invólucros compostos de óxidos de lantânio, ítrio e zircônio. Em 1886, o tório e o óxido de cério foram usados para produzir uma luz mais brilhante nas então recém inventadas lâmpadas incandescentes a gás. No entanto, esses produtos requeriam uma quantidade muito pequena de terras raras (Weeks e Leicester, 1956).

A primeira grande aplicação das terras raras começou em 1903, quando Auer von Welsbach patenteou uma liga composta de 70% de mischmetal e 30% de ferro (Greinacher, 1981). Cinco anos mais tarde, a liga de ferro-mischmetal passou a ser utilizada para a fabricação do sistema de acionamento das lâmpadas incandescentes de gás. Ela continuou sendo utilizada até o ano de 1912, quando as lâmpadas elétricas passaram a ser largamente utilizadas. O uso da liga de Welsbach ainda hoje é utilizada na fabricação de pedras de isqueiro, lanternas de sinalização e em acendedores de gases de solda.

Os metais terras raras na forma relativamente pura foram primeiramente preparados em 1931 (Schneider, 1988), mas somente em meados dos anos 60 passaram a ser utilizadas significativamente.

Suas propriedades metalúrgicas, ópticas, nucleares e magnéticas têm sido de grande interesse para cientistas de uma variedade muito grande de indústrias.

A alta afinidade química dos elementos terras raras pelo oxigênio levou-os a serem utilizados como pedras de isqueiro e na produção de materiais para aplicações em altas temperaturas. Entretanto, sua maior aplicação é na fabricação de catalisadores, em especial nos utilizados pelas indústrias petroquímicas e, mais recentemente, em catalisadores de combustão para o controle de emissão de gases poluentes de veículos automotores (Crocker, 1990).

As propriedades metalúrgicas dos metais terras raras são especialmente importantes na produção de ferros-fundidos nodulares e como agentes dessulfurantes de chapas de aço (tabela 2.3, item METALURGIA). Quando o ítrio é adicionado a outras ligas ferrosas, ocorre o aumento da resistência mecânica e à oxidação, o que fez com que a demanda por esse tipo de material aumentasse, não só pela sua utilização na indústria aeroespacial, mas também pelo seu uso na produção de ligas de Fe-Cr e pela rápida expansão da técnica da metalurgia do pó nas indústrias modernas.

O fato desses elementos possuírem estreitas e bem definidas linhas de absorção e/ou emissão na faixa de frequências visível é de especial interesse. Os óxidos de terras raras constituem uma classe muito especial de materiais que podem ser utilizados no processo de polimento de lentes, enquanto que nos anos 60 foram desenvolvidos fósforos vermelhos a partir do európio e do ítrio, que passaram a ser utilizados em telas de televisores. Outras terras raras são usadas como intensificadores de raios-x (gadolínio), corantes de vidros (neodímio e praseodímio), pigmentos cerâmicos (praseodímio), ativadores em cristais e vidros de laser (neodímio) e em lentes com alto índice de refração (lantânio).

Os programas de energia nuclear dos anos 50 e 60 identificaram o gadolínio e disprósio como úteis no controle de fluxo de nêutrons de elementos utilizados como combustíveis nucleares, enquanto que a alta estabilidade térmica dos hidretos de cério e de ítrio os levaram a serem usados como moderadores de nêutrons.

A tabela 2.3 mostra uma breve relação de aplicações e as respectivas terras raras utilizadas para cada uma.

Tabela 2.3: Relação de aplicações e as respectivas terras raras utilizadas (Falconnet, 1985).

<b><i>Aplicação</i></b>	<b><i>Terra Rara (R)</i></b>
<b>Catalisadores</b>	<b>Ce, La, Nd e misturas de R</b>
<b>Vidros</b>	<b>Ce, Er, Nd, Pr, Y, Gd, La e misturas de R</b>
<b>Cerâmicas</b>	<b>Ce, Pr, Y, La</b>
<b>Metalurgia</b>	<b>Ce, La, Nd, Pr, Y e misturas de R</b>
<b>Ímãs</b>	<b>Sm, Pr, Ce, Nd, Dy, Er, Gd</b>
<b>Eletrônica</b>	<b>Y, Gd, Nd, Tb, Eu, Nd, Dy, Er</b>
<b>Nuclear</b>	<b>Gd, Eu</b>
<b>Capacitores</b>	<b>Nd, La, Sm</b>

### **2.1.2 – Evolução Histórica da Produção de Terras Raras**

A mais antiga fonte comercial do cério foi a monazita. A produção mundial inicialmente vinha de reservas na Suécia e na Noruega, mas os Estados Unidos (1893), Brasil (1895) e Índia (1911) se destacaram em seguida com reservas maiores e mais econômicas desse minério (Parker e Baroch, 1971). No final dos anos 50, a monazita era primariamente fornecida pela África do Sul, mas outras reservas maiores desse minério foram descobertas na Austrália nos anos 60. O mais importante acontecimento que levou à diminuição significativa dos preços dos metais terras raras foi a descoberta de uma gigantesca reserva de bastnazita em Mountain Pass, Califórnia. A descoberta dessa reserva foi significativa porque possibilitou a produção de quantidades comerciais de elementos terras raras, reduzindo preços e encorajando o uso desses metais em um número maior de aplicações.

A partir de 1970, junto com a descoberta dos ímãs de SmCo, o consumo de terras raras passou de 15 kton para 26 kton (1983), tendo ocorrido uma série de flutuações ao longo desse período, como ilustra a figura 2.1.

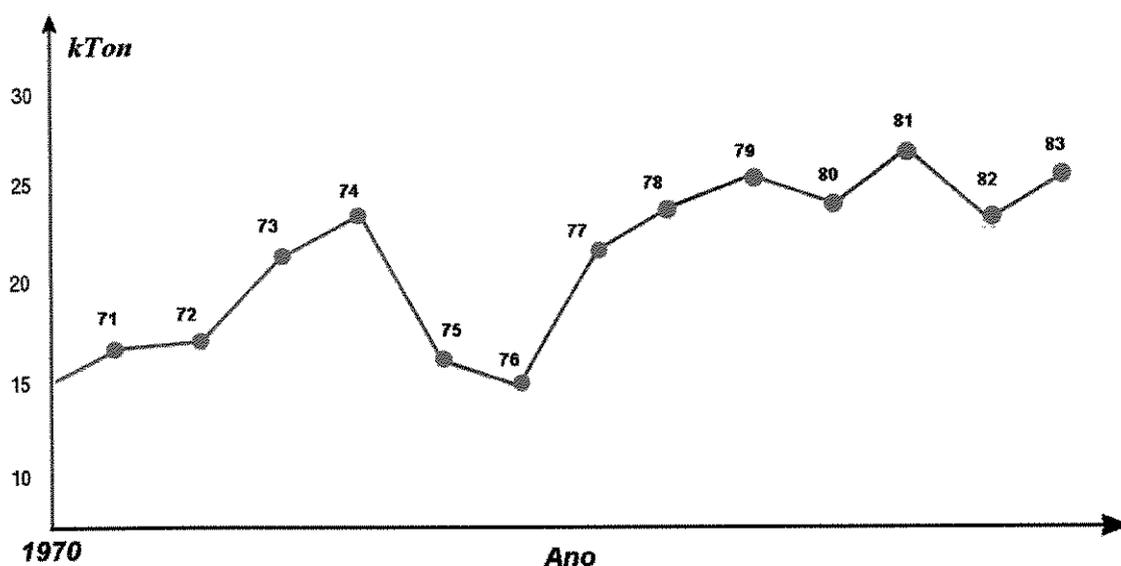


Figura 2.1: Consumo de terras raras em ktons/ano ( Falconnet, 1985) .

Até 1974, a taxa de crescimento era de cerca de 12% ao ano. Nessa época, o consumo de terras raras foi regulado pelo uso desses elementos na indústria metalúrgica. Desde então, as terras raras têm sido parcialmente substituídas pelo cálcio e magnésio, assim como o processo de fabricação de aços se sofisticou, resultando em materiais com baixos teores de enxofre e, conseqüentemente, a redução do uso de terras raras como agentes dessulfurantes.

Até o início dos anos 80 as indústrias de terras raras trabalhavam essencialmente com dois tipos de minérios para a extração desses elementos: a **monazita** e a **bastnazita**. Naquela época, a demanda por compostos de cério era essencialmente por elementos combinados (mischmetal e concentrados de cério), sendo a demanda por cério e neodímio puros muito pequena. Os produtores de terras raras podiam usar apenas esses dois tipos de matérias-primas, ambas caracterizadas por possuírem altos teores de cério e baixas concentrações de ítrio, sendo a ocorrência de cada elemento praticamente constante em cada um dos minérios, podendo variar de acordo com a origem geográfica (Falconnet, 1985). A quantidade de neodímio nesses minérios é de aproximadamente 15%, enquanto que a de samário é em torno de 2%, sendo que a monazita contém mais Nd que a bastnazita. Muitos produtores de terras raras também vendem tório, um metal de uso estratégico para a indústria nu-

clear, estando presente tanto na monazita quanto na bastnazita. A monazita é um sub-produto da mineração de minérios de titânio e zircônio, como rutilo, ilmenita e zircônia. A ocorrência de monazita nesses minérios é menor que 1%. Cerca de 50% da produção mundial de minerais de terras raras é feita a partir da bastnazita, e os dois maiores depósitos estão localizados em Mountain Pass, Califórnia (E.U.A.) e em Baotou, China. A mina americana está operando somente para a produção de terras raras, enquanto que na China a bastnazita é um subproduto da magnetita na mineração de minério de ferro (Cabral, 1991). Na metade da década de 80 um novo tipo de matéria-prima foi introduzido pelos produtores chineses (minérios iônicos). Estes materiais são caracterizados por possuírem baixas quantidades de cério e altos níveis de ítrio (Tourre, 1996). A composição média desses minérios é apresentada na figura 2.2.

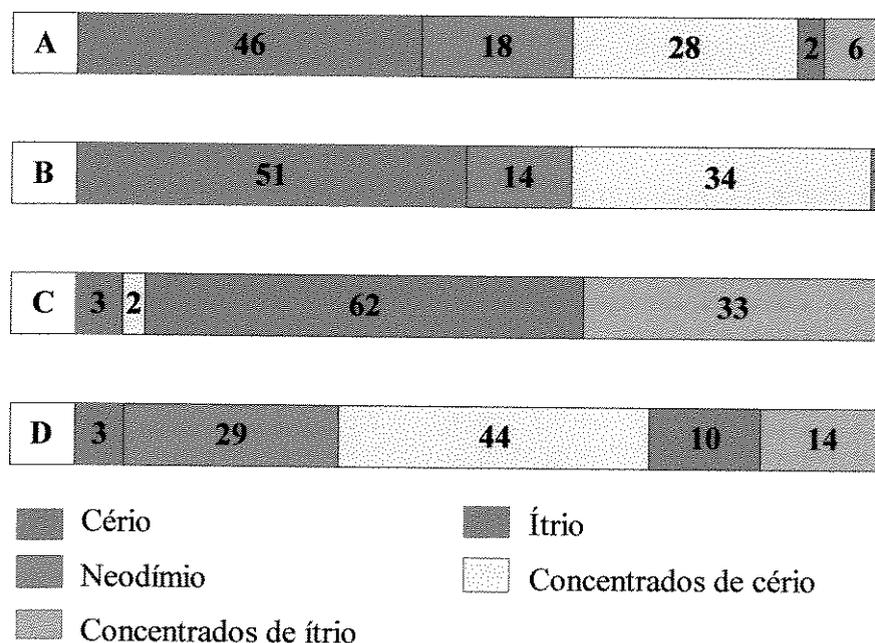


Figura 2.2: Composição dos minérios de terras raras mais comuns: (A) monazita, (B) bastnazita, (C) tipo iônico I, (D) tipo iônico II (Tourre, 1996).

### 2.1.3 – Mercado Mundial das Terras Raras

No final dos anos 80, a super-produção de concentrados de minérios iônicos, combinada com a venda caótica, levou a uma significativa queda de preços, ao ponto de alguns produtores não conseguirem cobrir seus custos de produção. A partir de 1992, todos os produtores de terras raras reestruturaram suas operações. Várias empresas japonesas e ocidentais desativaram suas unidades de separação, enquanto outras se concentraram em alguns segmentos de mercados específicos. À medida que as indústrias se ajustavam à nova situação das matérias-primas, o mercado de aplicação dos compostos de terras raras também mudou drasticamente, direcionando-se de acordo com a demanda de novas aplicações: compostos de cério para o mercado de catalisadores; neodímio para a de capacitores e ímãs permanentes e mischmetal para o mercado de baterias recarregáveis.

Nos últimos anos, o consumo de monazita diminuiu significativamente (devido ao fato de possuir materiais radioativos em sua composição), enquanto que o consumo dos minérios especiais chineses e da bastnazita aumentou bastante. Entre 1988 e 1993 a China produziu a maior quantidade de metais terras raras, seguida pelos Estados Unidos e Índia. Desde 1992 a produção de terras raras pela China tem crescido novamente. Aliás, a China apresenta uma situação diferente em relação a dos demais países, uma vez que possui um mercado interno muito grande, para onde cerca de 75% das vendas de terras raras combinadas se destinam (Tourre, 1996). A maior mudança no mercado, verificada nos últimos anos, é a disponibilidade, atualmente, de uma variedade muito grande de matérias-primas, com diferentes composições. De maneira geral, pode-se considerar que existe matéria-prima suficiente para satisfazer as necessidades do mercado. Entretanto, algumas terras raras podem não cobrir a demanda exigida pelo mercado, como é o caso do neodímio nos últimos 5 anos. Por causa disso, o preço desse metal aumentou nos últimos anos, mas ainda assim, equivale ao preço cobrado em 1989.

O preço dos elementos terras raras diminuiu consideravelmente à medida que a disponibilidade e a tecnologia para extração desses elementos evoluíram. Muitos avanços foram verificados, especialmente na tecnologia de separação e nos métodos metalúrgicos utiliza-

dos para a obtenção desses elementos com alta pureza. Os métodos de separação podem ser classificados em dois grupos: os métodos clássicos e os modernos (Healy e Trombe, 1961). Os métodos clássicos incluem o processo de cristalização fracionada, precipitação seletiva (ou fracionada) e reações térmicas. Os métodos modernos, baseados na troca de íons e extração por solventes (líquido-líquido) são responsáveis pela redução substancial dos custos de separação e, conseqüentemente, dos custos dos metais terras raras (Hedrick, 1997).

Os preços dos elementos terras raras também variam consideravelmente dependendo da pureza e da quantidade negociada. As flutuações de preço verificadas desde os anos 60 até o ano de 1994 foram basicamente afetadas pela oferta e demanda, legislações de controle ambiental e fatores econômicos, especialmente inflação e custos de energia.

A queda de preços durante o período de 1958-1991 foi resultado direto do crescimento da oferta desses metais devido à descoberta do depósito de bastnazita em Mountain Pass. Esse período foi caracterizado pela expansão da comercialização individual de terras raras, incluindo compostos e metais. Um dado significativo, que influenciou também na diminuição do preço desses metais durante os anos 60 foi o bom acolhimento aos silicatos de terras raras, e mais tarde ao mischmetal, que passou a ser utilizado como elemento de liga na produção de aços de alta resistência mecânica (Remacor Metallurgical Additives). O maior crescimento na demanda pelo mischmetal ocorreu logo em seguida, como resultado de seu uso na fabricação dos aços utilizados nas tubulações de petróleo do Alasca.

Depois da recessão nos anos de 1981-1982, quando os preços desses metais dispararam, os preços dos elementos terras raras voltaram a se estabilizar, com a economia voltando a crescer e a inflação diminuindo nos Estados Unidos.

Em 1985, a demanda por terras raras usadas na fabricação de catalisadores de petróleo, seu principal mercado, despencou. O rápido declínio foi resultado das novas legislações ambientais, que reduziram os teores de chumbo permitidos na gasolina, o que forçou as re-

finarias a trocarem seus catalisadores por outros que se adaptassem à nova legislação, com teores muito menores de terras raras em suas composições. Isso levou a uma diminuição da produção na mina americana em torno de 50%, ocasionando mais uma alta de preços daqueles elementos, até que os preços voltaram a se estabilizar em 1986, quando o mercado por produtos com alta-pureza cresceu. A demanda por metais terras raras no período entre 1986-1999 cresceu especialmente para o neodímio, usado em ligas para a fabricação de ímãs de alto desempenho. A demanda também cresceu nos anos 90 para os metais terras raras utilizados em baterias recarregáveis de hidretos de níquel (Hedrick, 1997). O uso do mischmetal nessas ligas diminuiu a procura pelas terras raras puras, mas os preços não foram afetados até então. A figura 2.3 exibe a fatia de mercado tomada por cada tipo de aplicação das terras raras.

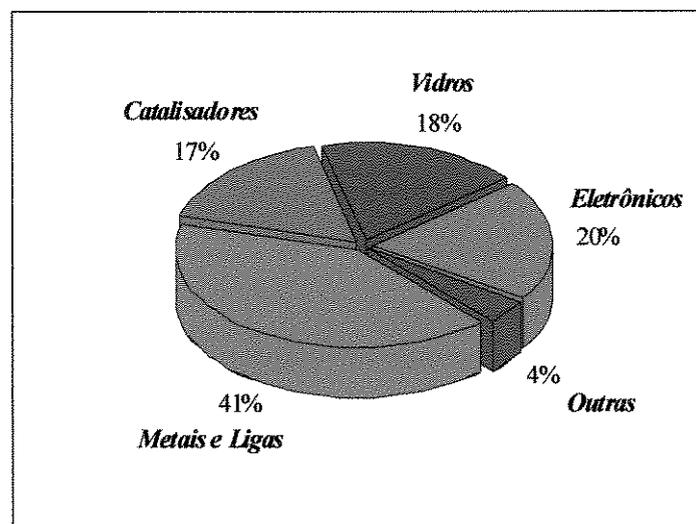


Figura 2.3: Mercado das terras raras de acordo com sua aplicação, segundo dados de 1994 (Tourre, 1996).

#### 2.1.4 – Produção de Terras Raras no Brasil

No Brasil, nos anos 50, quando a monazita era explorada pela indústria privada Orquima, chegou-se a produzir e exportar óxido de európio com pureza de 99,9%. A partir do

final da década de 70, quando a exploração e produção haviam passado para o controle da Nuclemon, foram produzidos compostos de cério com purezas entre 90 e 99%; cloretos com alto teor de lantânio, usado para a fabricação de catalisadores para a indústria petroquímica, além de se ter conseguido produzir alguns quilogramas de neodímio com 99,9% de pureza. A nova planta, completamente fabricada no Brasil, havia produzido e comercializado 12 toneladas por mês de cloretos de terras raras médias e pesadas até 1992, quando foram suspensas as atividades da indústria para a modernização dos seus equipamentos e para a mudança da planta, pelo fato de ter passado a estar localizada muito próxima da cidade de São Paulo. Dessa forma, foi montada uma Unidade de Demonstração no estado do Rio de Janeiro. O tamanho divulgado das reservas de monazita no Brasil é de  $2,15 \times 10^6$  toneladas. Desde 1994 a INB controla a exploração de terras raras, que é feita a partir de areias monazíticas, através de separação gravimétrica, magnética e eletrostática (Blatt, 1996). As tabelas 2.4 e 2.5 revelam resultados obtidos nas linhas de produção da Unidade de Demonstração.

Os planos da INB indicavam que a nova planta deveria entrar em funcionamento até 1997, mas devido aos cortes das verbas federais para o Programa Nuclear Brasileiro, a unidade principal de produção ainda não entrou em atividade.

Tabela 2.4: Relação dos produtos obtidos a partir da linha de produção da Unidade de Demonstração da INB (Blatt, 1996).

<i>Produto</i>	<i>Pureza</i>	<i>Produção de Óxidos (kg)</i>
Óxido de Sm	98 a 99,9%	2000
Óxido de Gd e Eu	95% de Gd	1400
Y e outras R pesadas	60,00%	2500
Óxido de La	80,00%	3200
Óxido de didímio*	95% de didímio	4700

\* 81,3%  $Nd_2O_3$  + 16,6%  $Pr_6O_{11}$  + 2,1%  $Ce_2O_3$

Tabela 2.5: Produção mensal estimada, em óxidos de cada composto/concentrado obtido, representando 2/3 da capacidade total de produção (Blatt, 1996).

<i>Samário</i>	<i>Concentrado de gadolínio e európio</i>	<i>Ítrio e concentrados de terras raras pesadas</i>	<i>Lantânio</i>	<i>Didímio</i>
140 kg	120kg	200 kg	500 kg	390 kg

O óxido de samário, com uma pureza de 99,9%, já estava disponível para comercialização desde 1996. Por volta dessa época, a INB iniciou uma colaboração com o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), em São Paulo, com a finalidade de desenvolver tecnologia para a produção de pó de Sm-Co para a fabricação de ímãs permanentes.

Atualmente há em andamento um projeto denominado Projeto Terras Raras, que tem como objetivo a descoberta de potenciais reservas de monazita em todo o Brasil (CPRM – Serviço Geológico do Brasil, 2000).

## 2.2 – Ímãs Permanentes : Aspectos Históricos e Tecnológicos

Por muito tempo o único material magnético conhecido foi a **magnetita**: uma rocha encontrada na natureza contendo o composto  $Fe_3O_4$ , cujas propriedades magnéticas eram conhecidas dos povos orientais e ocidentais muitos séculos antes do nascimento de Cristo (Livingston, 1990). Com o desenvolvimento dos aços durante o século 18, descobriu-se que alguns tipos de aços possuíam propriedades magnéticas melhores que a magnetita. Os que mostraram melhor desempenho magnético foram os aços alto-carbono, com cerca de 1% de carbono em sua composição. Eles são considerados os primeiros ímãs permanentes artificiais, apesar de não terem sido produzidos com esse propósito (Jakubovics, 1987). De fato, os primeiros ímãs permanentes produzidos com essa finalidade foram os **aços com adição de tungstênio e cromo**, que incrementavam as propriedades magnéticas daqueles aços, especialmente a coercividade. Mais tarde surgiram ligas à

base de **Fe-C-Cr-Co** (Honda e Saito, 1920). A utilização desses materiais praticamente desapareceu, apesar dos aços com cobalto, em particular, terem a vantagem de serem facilmente usináveis, permitindo a produção de ímãs com geometria complexa.

No início dos anos 30, uma nova classe de materiais magnéticos foi desenvolvida. Esses materiais, desenvolvidos por Mishima e Honda, receberam o nome de **alnicos**, devido aos três elementos principais de liga: alumínio, níquel e cobalto, adicionados a pequenas quantidades de outros metais, como o cobre (Jiles, 1991).

As primeiras ligas dessa classe de materiais magnéticos não continham cobalto e eram conhecidos como ligas **alni**. No entanto, geralmente, eles são incluídos na classificação das ligas alnico, devido ao fato de serem metalurgicamente similares.

Um grande número de diferentes tipos de alnicos foi desenvolvido na última metade do século XX. Eles se diferenciavam entre si pela composição; adição de outros elementos de liga; no processo de fabricação utilizado para a sua produção e, conseqüentemente, nas propriedades magnéticas que possuíam. As técnicas mais usadas para a sua fabricação são a fundição e a sinterização. Os alnicos produzidos pelo processo de fundição exibem melhores propriedades magnéticas, mas o processo de sinterização é economicamente mais vantajoso, uma vez que é muito conveniente para a produção de vários ímãs de pequenas dimensões de uma única vez, com acabamento excelente. Em ambos os casos, os alnicos são endurecidos pela precipitação de um ou mais compostos após tratamento térmico adequado. Essa precipitação produz severas deformações no reticulado cristalino, aumentando apreciavelmente a força coerciva do material.

Em 1952, surgem nos laboratórios da Philips na Holanda, os ímãs permanente cerâmicos, baseados em **hexaferrites de bário e estrôncio** ( Rathenau, 1952). A sua principal característica é a elevada coercividade. No entanto, o caráter ferrimagnético destes compostos faz com que a magnetização de saturação seja moderada, o que limita  $B_r$  e portanto  $(BH)_{max}$ . Apesar disso, o seu custo de produção é baixíssimo em relação aos demais materiais comercializados, o que faz com que ainda hoje sejam os ímãs mais produzidos no mundo.

Após o bem sucedido desenvolvimento dos ímãs alnico, observou-se que futuros avanços nessa classe de materiais deveriam se basear na busca de ligas que apresentassem uma alta anisotropia magnetocristalina, o que deveria resultar em maiores valores de coercividade. Para tanto, tornava-se necessário combinar alta saturação magnética com alta anisotropia. Vários fatores levaram à escolha de compostos à base de elementos terras raras como candidatos a preencherem tais requisitos, dos quais pode-se destacar:

1) Esses elementos apresentam ordenação magnética e altos momentos magnéticos a baixas temperaturas;

2) A grande diferença entre os raios atômicos dos elementos terras raras e os metais de transição como o Mn, Fe, Co e Ni, o que acarreta uma tendência à formação de compostos intermetálicos, sendo que muitos desses compostos exibiam ordenação magnética.

Dentre os metais de transição, o Co era considerado o mais promissor, devido ao fato de ligas feitas com esse elemento serem geralmente mais anisotrópicas, enquanto que entre as terras raras, as terras raras leves, especialmente as com número atômico entre 50 (Ce) e 62 (Sm), eram as mais favoráveis a essa aplicação, uma vez que as ligas de RL-Co apresentavam magnetização de saturação maiores que com outros elementos. Após a descoberta por Hoffer e Strnat (1966) de uma anisotropia magnetocristalina excepcional para o composto  $YCo_5$ , intensas pesquisas passaram a ser realizadas objetivando o desenvolvimento de materiais magnéticos baseados em compostos do tipo RL- $Co_5$ . Apesar disso, muitas dessas ligas apresentavam magnetização paralela ao plano basal ao invés de axial, e o número de compostos viáveis foi drasticamente reduzido. Quando se tentou produzir ímãs baseados nos compostos que haviam sido testados, alguns deles apresentaram resultados desapontadores em relação à coercividade obtida, que era muito abaixo dos valores previstos teoricamente. De fato, os policristais reais apresentam um comportamento bem diferente do descrito pelos modelos de Stoner e Wohlfarth (1948), para uma partícula de monodomínio. Sendo assim, os ímãs produzidos comercialmente até hoje só atingem valores de coercividade ( $H_c$ ) entre 15-25 % dos valores teóricos ( $H_a$ ), conforme ilustrado na figura 2.4.

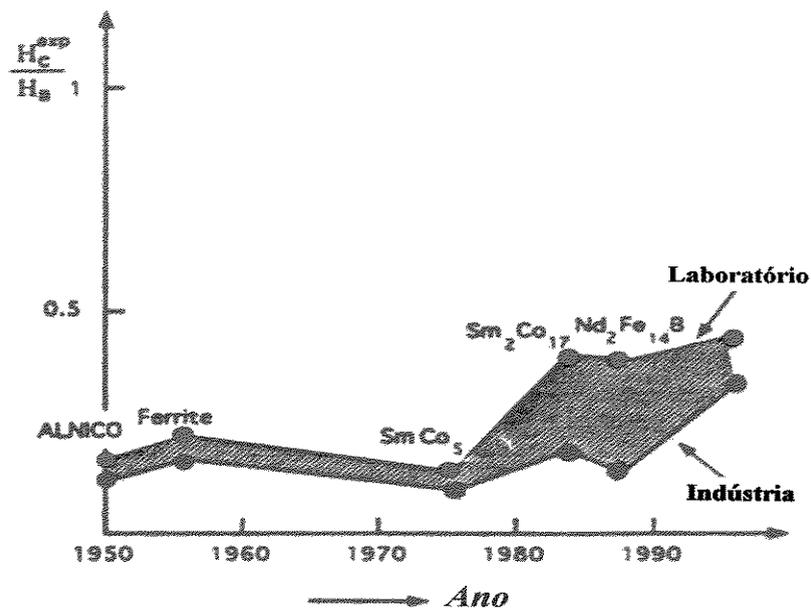


Figura 2.4: Valores de  $H_c^{exp} / H_a$  para ímãs de laboratório e comerciais (Llamazares, 1999)

Melhoras nessa propriedade foram conseguidas através da diminuição do tamanho de partícula desses compostos por meio de trituração e moagem, o que permitiu a obtenção de partículas suficientemente pequenas, do tamanho de domínios magnéticos. Dessa forma, apresentando paredes de domínio que não se movimentavam, essas ligas só teriam a sua magnetização alterada por rotação. Neste sentido, destacaram-se as ligas à base de  $SmCo_5$ . Os primeiros ímãs foram feitos através da prensagem de pós de  $SmCo_5$  com um ligante polimérico para a produção de um ímã aglomerado (“bonded magnet”). Esta técnica foi seguida pelo uso da tecnologia do pó (Stadelmaier et al., 1991). O principal problema encontrado na produção de ímãs baseados nesse composto é a sua instabilidade química, especialmente na forma de pó. Após terem sido solucionadas as dificuldades tecnológicas, a solução de outro problema, agora de ordem econômica, passou a ser o próximo passo a ser resolvido, uma vez que o custo das matérias-primas e da tecnologia de obtenção das terras raras é muito alto. O Sm é um elemento pouco abundante da família das terras raras e o Co é um metal de transição considerado estratégico, de alto custo e disponibilidade baixa e incerta. Assim, a partir dessa época (em torno de 1975), a maior parte das pesquisas se concentrou no estudo da utilização de outros elementos terras raras como substitutos parciais do Sm, assim como do mischmetal e didímio. Em 1978, uma crise no suprimento de Co (Robinson,

1984), metal que ocorre especialmente na África do Sul, área de grandes conflitos sócio-econômicos, impulsionou a pesquisa para a substituição do Co pelo Fe, sendo que estudos de El-Masry e Stadelmaier (1993), indicaram que a quantidade dessa substituição não poderia ser superior a 50%. As intenções eram, ou de melhorar os valores de algumas propriedades magnéticas, ou de reduzir os custos do produto. O composto  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  com estrutura romboédrica do  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ , foi o ponto de partida para o desenvolvimento da segunda família dos chamados “superímãs”. Os esforços deram os primeiros frutos em 1975 (Stadelmaier et al., 1991), e a partir de 1982 já eram comercializados superímãs com valores de  $(\text{BH})_{\text{max}}$  superiores aos do  $\text{SmCo}_5$  (tabela 2.6 e figura 2.6). A fase  $\text{R}_2\text{Co}_{17}$  tem alta magnetização de saturação, entretanto, a anisotropia da subrede do cobalto nesses compostos não é axial, com exceção do composto  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  (Villas-Boas, 1998), que por outro lado, tem um valor de  $H_a$  pequeno se comparado ao valor de  $H_a$  para o  $\text{SmCo}_5$ . Mesmo assim, esse valor é grande o suficiente para que esse composto continue a ser usado como ímã permanente.

A produção de  $\text{SmCo}_5$  e  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  deu suporte a algumas inovações na indústria eletrônica, como por exemplo, o “walkman”, mas para uma aplicação em maior escala continuava sendo necessário o desenvolvimento de um material alternativo, mais barato e com desempenho equivalente aos ímãs de Sm-Co.

Os compostos  $\text{Fe}_{17}\text{R}_2$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Ce}, \text{Pr}$  e  $\text{Nd}$ ) ferromagnéticos e com a mesma estrutura do composto  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ , foram descobertos a partir de 1970 (Weitzer et al., 1990). Estes mostraram-se atraentes devido ao fato de manterem os altos valores de  $M_s$  verificados para o composto com SmCo, sendo mais baratos. Contudo, os compostos obtidos à base de ferro não se mostraram promissores para serem utilizados como ímãs permanentes. Segundo Sagawa et al. (1984a) a combinação destes metais de transição com as terras raras dá origem a poucos compostos intermetálicos estáveis, que apresentam anisotropia planar e baixa temperatura de Curie.

Baseados em trabalhos de Croat (1981, 1982), sobre ligas no sistema binário Fe-Nd, e de Koon e Das (1981), sobre a adição de B a ligas de Fe-R, um novo e extraordinário material para a fabricação de ímãs permanentes foi anunciado em 1983, simultaneamente pela Sumitomo do Ja-

pão (Sagawa et al.,1984a) e pela General Motors dos Estados Unidos (Croat et al., 1984). Trata-se de uma liga à base de Fe-Nd-B, tendo como fase majoritária o composto  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ , que exibiu valores de produto-energia  $(\text{BH})_{\text{max}}$  até então inéditos. O composto possui estrutura tetragonal (figura 2.5), com uma forte anisotropia uniaxial.

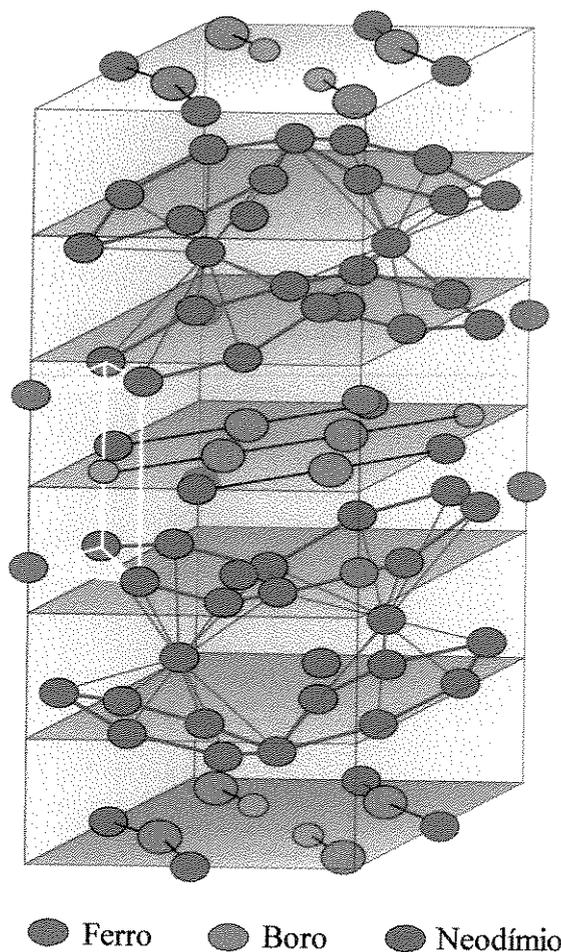


Figura 2.5: Célula tetragonal do composto  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$  (Herbst, 1993).

Sagawa e seus colaboradores (1984a) obtiveram essa fase a partir do processo de sinterização, enquanto que a equipe de Croat (1984) utilizou a técnica de solidificação rápida, conhecida como “*melt-spinning*”. À temperatura ambiente, o composto 14-2-1 exibe propriedades magnéticas surpreendentes, como pode ser visto na tabela 2.6.

Tabela 2.6: Propriedades magnéticas típicas à temperatura ambiente para os ímãs permanentes utilizados comercialmente. As propriedades exibidas para cada material estão definidas no apêndice (Llamazares, 1999).

<i>Material</i>	<i>Ano de Descoberta</i>	<i>Fase Principal</i>	$B_r$ (T)	$\mu_0 M_s$ (T)	$H_c$ (kA/m)	$BH_c$ (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m <sup>3</sup> )
<b>Fe-Nd-B</b>	1983	<b>Fe<sub>14</sub>Nd<sub>2</sub>B</b>	1,25	1,34	1.000	920	300
<b>Sm-Co</b>	1976	<b>Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub></b>	1,08	1,15	900	800	220
	1968	<b>SmCo<sub>5</sub></b>	0,88	0,95	1400	680	150
<b>Alnico 5</b>	1940	<b>Fe<sub>48</sub>Al<sub>16</sub>Ni<sub>13</sub>Co<sub>21</sub>Cu<sub>12</sub></b>	1,28	1,40	54	52	43
<b>Ferrite</b>	1952	<b>SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub></b>	0,39	0,46	275	265	28

Essa descoberta fez com que pesquisadores e indústrias produtoras e consumidoras de ímãs permanentes de todo o mundo passassem a se dedicar ao estudo dessas ligas, tanto pelo custo inferior aos dos materiais à base de SmCo, uma vez que o Nd e o Fe são mais abundantes que o Sm e Co, como especialmente pelos altos valores de  $(BH)_{max}$  alcançados pelas ligas de Fe-Nd-B (Figuras 2.6 e 2.7). Tal propriedade permite que ímãs produzidos a partir desses elementos sejam miniaturizados sem prejuízo de seu desempenho magnético, o que é uma característica fundamental em dispositivos onde ímãs com pequenos peso e volume são fatores primordiais.

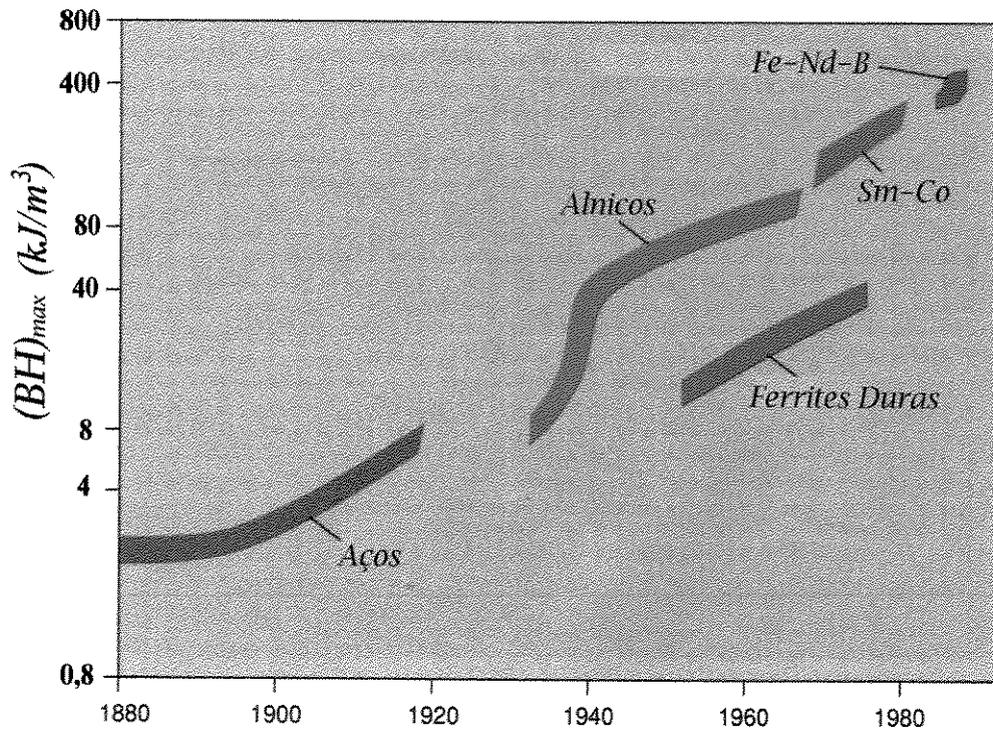


Figura 2.6: Evolução do produto energético nos últimos 100 anos (Herbst, 1993).

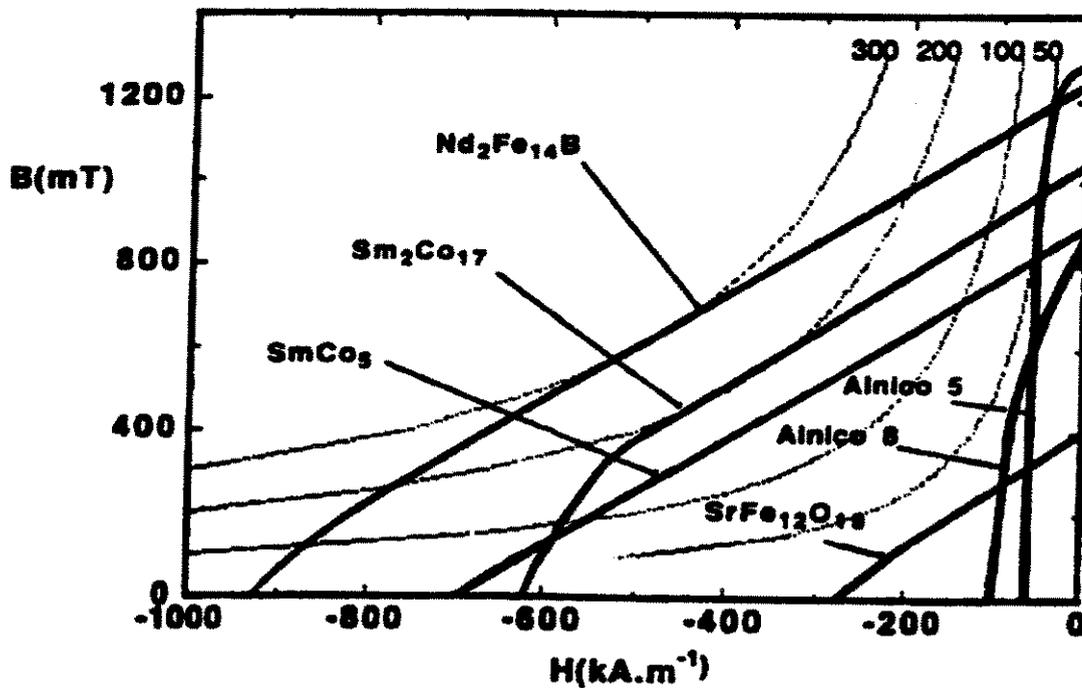


Figura 2.7: Segundo quadrante da curva  $(BH)$  para ímãs comerciais. As curvas mais claras correspondem às hipérbolas  $(BH) = \text{constante}$ . (Llamazares, 1999).

Na verdade, em 1935, pesquisadores russos (Stadelmaier et al., 1991) já haviam divulgado, em uma comunicação rápida na revista Nature, que altas coercividades poderiam ser alcançadas por meio do resfriamento rápido de ligas de Fe-Nd. No entanto, a técnica de resfriamento rápido não é conveniente para a produção de materiais magnéticos duros. Descobriu-se então, que pequenas adições de boro àquelas ligas, formando ligas ternárias, eram capazes de manter as ótimas propriedades daqueles ímãs baseados na liga binária, utilizando-se o método convencional de sinterização, cuja tecnologia era similar à utilizada para os compostos de Sm-Co (Chaban et al., 1979). Como se pode observar a partir dos dados apresentados na tabela 2.7, apesar da viabilidade comercial desse material, suas propriedades possuem alta dependência com a temperatura, em especial no comportamento do campo coercivo. A principal desvantagem do composto  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$  em comparação com o composto  $\text{SmCo}_5$  é sua baixa temperatura de Curie.

Tabela 2.7: Coeficientes da variação da magnetização e coercividade com a temperatura e valores de temperatura limite de operação para os ímãs permanentes comerciais (Llamazares, 1999).

<i>Material</i>	<i>T<sub>c</sub> (°C)</i>	<i>dM<sub>s</sub>/dT (%K)</i>	<i>dH<sub>c</sub>/dT (%K)</i>	<i>T<sub>max</sub> (°C)</i>
<b>SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub></b>	450	-0,20	-0,45	250
<b>Fe<sub>48</sub>Al<sub>16</sub>Ni<sub>13</sub>Co<sub>21</sub>Cu<sub>12</sub></b>	860	-0,02	0,03	500
<b>SmCo<sub>5</sub></b>	720	-0,04	-0,02	250
<b>Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub></b>	820	-0,03	-0,20	350
<b>Fe<sub>14</sub>Nd<sub>2</sub>B</b>	312	-0,13	-0,60	150

Outra desvantagem é sua maior instabilidade química, o que exige um controle muito rigoroso da atmosfera de produção dessas ligas, a fim de proteger os seus pós contra a oxidação. Muitas pesquisas têm sido feitas no sentido de se conseguir um incremento no valor da T<sub>c</sub> desse composto, sem prejudicar excessivamente as suas demais propriedades magnéticas.

A tabela 2.8 apresenta uma comparação entre as propriedades dos 5 mais importantes grupos de materiais usados na fabricação de ímãs permanentes.

Tabela 2.8: Comparação das principais propriedades dos cinco mais importantes grupos de materiais para ímãs permanentes. O melhor material em relação a um determinado dado, aparece sempre no topo da coluna correspondente (McCurrie, 1994).

$(BH)_{max}$	$B_r$	$\mu H_c$	Estabilidade Térmica	$T_{max}$ de Operação	Consumo Mundial	Menor custo (custo/ $(BH)_{max}$ )
<b>Fe-Nd-B</b>	<b>Alnico 5</b>	<b>SmCo<sub>5</sub></b>	<b>Alnico 5</b>	<b>Alnico 5</b>	<b>ferrites de Ba e Sr</b>	<b>ferrites de Ba e Sr</b>
<i>Sm<sub>2</sub>(MT)<sub>17</sub></i>	<i>Fe-Nd-B</i>	<i>Fe-Nd-B</i>	<i>Sm<sub>2</sub>(MT)<sub>17</sub></i>	<i>Sm<sub>2</sub>(MT)<sub>17</sub></i>	<i>SmCo<sub>5</sub></i>	<i>Alnico 5</i>
<i>SmCo<sub>5</sub></i>	<i>Sm<sub>2</sub>(MT)<sub>17</sub></i>	<i>Sm<sub>2</sub>(MT)<sub>17</sub></i>	<i>SmCo<sub>5</sub></i>	<i>SmCo<sub>5</sub></i>	<i>Sm<sub>2</sub>(MT)<sub>17</sub></i>	<i>Fe-Nd-B</i>
<i>Alnico 5</i>	<i>SmCo<sub>5</sub></i>	<i>ferrites de Ba e Sr</i>	<i>ferrites de Ba e Sr</i>	<i>ferrites de Ba e Sr</i>	<i>Alnico 5</i>	<i>Sm<sub>2</sub>(MT)<sub>17</sub></i>
<i>ferrites de Ba e Sr</i>	<i>ferrites de Ba e Sr</i>	<i>Alnico 5</i>	<i>Fe-Nd-B</i>	<i>Fe-Nd-B</i>	<i>Fe-Nd-B</i>	<i>SmCo<sub>5</sub></i>

Uma outra propriedade interessante dos elementos terras raras e suas ligas é a capacidade de absorver quantidades apreciáveis de hidrogênio intersticial, o que resulta em importantes mudanças nas propriedades intrínsecas desses materiais (Llamazares, 1990). Foram conseguidos bons resultados em ligas com adição intersticial de hidrogênio (Wang et al., 1988), carbono (Zhong et al., 1990) e nitrogênio (Coey e Sun, 1990), para as quais foi verificado o aumento das Tc's no intervalo de 200 a 400°C. Esse fenômeno é conseguido especialmente devido às expansões no volume da célula unitária (da ordem de 6% para o caso dos nitretos), induzindo o material a ser magnético a temperaturas bem maiores que a ambiente.

Coey e Sun (1990), mostraram que a adição de pequenas quantidades de nitrogênio ao composto Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> provoca mudanças drásticas nas propriedades magnéticas deste composto. À temperatura ambiente, o composto isomorfo Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> possui propriedades intrínsecas comparáveis às do composto Fe<sub>14</sub>Nd<sub>2</sub>B (tabela 2.9), tornando-se seu principal competidor. A principal desvantagem deste composto é o fato da fase nitreto se decompor acima de 600 °C, o que impede a preparação dos ímãs pelo processo de sinterização e, conseqüentemente, uma limitação do produto energético  $(BH)_{max}$  além da dificuldade de desenvolver coercividade nos mesmos.

A carbonetação e a nitretação têm se convertido em alternativas tecnológicas para a obtenção de ímãs permanentes a partir de compostos intermetálicos. Em 1992 foi apresentada uma nova família de materiais com uma fase estabilizada pela adição de uma pequena quantidade de um terceiro elemento. Com estrutura monocínica e a composição  $R_3(\text{Fe}, \text{M})_{29}$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Mo}, \text{W}$ ), estes compostos também admitem nitrogênio intersticial. As fases  $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{M})_{29}\text{N}_y$ , para  $\text{M} = \text{V}, \text{Ti}, \text{Mo}$  e  $y \approx 5$ , são também precursoras de boas propriedades intrínsecas (Llamazares, 1990).

Vale lembrar que, para muitas aplicações, a falta de rigidez mecânica dos ímãs ou as formas em que eles são fabricados pelo processo de sinterização são fatores limitantes. A alternativa encontrada para a solução desse problema tem sido o desenvolvimento dos chamados ímãs aglomerados (“*bonded magnets*”), que constituem o segmento de maior demanda e crescimento mais rápido do mercado de ímãs permanentes (Croat, 1997; Ormerod e Constantinides, 1997). Neste caso, um pó magnético, já possuindo alta coercividade, é encapsulado em uma resina ou polímero e então compactado ou moldado na forma final desejada. Embora a remanência e o produto energético dos ímãs aglomerados sejam sempre menores do que a dos ímãs sinterizados, eles possuem propriedades mecânicas superiores e é possível conformá-los em peças com formas complicadas ou flexíveis. Um exemplo típico é o dos ímãs de portas de geladeiras, que, neste caso, são feitos a partir de ferrites hexagonais.

Um dos exemplos mais interessantes de ímã aglomerado surgido nos últimos anos é o ímã híbrido (Emura et al., 1998). O material Magnequench MQP-Q (nome comercial para o sistema  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B} + \text{Fe}-\alpha$ ) foi misturado com ferrite de bário para dar origem a esse ímã híbrido. A fração magnética consiste em 20% de massa de MQP-Q e 80% de ferrite. A dependência da coercividade com a temperatura é praticamente nula em torno e acima da temperatura ambiente. Além disso, a 100°C, o campo coercivo ( $H_c$ ) desse tipo de ímã é maior que do ímã aglomerado de ferrite, e também do ímã aglomerado MQP-Q.

Na tabela 2.9 são apresentadas os compostos magnéticos de maior interesse de estudo atualmente.

Tabela 2.9: Comparação entre as propriedades magnéticas intrínsecas da fase  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$  e as fases de interesse para o desenvolvimento de ímãs permanentes descobertas após esse último (Llamazares, 1999).

<i>Composto</i>	<i>T<sub>c</sub> (°C)</i>	<i><math>\mu_0 M_s</math> (T)</i>	<i>K<sub>1</sub> (MJ/m<sup>3</sup>)</i>	<i><math>\mu_0 H_c</math> (MA/m)</i>	<i>d<sub>c</sub> (μm)</i>
<b>Fe<sub>14</sub>Nd<sub>2</sub>B</b>	312	1,61	4,90	7,60	0,24
<b>Fe<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub>N<sub>3</sub></b>	476	1,54	8,60	14	0,41
<b>Fe<sub>11</sub>SmTi</b>	311	1,14	4,80	10,50	0,40
<b>Sm<sub>3</sub>(Fe,Ti)<sub>29</sub>N<sub>y</sub></b>	477	1,30	-	12,80	-

### 2.2.1 – Aplicações e Mercado dos Ímãs Permanentes

As aplicações dos ímãs permanentes são extremamente variadas. A mais antiga aplicação para esse tipo de material foi na confecção de bússolas, cuja técnica de fabricação foi desenvolvida pelos chineses há cerca de 2.000 anos (Coey, 1996). Desde então, à medida que foram sendo desenvolvidas novas formas de tecnologia, especialmente com o advento da eletricidade, esses materiais passaram a ser utilizados em motores e geradores elétricos, atuadores, dispositivos acústicos (alto-falantes, microfones, fones de ouvido etc.), tubos geradores de microondas, sensores, painéis de instrumentos de medida e controle, aplicações médicas (agulhas de acupuntura ou em câmaras de ressonância magnética), sistemas de separação magnética, sistemas de levitação, fechaduras magnéticas, acionadores de discos rígidos de computadores, entre uma infinidade de outras aplicações. Um automóvel moderno, por exemplo, tem mais de 20 dispositivos que funcionam a partir do uso de ímãs permanentes. Atualmente, uma das mais importantes dessas aplicações está na área de gravação magnética de dados, cujo mercado mundial é estimado em torno de US\$ 100 bilhões/ano e vem se expandindo a uma taxa anual em torno de 17%, mas com o crescimento do uso de mídias ópticas para armazenamento digital de dados, provavelmente esse mercado deva entrar em colapso nos próximos 10 anos. A figura 2.8 mostra como o custo do Mbyte tem diminuído nos últimos 20 anos e um resumo das aplicações dos materiais magnéticos permanentes é mostrado na tabela 2.10.

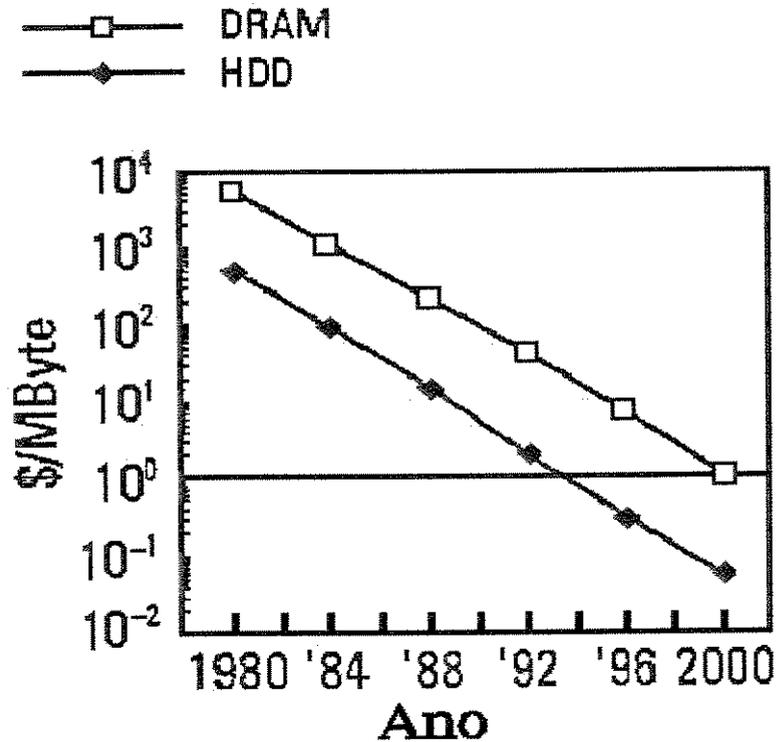


Figura 2.8: Redução do custo/Mbyte nos últimos 20 anos para os discos rígidos (HDD) e para memórias dinâmicas de armazenamento (DRAM) (Fastenau e Van Loenen, 1996).

Tabela 2.10: Aplicações dos ímãs permanentes (Abraham, 1995).

<b>Aplicação</b>	<b>Materiais recomendados/alternativos</b>
Motores D/C	Ferrite / Fe-Nd-B aglomerados
Ímãs para aeronaves	Sm-Co / Alnico V
Alternadores	Sm-Co / Ferrite, Alnico
Acionadores de discos rígidos (VCM)	Fe-Nd-B / Sm-Co
Sistemas de transporte	Fe-Nd-B / Sm-Co
Separadores	Ferrite / Fe-Nd-B
Sistemas de focalização magnética	Fe-Nd-B / Sm-Co
Presilhas magnéticas	Ferrite / Alnico
Amperímetros e voltímetros	Alnico
Medidores de energia elétrica	Alnico V e VI

A venda de ímãs baseados no composto 14-2-1 foi de cerca de US\$ 1,2 bilhão de dólares em 1997, para um mercado global de US\$ 4,7 bilhões de ímãs de terras raras, o que os coloca na liderança do mercado de ímãs permanentes à base desses elementos. Além disso, a demanda por esse tipo de ímã cresce atualmente a uma taxa de 12 a 15% ao ano (Nd-Fe-B magnets' 99). Apesar disso, o mercado para esses ímãs é relativamente concentrado: cerca de 77 % da produção ocidental de ímãs de  $Fe_{14}Nd_2B$  se destina ao Japão. O restante da produção se distribui entre E.U.A 12%, Europa 8% e China 3%. Estes valores não incluem as vendas da produção chinesa para o seu mercado interno, que têm crescido assustadoramente rápido nos últimos anos.

No Japão, a produção de ímãs de Fe-Nd-B aumentou em 25% em 1998 em relação a 1997, especialmente devido ao crescimento da fabricação de discos rígidos de computadores. Os ímãs sinterizados de  $Fe_{14}Nd_2B$  se destinam quase que totalmente a uma única aplicação, os acionadores de discos rígidos (*Voice Coil Motors* – VCM). VCM's consomem cerca de 60% de toda a produção desse tipo de ímãs ao redor do mundo. A figura 2.9 ilustra para quais aplicações esses ímãs são utilizados no mercado japonês. A figura 2.10 mostra a expectativa de crescimento da produção dos ímãs de FeNdB até 2005, a partir de dados dos últimos 10 anos.

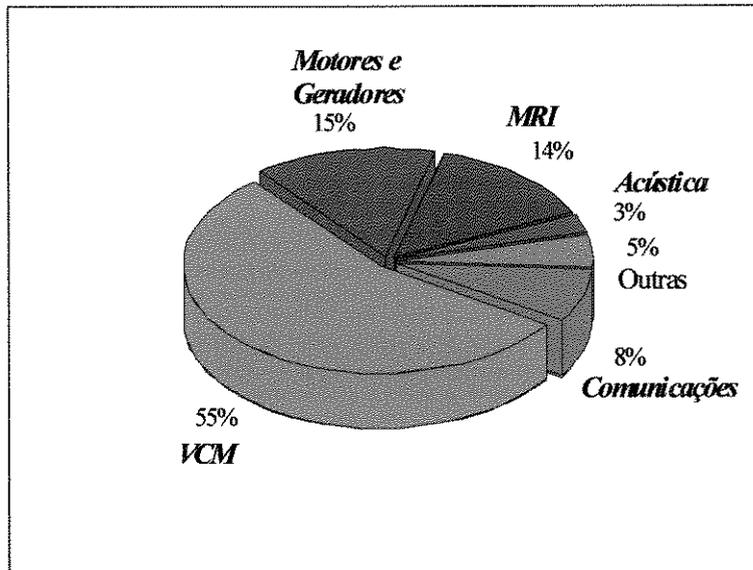


Figura 2. 9: Utilização dos ímãs sinterizados de Fe-Nd-B por aplicação, dentro do Japão (Yutaka, 2000).

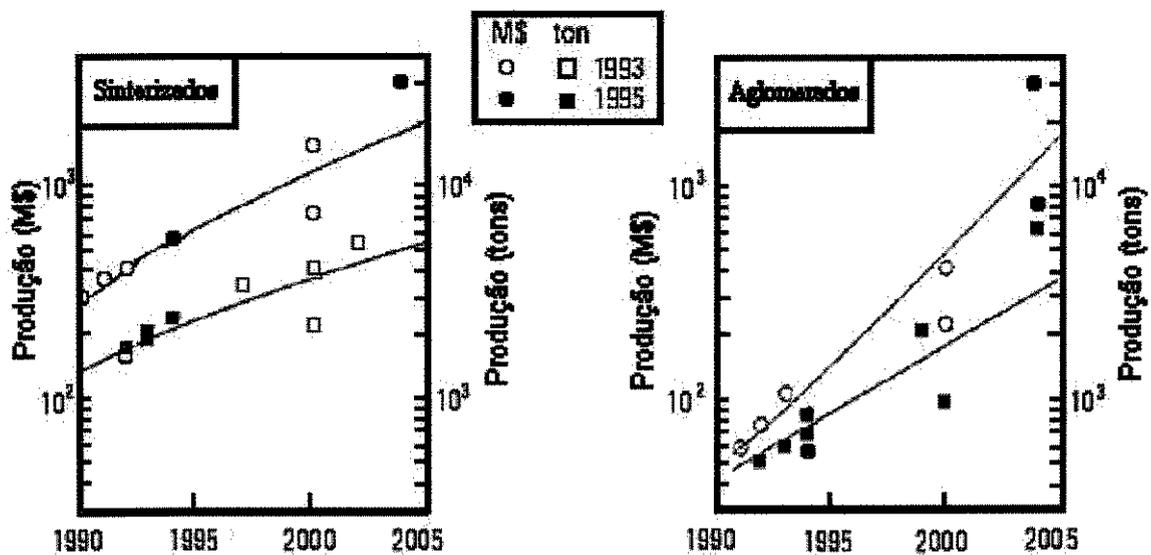


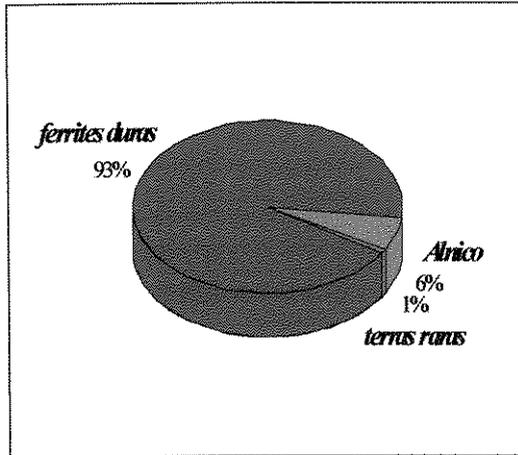
Figura 2.10: Produção anual dos ímãs permanentes à base de FeNdB, sinterizados e aglomerados e expectativa de crescimento para os próximos 5 anos (Fastenau e Van Loeenen, 1996).

Um perfil do crescimento do mercado americano de ímãs permanentes é exibido na tabela 2.11. Já o mercado mundial de ímãs permanentes é da ordem de 30 bilhões de dólares (Muller et al., 2000), mas o mercado dos bens que deles dependem é dezenas de vezes maior.

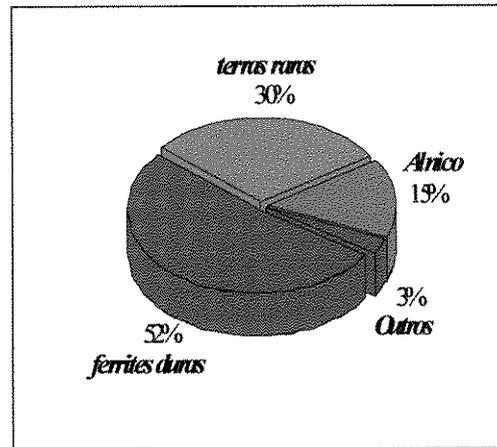
Tabela 2.11: Mercado americano para os ímãs permanentes, em milhões de dólares (Abraham, 1995).

<i>Material</i>	<i>1992</i>	<i>1997</i>	<i>% Crescimento Anual</i>
<b>Cerâmicas</b>	<i>137</i>	<i>211</i>	<i>9</i>
<b>Metais</b>	<i>178</i>	<i>294,7</i>	<i>10,6</i>
<b>Aglomerados</b>	<i>140</i>	<i>257,3</i>	<i>13</i>
<b>Total</b>	<b>455</b>	<b>763</b>	<b>10,9</b>

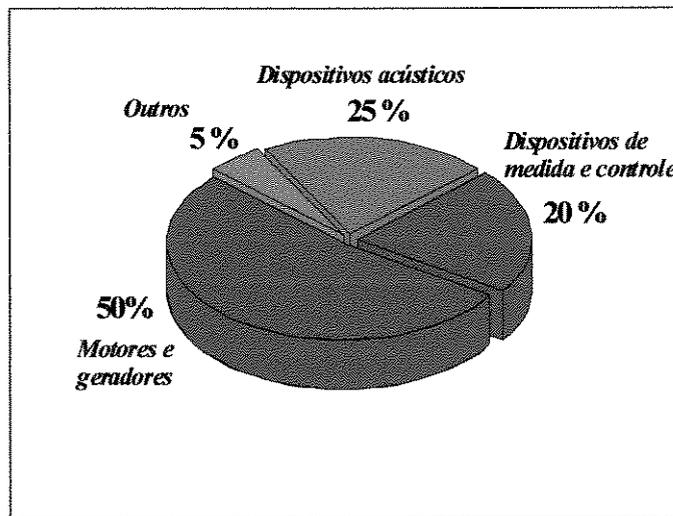
Na figura 2.11 são apresentadas: (a) a porcentagem, com respeito à massa produzida mundialmente, de cada tipo de ímã; (b) a porcentagem das vendas em nível mundial para cada tipo de ímã e (c) a distribuição das vendas de acordo com as suas aplicações.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.11: (a) a porcentagem, com respeito à massa produzida mundialmente, de cada tipo de ímã; (b) porcentagem das vendas em nível mundial para cada tipo de ímã e (c) distribuição das vendas de acordo com as suas aplicações (Llamazares, 1999).

O aparecimento de ímãs cada vez melhores e relativamente mais baratos, tem estimulado novas aplicações para esse tipo de material, aumentando consideravelmente sua utiliza-

ção. A tabela 2.12 mostra a razão custo/ $(BH)_{\max}$  para os diversos materiais magnéticos desenvolvidos nos últimos anos.

Tabela 2.12: Comparação entre os valores da razão preço/ $(BH)_{\max}$  para os diversos materiais magnéticos disponíveis no mercado atualmente (Abraham, 1995).

<i>Material</i>	<i>Preço Médio</i> <i>(US\$ / kg)</i>	<i><math>(BH)_{\max}</math> Médio</i> <i>(kJ/m<sup>3</sup>)</i>	<i>\$/ kJ/m<sup>3</sup></i>
<b>Ferrites Duras</b>	4	28	0,6
<b>Fe-Nd-B</b>	190	239	3,2
<b>Sm-Co</b>	500	175	11,4
<b>Alnico</b>	50	64	3,1
<b>Pt-Co</b>	16.000	79,5	800
<b>Aglomerados de Ferrites</b>	4	12	1,3
<b>Aglomerados de Fe-Nd-B</b>	180	40	18
<b>Aglomerados de Sm-Co</b>	360	55,5	25,7

Com relação à indústria brasileira de materiais magnéticos, informações de 1992 revelavam que o seu faturamento anual era de aproximadamente US\$150 milhões (Rezende, 1998). No entanto, estima-se que o valor do mercado brasileiro pode chegar a 2% do mercado global (Rodrigues et al., 1992), o que projeta esse mercado para o valor de cerca de US\$ 600 milhões atualmente. A produção é principalmente de aço silício fabricado pela Acesita e de ímãs de ferrite de bário fabricados por 2 empresas nacionais (CEM e Super-gauss) e uma multinacional (Constanta-Phillips), e é utilizada na produção de transformadores e motores. Em 1992 um grupo de pesquisadores do Instituto de Física da USP (Rodrigues et al., 1992) apresentou resultados da fabricação, em escala piloto, de ímãs à base de Fe-Nd-B, mas o projeto não seguiu adiante. Enquanto isso, as ferrites de manganês-zinco são utilizadas em aplicações de alta frequência em televisores, enquanto que os ímãs são utilizados em alto-falantes e outros dispositivos eletro-mecânicos. Além disso, também são fabricados ímãs de ferrite de bário, que tem metade de sua produção exportada (Rezende, 1998).

Todos esses materiais são fabricados segundo as rotas tradicionais de fabricação e as empresas pouco têm feito no sentido de aprimorá-las ou de introduzir novas técnicas de produção. No entanto, ultimamente os fabricantes de grandes transformadores pressionam a Acesita para que ela forneça chapas de melhor desempenho; o mercado exige motores de eletrodomésticos com menor consumo energético; o crescimento do mercado de motores demanda melhores ímãs de ferrite de estrôncio e o desenvolvimento da indústria de instrumentação pede materiais mais sofisticados, como ímãs de terras raras ou ligas amorfas.

Refletindo isso, nos últimos anos tem sido crescente o interesse por materiais magnéticos nos centros de pesquisa de empresas metalúrgicas importantes, como a Aços Villares, assim como nas empresas usuárias de materiais magnéticos, como as indústrias de motores Weg e Embraco.

### **2.3 – Sistemas Binários Fe-R (R = Terras Raras)**

Segundo Kubaschewski (1982), os elementos terras raras apresentam em geral 1% de solubilidade no ferro e formam compostos binários com esse elemento, cujo ponto de fusão é diretamente proporcional ao peso atômico da terra rara no composto.

Nos sistemas Fe-R verifica-se sempre a existência de um eutético, cuja temperatura de transformação apresenta-se em composições ricas em R, e são também diretamente proporcionais ao peso atômico do elemento terra rara. Esses elementos, ao se combinarem com o Fe, formam até 4 compostos estáveis, com exceção do Nd, para o qual Halleman et al. (1995) relatam a formação de 6 compostos e do La, para o qual Sinnema et al. (1989), conseguiram identificar a formação do composto  $Fe_{14}La_2B$ , em contradição a Abache e Oesterreicher (1985) e Tao e Hadjipanayis (1985), entre outros pesquisadores, para os quais nenhum composto do tipo Fe-La é formado.

Na tabela 2.13 são mostrados os compostos que podem ser formados e suas respectivas estruturas cristalinas.

Tabela 2.13: Compostos do tipo R-Fe e suas respectivas estruturas cristalinas e simetria (adaptado de Kubaschewski, 1982).

<i>Composto</i>	<i>Estrutura</i>	<i>Simetria</i>
$R_2Fe_{17}$	$Th_2Zn_{17} - Th_2Ni_{17}$	Hexagonal Romboédrica
$R_6Fe_{23}$	$Th_6Mn_{23}$	Cúbica
$RFe_3$	$PuNi_3$	Hexagonal
$RFe_2$	$MgCu_2$	Cúbica

Dentre essas fases, a de maior interesse atual tem sido a 17-2, por exibir melhores propriedades magnéticas que as demais. Ray (1966), apresentou um dos primeiros estudos sobre a estrutura cristalina para esses materiais, sendo que alguns dos resultados apresentados por ele tornaram-se padrões para toda a comunidade científica que estuda os materiais magnéticos. Fukui et al. (1987), Morita et al. (1987) e Chin e Chang (1989), entre outros, relataram o efeito sobre a estrutura cristalina e as propriedades magnéticas do composto 17-2 em ligas do tipo Sm (Fe, Co, Cu, Zr), em especial a respeito do efeito da quantidade de Zr sobre a coercividade resultante e também sobre a estabilidade das fases formadas, enquanto que Fidler et al. (1983) apresentou uma caracterização detalhada da estrutura e do tamanho das várias micro-fases formadas nessas ligas. Ray et al. (1983), também mediram altos valores de coercividade e produto energético para esse tipo de ligas, enquanto que Hadjipanayis et al. (1982) estudaram a microestrutura e o seu efeito sobre a coercividade em ligas de Sm(Co, Fe, Cu, Hf), que apresentaram resultados inferiores aos apresentados pelas ligas com Zr. Liu et al. (1990), investigaram a substituição parcial de Sm por Nd, Pr e Ce e combinações destes elementos, tendo obtido um valor de  $(BH)_{max} = 240 \text{ kJ/m}^3$  para a liga com substituição parcial do Sm pela combinação desses 3 elementos. Willman e Narasimham (1985), apresentaram resultados para ligas do tipo Sm-Co-Fe-Cu-Zr, com substituição parcial do Sm por Nd, Pr e também por (Nd, Pr), tendo verificado um aumento da  $M_s$  em comparação com os ímãs somente com Sm. Liu e Ray (1989) conseguiram melhorar as propriedades magnéticas dessas ligas aumentando a concentração de Fe.

Como o mischmetal utilizado nesse trabalho tem em sua composição uma porcentagem de cério muito maior que os demais metais terras raras (tabela 2.14) e sendo o neodímio o elemento terra rara principal de nosso estudo, os diagramas de fases binários desses elementos com o ferro serão discutidos com maior profundidade a seguir.

Tabela 2.14: Composição média do mischmetal utilizado nesse trabalho (dados fornecidos pela Metalúrgica Fluminense).

<i>Elemento</i>	<i>% em Peso</i>
Ce	56
La	18
Nd	13
Pr	5
Y	2
Fe	2
O.T*	4

\**Outras Terras Raras*

### **2.3.1-O Sistema Fe-Nd**

A primeira versão do sistema Fe-Nd foi apresentada por Terekhova et al. (1965), que estudaram o sistema até ligas com 80% at. Nd, através de análise térmica, difração de raios-X e metalografia óptica. Foi observada a existência de duas fases consideradas estáveis: o composto  $Fe_{17}Nd_2$  e o  $Fe_2Nd$ . O primeiro forma-se periteticamente a  $1.205^{\circ}C$  e sua existência foi posteriormente confirmada por Stadelmaier et al. (1987). Já a fase  $Fe_2Nd$ , formada periteticamente a  $1.130^{\circ}C$  e sugerida por Terekhova et al. (1965) como uma fase de Laves, foi considerada uma fase estável por Kubaschewski (1982), que reavaliou o sistema Fe-Nd e o manteve como o obtido por Terekhova et al. (1965). Schneider et al. (1986) e Matsuurra et al. (1985), não relataram a presença dessa fase. Cabral et al. (1989a), através de análises de metalografia, microsonda eletrônica, e medidas de suscetibilidade magnética A/C, identificaram a formação de uma nova fase com estequiometria próxima a  $Fe_2Nd$ . Nenhuma

transição de fases magneticamente ordenadas foi detectada entre a temperatura ambiente e 370°C. Qi et al. (1990), produziram essas ligas através do processo de redução-difusão (R/D) provando que essa fase de Laves também não existe para a faixa de temperaturas entre 500 e 1.100°C. Cannon et al. (1972), conseguiram sintetizá-la a 1.000°C e a 2.8 MPa, o que explica o fato dela não ter sido encontrada em sistemas Fe-Nd como uma fase estável a baixas pressões.

Cabral et al. (1989b), constataram a presença de uma fase metaestável, ferromagnética, com  $T_c = 246^\circ\text{C}$  em ligas como fundidas, cuja estequiometria foi primeiramente proposta por Schneider et al. (1988) como sendo  $\text{Fe}_4\text{Nd}$ . Essa fase desaparece quando essas ligas são submetidas a longos tratamentos térmicos de 730 horas a  $600^\circ\text{C}$ . No entanto, surge uma nova fase de estequiometria sugerida por Schneider et al. (1989a) de  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$ . Esta fase se forma periteticamente a  $770^\circ\text{C}$  e possui uma  $T_c = 230^\circ\text{C}$ . As propriedades físicas dessa fase foram descritas em detalhes por Schneider et al. (1989a). Mais tarde Schneider et al. (1989b) e Schneider, Landgraf e Missel (1989), através de análises magnéticas de ligas como fundidas, constataram a presença das fases com  $T_c = 230^\circ\text{C}$  e  $247^\circ\text{C}$  após recozimento por 2h/ $600^\circ\text{C}$ , assim como após tratamento de 24h/ $600^\circ\text{C}$ , sugerindo que as fases com  $T_c = 230^\circ\text{C}$  e  $247^\circ\text{C}$  fossem distintas. Sua estrutura cristalina foi posteriormente estudada por Moreau et al. (1990), e sua estequiometria por Landgraf et al. (1991), tendo sido determinada como verdadeira a fórmula  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$ . Resultados obtidos por Hennemann et al. (1993) ratificaram essas afirmações.

Uma série de outras fases foi relatada em ligas com características especiais: em ligas amorfas com composição  $\text{Fe}_2\text{Nd}$ , Alperin et al. (1979) constataram uma fase com temperatura de Curie igual a  $32^\circ\text{C}$ ; Stadelmaier et al. (1986), no estudo de ligas produzidas por resfriamento rápido, relataram a presença de uma fase com estequiometria  $\text{Fe}_{5+x}\text{Nd}$ , com x variando entre 0.0 e 3.5, sendo essa uma fase magneticamente ordenada e com  $T_c = 100^\circ\text{C}$ ; Croat (1982) observou a presença de uma fase com  $T_c = 229^\circ\text{C}$  em seu estudo de ligas cristalizadas a partir de amorfos, sendo ela responsável pelas altas coercividades apresentadas pelas ligas de Fe-Nd estudadas. As propriedades magnéticas das ligas produzidas por Croat já haviam sido estudadas por Taylor et al. (1978), que mediu  $T_c$ 's entre 70 e  $103^\circ\text{C}$ .

Landgraf et al. (1990), observaram que uma fase metaestável denominada  $A_1$ , se decompõe em Nd e na fase  $Fe_{17}Nd_5$  após longos tratamentos térmicos.

O diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Nd é apresentado na figura 2.12.

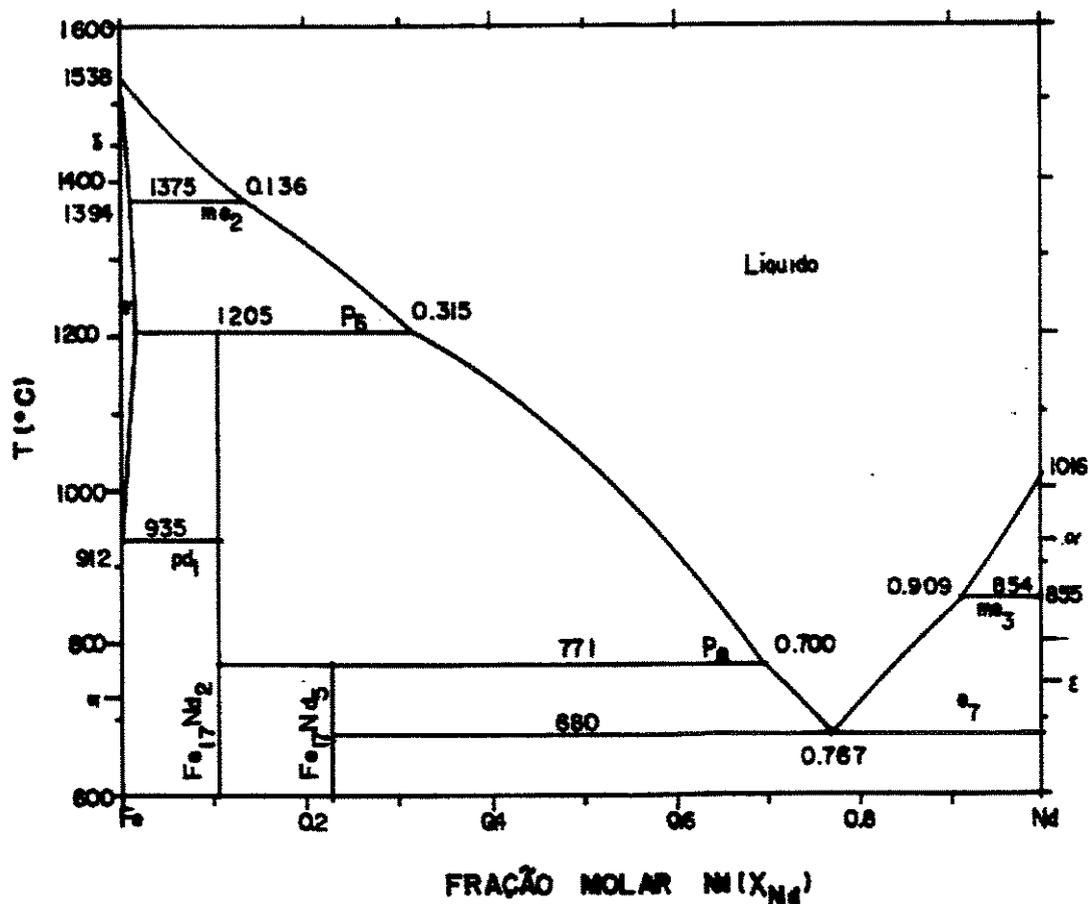


Figura 2.12: Diagrama de fases calculado do sistema Fe-Nd (Halleman et al., 1995).

### 2.3.2 - O Sistema Fe-Ce

Quem primeiro investigou o sistema Fe-Ce foram Schneider e Verkad (1974), seguidos por Buschow e Van Wieringen (1970), que a partir de técnicas de metalografia, difratometria de raios-X e análises térmicas reescreveram aquele diagrama. Foram então observadas duas fases estáveis:  $Fe_2Ce$  e  $Fe_{17}Ce_2$ . A primeira forma-se periteticamente a 932°C, sendo ferromagnética e com temperatura de Curie igual a -43°C. Já a fase  $Fe_{17}Ce_2$  também for-

ma-se periteticamente à temperatura de 1.068°C, podendo se apresentar nas estruturas  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  (romboédrica) e  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  (hexagonal), denominadas fases  $\alpha$  e  $\beta$  respectivamente.

A figura 2.13 mostra o diagrama de fases para o sistema Fe-Ce.

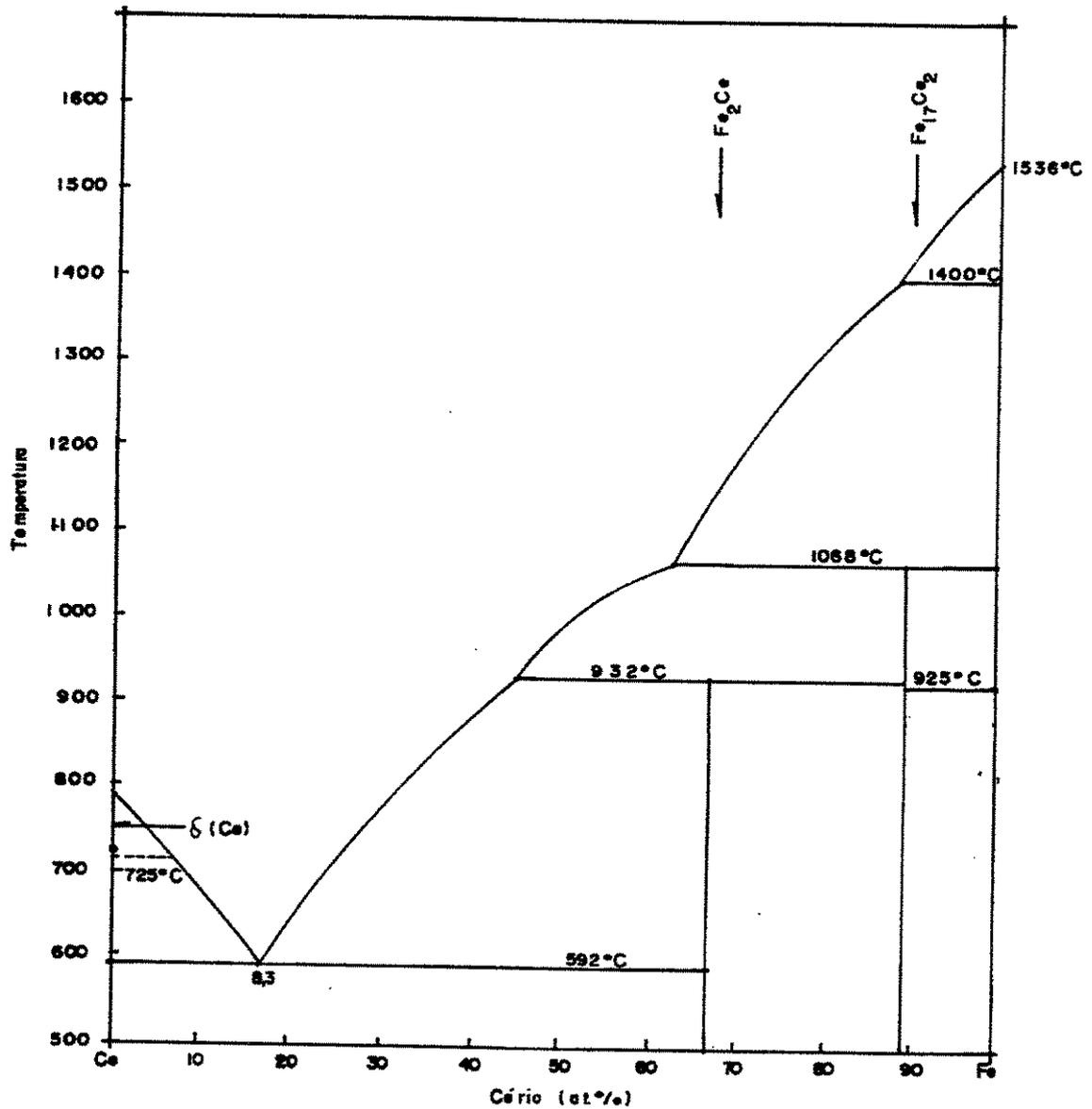


Figura 2.13: Diagrama de fases para o sistema binário Fe-Ce (Kubaschewski, 1982).

## 2.4 - O Sistema Ternário Fe-Nd-B

Os ímãs permanentes baseados nas ligas Fe-Nd-B fabricados pelo processo de sinterização foram os mais intensamente estudados nos últimos anos e apresentam uma microestrutura comum composta por 3 fases: um boreto magneticamente duro de composição  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ ; um boreto magneticamente mole de composição  $\text{Fe}_4\text{Nd}_4\text{B}_4$  e uma fase rica em Nd.

O primeiro trabalho publicado a respeito do diagrama de fases do sistema ternário Fe-Nd-B é devido a Chaban et al. (1979), que apresentou uma seção isotérmica a  $400^\circ\text{C}$  e outra a  $600^\circ\text{C}$ , mostradas na figura 2.14. A fase  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$  foi relatada como tendo a composição  $\text{Fe}_{16}\text{Nd}_3\text{B}$ . Além dela, também foram observadas a existência de outras duas fases ternárias: a fase  $\eta$  como  $\text{Fe}_4\text{Nd}_4\text{B}_4$  e a fase  $\rho$  como sendo  $\text{FeNd}_2\text{B}_3$  junto com a existência dos binários:  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{Nd}$ ;  $\text{Fe}_2\text{B}$  e  $\text{FeB}$ ;  $\text{Nd}_2\text{B}_5$ ,  $\text{NdB}_4$ ,  $\text{NdB}_6$  e  $\text{NdB}_{66}$ .

A projeção da superfície *liquidus* na região rica em ferro foi apresentada por Stadelmaier et al. (1984), estendida por Matsuura et al. (1985), omitindo a região rica em boro e complementada por uma sessão isotérmica à temperatura ambiente apresentada por Che et al. (1986). Zhang e Luo (1987) relataram a formação peritética da fase  $\eta$  (figura 2.15). Tsai et al. (1987) analisaram a área de solidificação primária do composto  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$  ( $\psi$ ). A região rica em Fe foi também estudada por Schneider et al. (1986).

Stadelmaier et al. (1987) estabeleceram por meio de análise de estrutura cristalina, que a fórmula correta para o composto  $\text{Fe}_{16}\text{Nd}_3\text{B}$  seria  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ . Bezing et al. (1985) e Givord et al. (1985), em estudo a respeito da estrutura cristalina do composto  $\text{Fe}_4\text{Nd}_4\text{B}_4$  indicaram que a fórmula mais apropriada é  $\text{Fe}_4\text{Nd}_{1+x}\text{B}_4$  com  $x \approx 0,1176$ . Esse composto se forma periteticamente a  $1.180^\circ\text{C}$  e tem estrutura tetragonal. Ao longo desse trabalho, adotaremos como nomenclatura a fórmula  $\text{Fe}_4\text{Nd}_{1,1}\text{B}_4$ , ou, resumidamente 4:1:4 para a fase  $\eta$ .

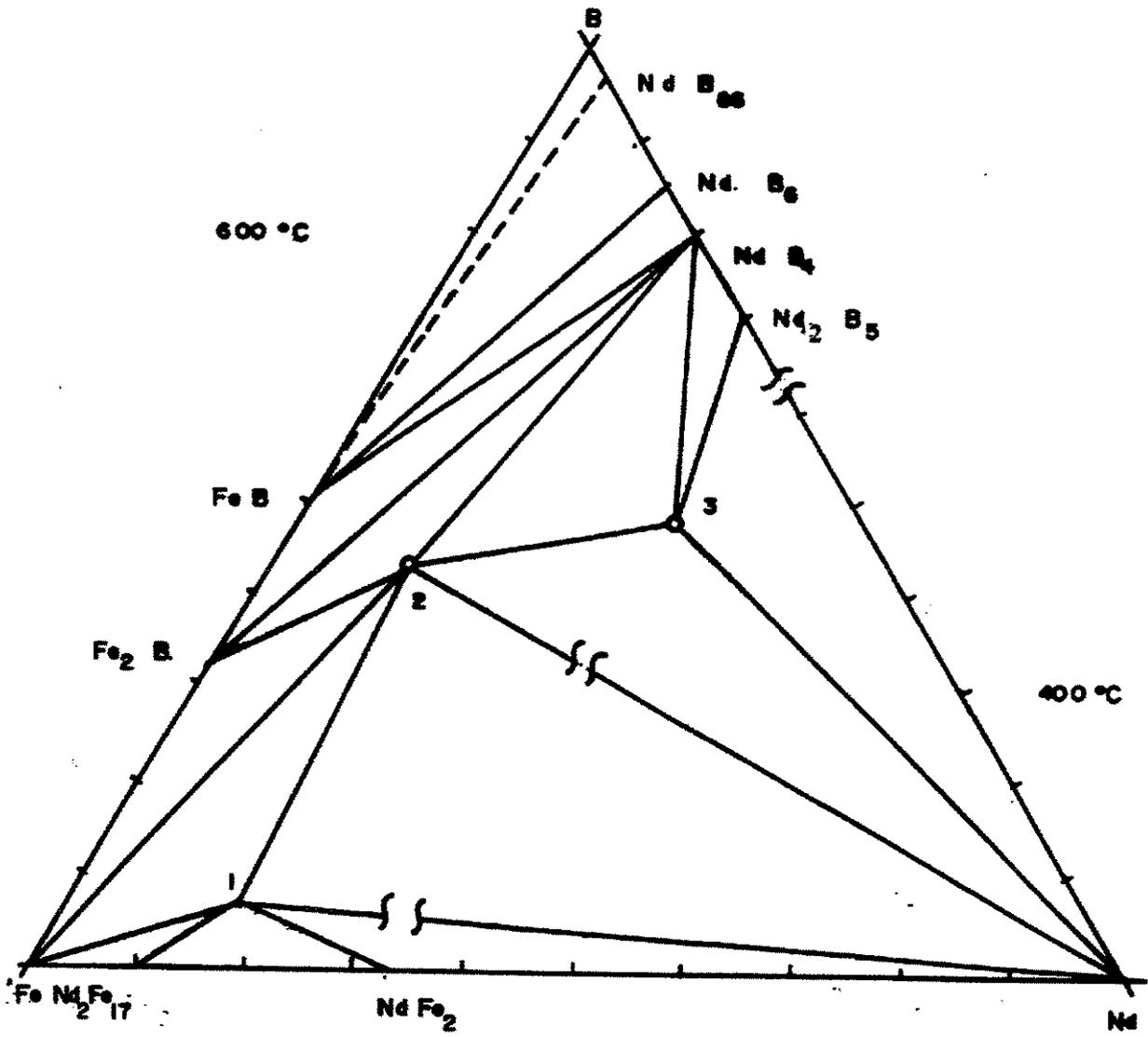


Figura 2.14: Seção isotérmica parcial a 400°C e 600°C do sistema FeNdB proposto por Chaban et al. (1979), onde (1)  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ ; (2)  $\text{Fe}_4\text{NdB}_4$  e (3)  $\text{FeNd}_2\text{B}_3$ .

Além dos compostos 14-2-1 e 4-1-4, várias outras fases secundárias têm sido encontradas nesses tipos de ímãs à base de Fe-Nd-B e muito se tem discutido a respeito da influência dessas fases minoritárias nos mecanismos que controlam a coercividade desses materiais (Holc et al., 1990). Chen et al. (1993), estudando ligas sinterizadas do tipo  $\text{Fe}_{93-x}\text{Nd}_x\text{B}_7$  ( $x = 16-28$ ) encontraram uma nova fase ferromagnética estável, com composição  $\text{Fe}_2\text{NdO}_x$ , com  $x \approx 0,3$ . Trata-se de uma fase intergranular, que se forma a 650°C com a introdução de oxigênio durante as etapas de produção dos ímãs, apresentando uma  $T_c = 145^\circ\text{C}$  e  $H_c = 1,4 \text{ kA/m}$ .

Schneider, Landgraf e Missel (1989), em um estudo de ligas como fundidas ricas em Fe, constataram a existência de uma fase com  $T_c = 285^\circ\text{C}$ , também observada por Cabral (1989a), e outra com  $T_c = 245^\circ\text{C}$  na liga  $\text{Fe}_{80}\text{Nd}_{20}\text{B}$ , que se dissolve completamente quando aquecida a  $600^\circ\text{C}/2\text{h}$ , sendo substituída pela fase  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ .

Landgraf et al. (1991), mostraram uma drástica mudança na solidificação final do fundido com o eutético na fronteira binária do sistema Fe-Nd. A solidificação final não ocorre diretamente, como provado nos diagramas reportados, porque em muitos casos o eutético final contém uma parte na morfologia denominada “penacho” (*feathery*), formada por uma fase metaestável  $A_1$ , tendo a composição aproximada de  $\text{Nd}_{31}\text{Fe}_{69}$  (Givord et al., 1992). Após tratamento térmico, esta fase se decompõe para formar as fase  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$  e Nd. Isto sugere que B é provavelmente solúvel na fase  $A_1$ . Knoch et al. (1994) relataram que a região de solidificação primária da fase 14-2-1 é bastante estreita para altos teores de Nd, como pode ser visto na figura 2.15.

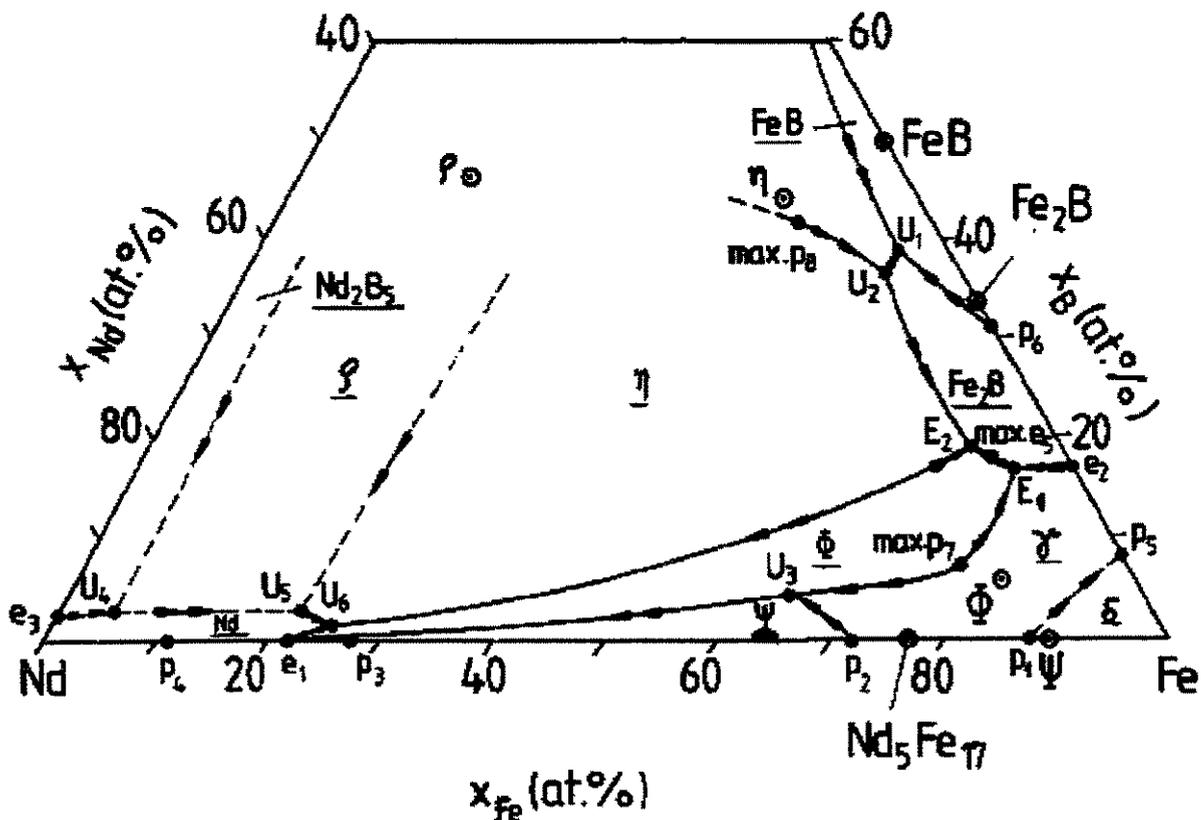


Figura 2.15: Projeção *liquidus* do sistema Fe-Nd-B. As regiões de solidificação primária são identificadas pelas fases sublinhadas. (Knoch et al., 1994).

Praticamente todas as amostras estudadas por Knoch e seus colaboradores (1994) mostram 3 reações entre aproximadamente 710°C e 670°C, incluindo a transformação metaestável. Essa transformação é causada pelo aparecimento da fase metaestável  $A_1$  no eutético. A equipe de Knoch et al. (1994) concluiu que isso não é a razão pela qual a boreto  $\rho$  aparece, e a confirmação de uma versão metaestável do caminho de solidificação, que acontece a temperaturas abaixo de 750°C (incluindo  $A_1$  e possivelmente  $Fe_{17}Nd_5$ ) continua sendo um desafio. A projeção da superfície *liquidus* resulta em um diagrama de fases com as reações listadas na tabela 2.15.

Tabela 2.15: Reações no sistema ternário Fe-Nd-B e as correspondentes temperaturas (°C) (Burzo, 1998).

p1	$L + \delta\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$	1392
p2	$L + \gamma\text{-Fe} \rightarrow \psi(\text{Nd}_2\text{Fe}_{17})$	1185
p3	$L + \psi \rightarrow \text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$	780
p4	$L + \beta\text{-Nd} \rightarrow \alpha\text{-Nd}$	856
p5	$L + \delta\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$	1381
p6	$L + \text{FeB} \rightarrow \text{F}_2\text{B}$	1389
p7	$L + \gamma\text{-Fe} \rightarrow \Phi(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})$	1180
p8	$L + \text{NdB}_4 \rightarrow \eta(\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4)$	1345
e1	$L \rightarrow \text{Nd}_5\text{Fe}_{17} + \text{Nd}$	685
e2	$L \rightarrow \gamma\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$	1177
e3	$L \rightarrow \text{Nd} + \text{Nd}_2\text{B}_5$	1000
e4	$L \rightarrow \eta(\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4) + \Phi(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})$	1115
e5	$L \rightarrow \text{Fe}_2\text{B} + \Phi(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})$	1110
U1	$L + \text{FeB} \rightarrow \text{Fe}_2\text{B} + \text{NdB}_4$	?
U2	$L + \text{NdB}_4 \rightarrow \eta(\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4) + \text{Fe}_2\text{B}$	?
U3	$L + \gamma\text{-Fe} \rightarrow \Phi(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}) + \psi(\text{Nd}_2\text{Fe}_{17})$	1130
U4	$L + \text{Nd}_2\text{B}_5 \rightarrow \text{Nd} + \rho$ (Boreto rico em Nd e pobre em Fe) ?	
U5	$L + \rho \rightarrow \text{Nd} + \eta(\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4)$	(745)
U6	$L + \eta(\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4) \rightarrow \text{Nd} + \Phi(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})$	710
E1	$L \rightarrow \Phi(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}) + \gamma\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$	1105
E2	$L \rightarrow \eta(\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4) + \Phi(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}) + \text{Fe}_2\text{B}$	1095

No mesmo trabalho, a equipe de Knoch et al. (1994) identificou as regiões de cristalização primária da fase 14-2-1 para as temperaturas de 1.080, 1.050 e 1.000°C, como mostrado na figura 2.16. A área de solidificação primária de  $\phi$  a 1.000°C é extremamente estreita e não permite a produção de um ímã de estrutura bifásica. Entretanto, para a composição  $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$ , pode-se obter um ímã de estrutura bifásica quando a liga é sinterizada acima de 1.080°C, aproximadamente.

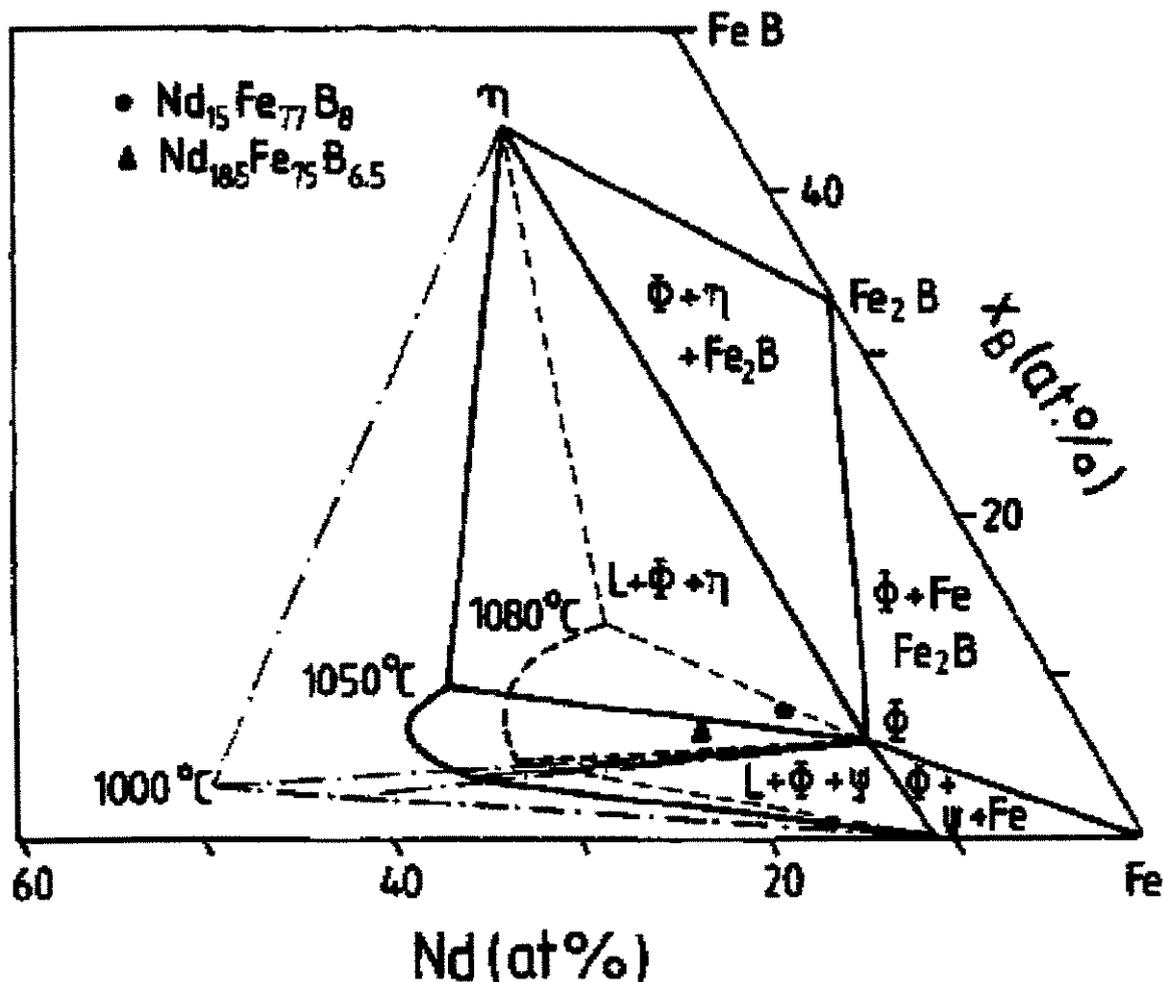


Figura 2.16: Sessão isotérmica parcial da área de solidificação primária da fase  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$  ( $\phi$ ) a diferentes temperaturas (Knoch et al., 1994).

Henig et al. (1993) citam ainda uma série de fases metaestáveis, que se formam durante o processo de solidificação dessas ligas. Estudando a cristalização de ligas amorfas, Buschow et al. (1986) encontraram as fases  $\text{Fe}_{23}\text{Nd}_2\text{B}_3$  com  $T_c = 382^\circ\text{C}$  e  $\text{Fe}_{12}\text{NdB}_6$  com  $T_c = -43^\circ\text{C}$ , ambas metaestáveis. Altounian et al. (1988) estudando a mesma espécie de ligas, encontraram uma fase metaestável com faixa de composição  $\text{Fe}_{82,5\pm 5}\text{Nd}_{4,5\pm 1}\text{B}_{12,5\pm 3,51}$  que é ferromagnética, com  $T_c = 275^\circ\text{C}$ ,

transformando-se em  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ ,  $\text{Fe}_{12}\text{NdB}_6$  e  $\text{Fe-}\alpha$  quando aquelas ligas são submetidas a um aquecimento acima de  $720^\circ\text{C}$ . Stadelmaier et al. (1987) relataram a presença de uma fase metaestável que se forma e se decompõe acima de  $1.100^\circ\text{C}$ , com composição provável  $\text{Fe}_{18}\text{Nd}_2\text{B}$  ou  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2\text{B}$ . Schneider et al. (1989a, b) confirmaram como sendo  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2\text{B}$  a estequiometria correta para aquela fase, como também propuseram uma estrutura do tipo CCC para a fase metaestável  $\text{Fe}_{23}\text{Nd}_2\text{B}_3$ , com  $T_c = 283^\circ\text{C}$ .

Devido ao grande interesse tecnológico e comercial diante das espetaculares propriedades magnéticas apresentadas por essas ligas, as relações de fases dos sistemas Fe-Nd-B foram vigorosamente investigadas nessa última década. São conhecidos estudos de seções isotérmicas parciais à temperatura ambiente (Zhang e Luo, 1989), a  $700^\circ\text{C}$  (Cabral, 1991; Buschow, 1986), a  $900^\circ\text{C}$  (Buschow et al., 1985) e a  $1000^\circ\text{C}$  (Hao e Xu, 1990; Schneider et al., 1986).

Recentemente, Hallemaans et al. (1995) apresentaram isotermas calculadas para o sistema Fe-Nd-B onde citam a fase  $\text{Fe}_2\text{Nd}_5\text{B}_6$  em vez da fase  $\text{FeNd}_2\text{B}_3$ , como mostrado na figura 2.17.

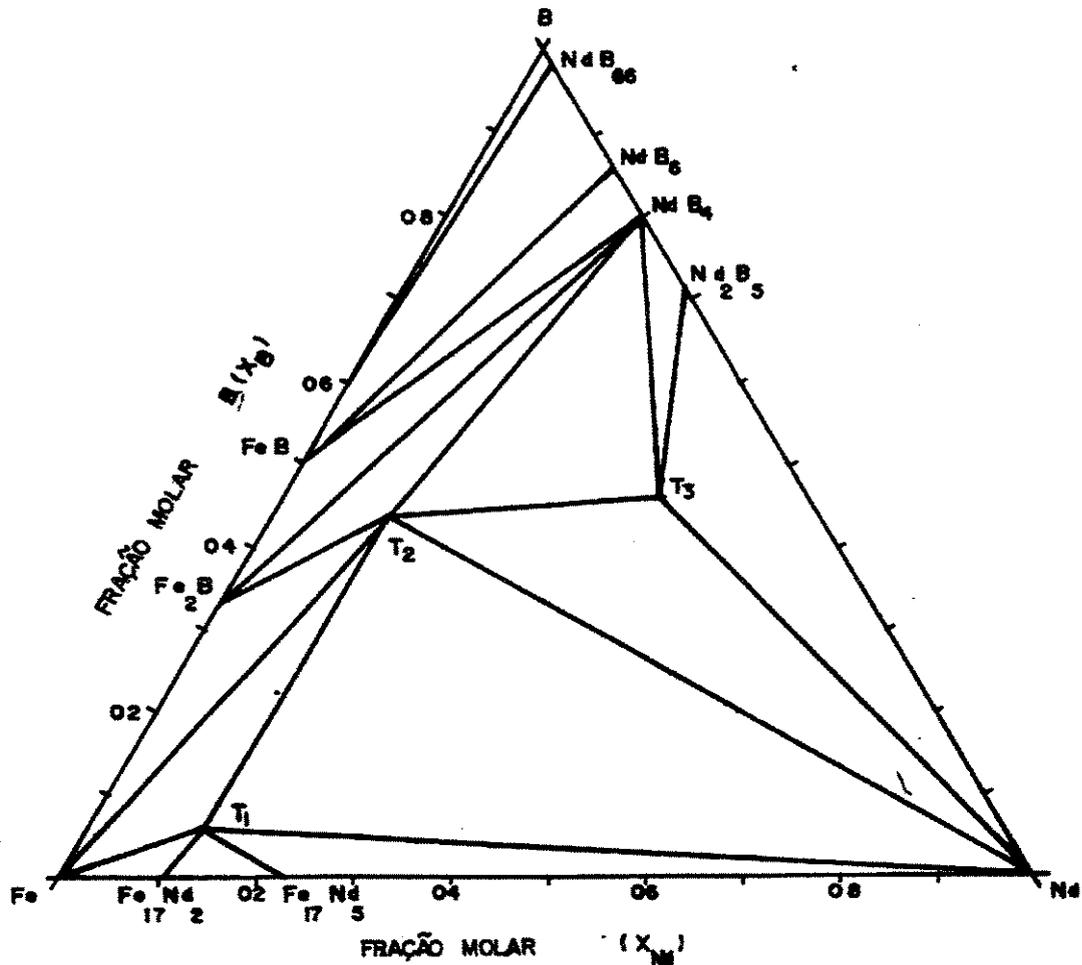


Figura 2.17: Seção isotérmica do sistema Fe-Nd-B à 25°C, onde T<sub>1</sub> é a fase Fe<sub>14</sub>Nd<sub>2</sub>B, T<sub>2</sub> é a fase Fe<sub>4</sub>Nd<sub>1,1</sub>B<sub>4</sub> e T<sub>3</sub> é a fase Fe<sub>2</sub>Nd<sub>5</sub>B<sub>6</sub> (Calculado por Halleman et al., 1995).

Resultados do estudo do comportamento desse sistema a 700°C feito por Cabral (1991) concordam com os encontrados por Chaban et al. (1979) e Buschow et al. (1986), exceto pela presença do composto Fe<sub>17</sub>Nd<sub>5</sub> e dos campos de coexistência das fases Fe<sub>14</sub>Nd<sub>2</sub>B + Nd fase líquida e Fe<sub>17</sub>Nd<sub>5</sub> + Nd fase líquida, propostas por Cabral (1991). O diagrama dessa isoterma é mostrado na figura 2.18.

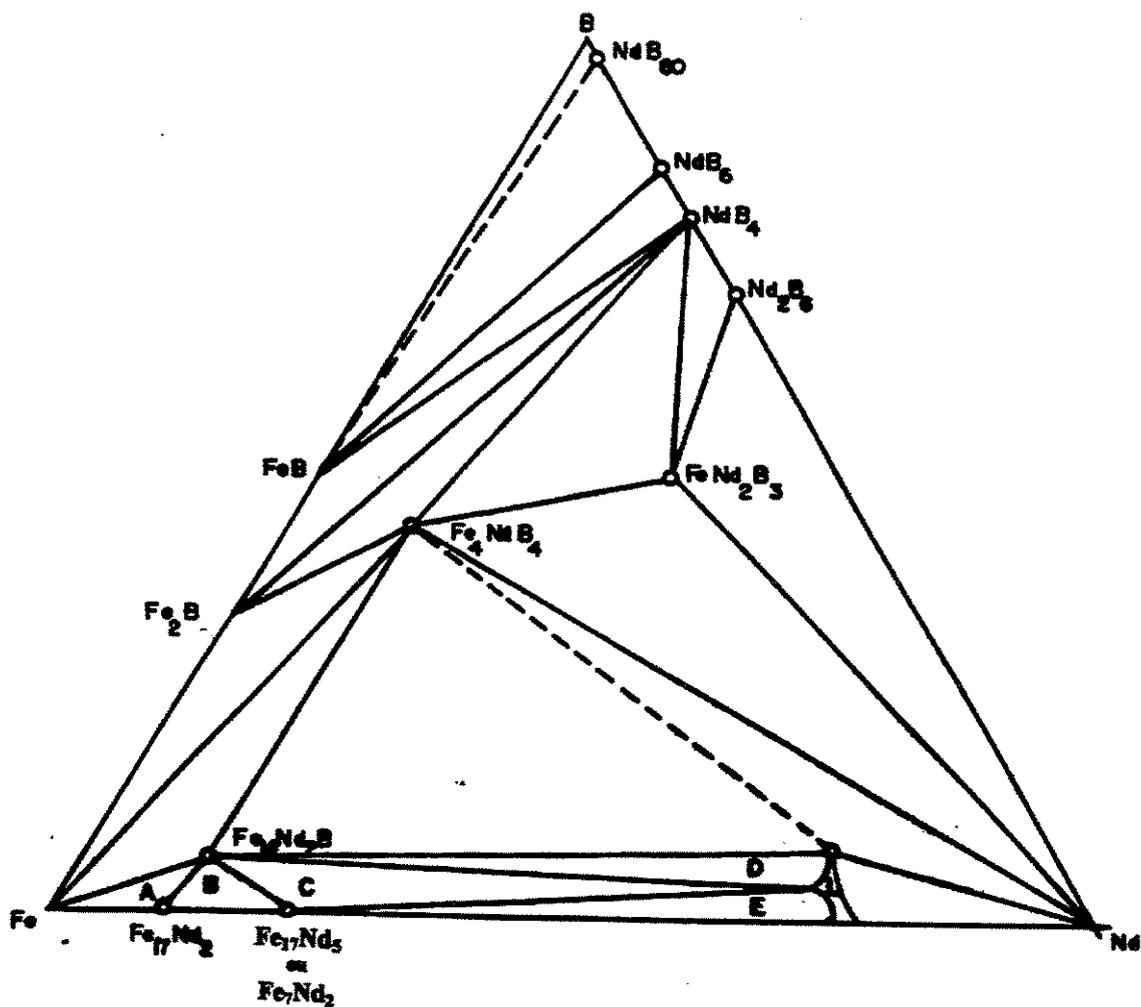


Figura 2.18: Seção isotérmica do sistema Fe-Nd-B a 700°C, proposto por Cabral (1991).

No seu estudo sobre o sistema à 900°C, mostrado na figura 2.19, Buschow et al. (1985), concluíram que as relações de fases não diferem daquelas a 600°C descritas por Chaban et al. (1979), exceto pela coexistência de uma fase rica em Nd a 900°C que toma o lugar da solução sólida de Nd, observada a 600°C.

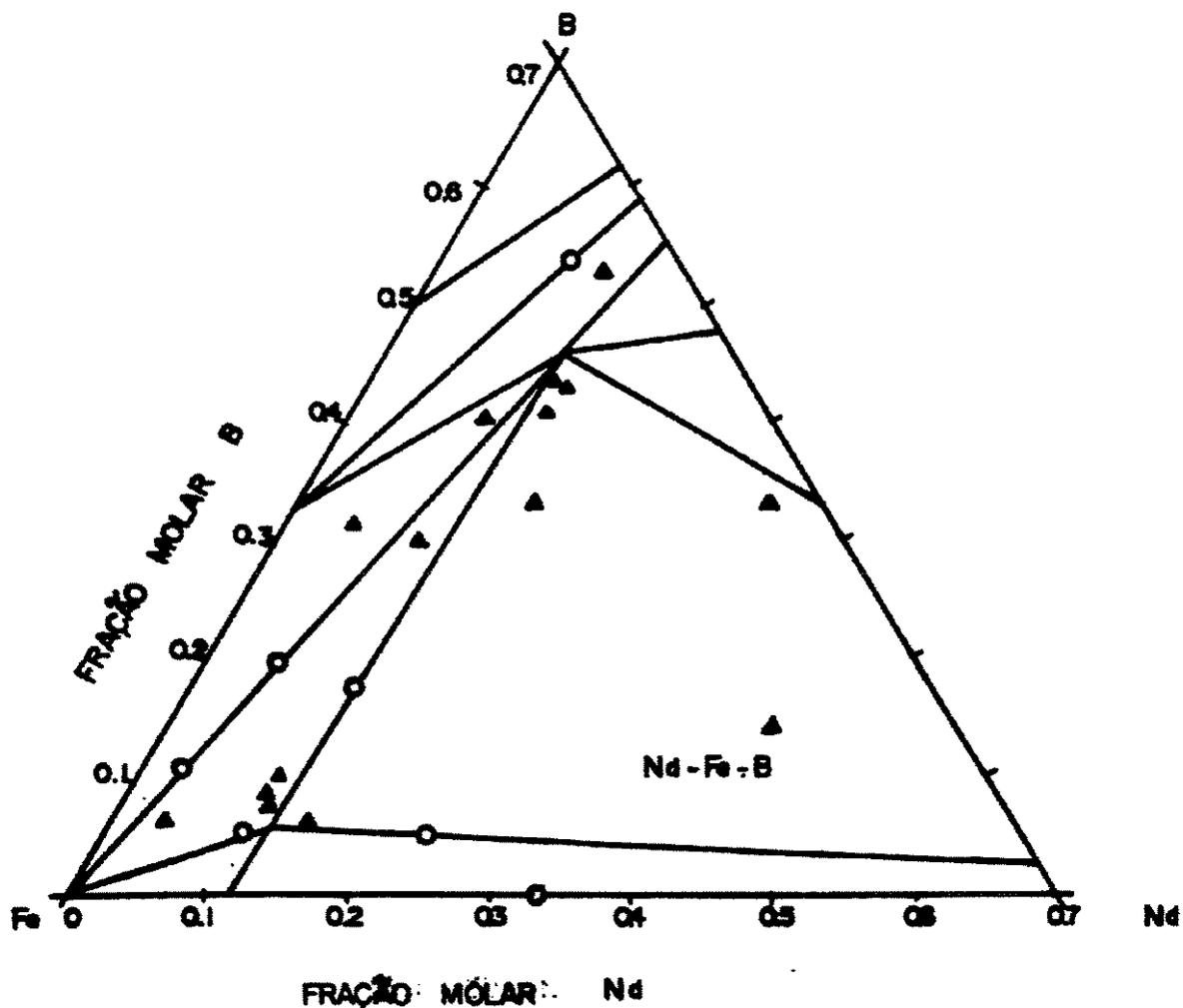


Figura 2.19: Seção isotérmica do sistema Fe-Nd-B a 900°C. Círculos vazios: duas fases; triângulos cheios: três fases. (Após Buschow et al, 1985).

Stadelmaier et al. (1987), que estudaram esse sistema à 1.000°C, verificaram que a essa seção isotérmica está de acordo com as previamente estudadas a 600 e 900°C, a não ser pela existência de um campo de 2 fases: Liq.+Fe<sub>14</sub>Nd<sub>2</sub>B, e pela existência de um campo de 3 fases a 1.000°C onde convivem as fases Fe<sub>2</sub>B, Fe e Fe<sub>14</sub>Nd<sub>2</sub>B. A figura 2.20 mostra essa isoterma.

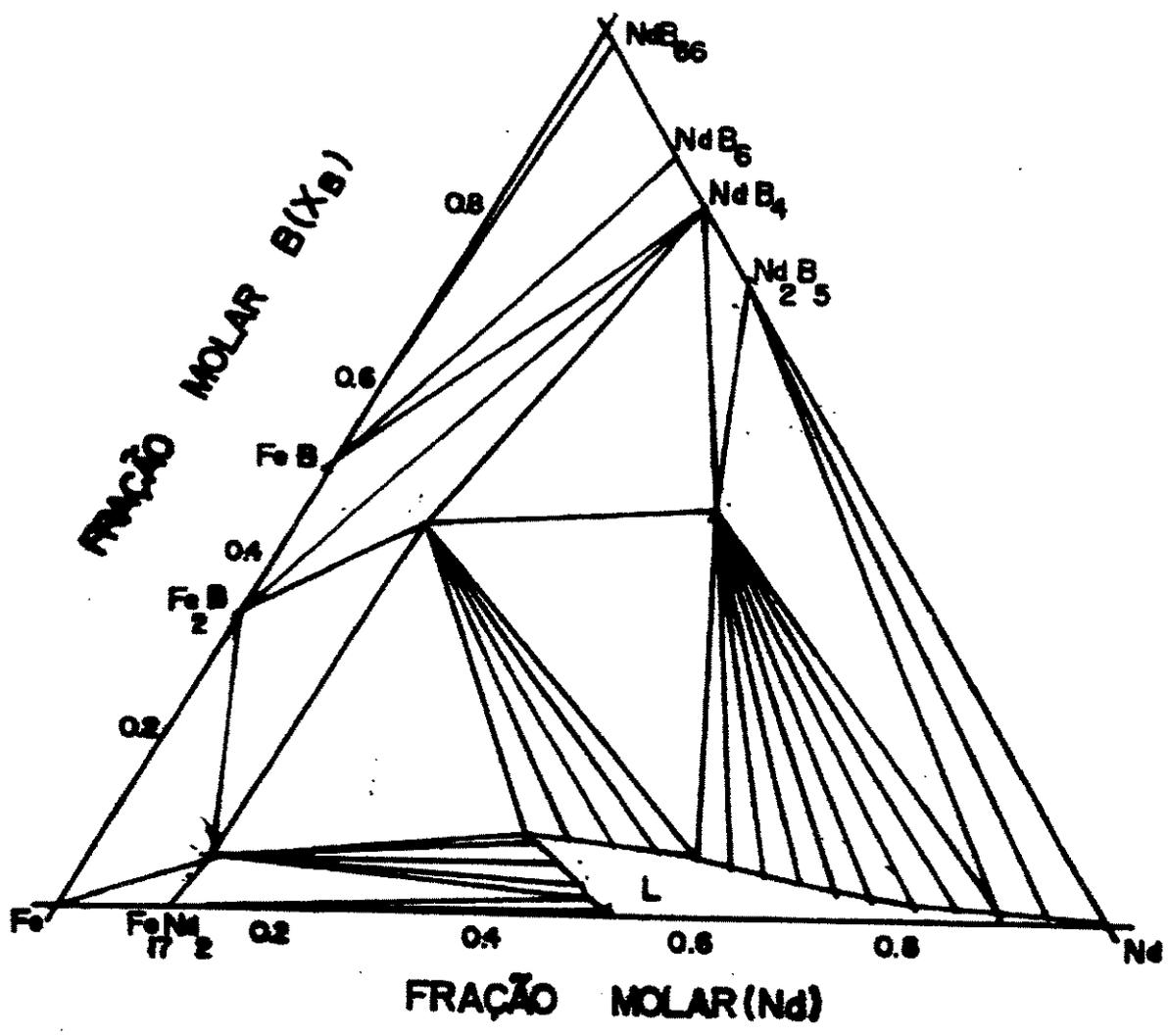


Figura 2.20: Seção isotérmica do sistema Fe-Nd-B a 1.000°C (Calculado por Hallemans et al., 1995).

**2.4.1-Compostos Fe-R-B (R = Terras Raras)**

Asti et al. (1987), apresentaram um estudo bastante detalhado sobre a anisotropia magnética dos compostos  $Fe_{14}Nd_2B$ , citando como um dos problemas mais intrigantes relacionados àqueles, a origem da baixa temperatura de reorientação de spin verificada para os compostos de Nd e Ho, não observada para os de Pr, Dy e Tb.

Boltich e Wallace (1985) analisaram as diferenças entre as reorientações de spin à baixas temperaturas dos compostos  $Fe_{14}Nd_2B$  e  $Pr_{14}Nd_2B$ , propondo uma interpretação para esse comportamento através da proposição de modelos de campo cristalino. Lin et al. (1989) também estudaram o efeito da reorientação de spin para ligas do tipo  $(Fe_{1-x}Y_x)_{14}Nd_2B$  ( $Y=Al, Si, Ti, Cr, Mn, Co, Ni$  e  $Cu$ ), com  $x = 0,05$  e  $0,1$ , provando que a substituição do  $Fe$  por  $Y$  tem uma influência muito maior sobre a temperatura de reorientação de spin do que a substituição do  $Nd$  por outra terra rara.

Sinnema et al. (1989), a partir de estudos de ligas  $Fe_{14}R_2B$ , com  $R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$  e  $Lu$ , e também com o ítrio no lugar da terra rara, chegaram a confirmar a formação do composto de estrutura tetragonal 14-2-1 também para o  $La$ . Eles também apresentaram valores de  $T_c$  para aqueles compostos (tabela 2.16), onde o composto com  $Gd$  apresenta o maior valor, mas cuja magnetização de saturação é muito baixa.

Boltich et al. (1985) observaram uma anisotropia magnetocristalina altíssima para o composto  $Fe_{14}Gd_2B$  e uma temperatura de Curie de  $396^\circ C$ . Já o composto  $Fe_{14}Dy_2B$  apresenta uma magnetização muito baixa para interesses práticos, sendo que o estudo do uso do  $Dy$  e do  $Gd$  em ligas magnéticas tem sido mais intenso para sistemas quaternários (Imaizumi et al., 1987; Missel et al., 1989, Mildrum e Umana, 1988; Tenaud et al., 1990, Tokunaga et al., 1986, Kim e Camp, 1995; Takiishi et al., 1999).

Já foram sintetizados compostos do tipo 14-2-1 com ítrio, tório e com todos os elementos terras raras, sendo que os melhores resultados, em termos de desempenho magnético para essa fase, são apresentados quando ela é formada com o praseodímio ou o neodímio. Uma lista desses compostos e suas características cristalográficas e propriedades magnéticas é mostrada na tabela 2.16.

Tabela 2.16: Propriedades magnéticas e cristalográficas de compostos do tipo  $Fe_{14}R_2B$ , onde:  $a$ ,  $c$  são parâmetros de rede;  $\rho_x$  é a densidade da célula unitária, medida através dos resultados da análise de raios-X;  $\sigma$  é a densidade de magnetização da amostra medida à temperatura ambiente e  $M$  é a magnetização de indução à temperatura ambiente, calculada através dos parâmetros  $\rho_x$  e  $\sigma$  (Sinnema et al., 1989).

$R_2Fe_{14}B$	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$\rho_x$ (g/cm <sup>3</sup> )	$T_c$ (K)	$T_c$ (°C)	$\sigma$ (Am <sup>2</sup> /kg)	$M$ (T)
R = Y	8.757	12.026	6.98	558	285	145	1.271
La	8.822	12.338	7.40	530	257	130	1.208
Ce	8.726	12.057	7.76	425	152	105	1.023
Pr	8.838	12.289	7.43	565	292	109	1.017
Nd	8.792	12.177	7.62	580	307	120	1.148
Sm	8.777	12.105	7.78	616	343	120	1.173
Gd	8.780	12.075	7.90	650	377	77	0.764
Tb	8.785	12.070	7.90	620	347	41	0.411
Dy	8.757	11.990	8.07	585	312	44	0.446
Ho	8.753	11.988	8.12	565	292	40	0.408
Er	8.734	11.942	8.21	550	277	96	0.997
Tm	8.728	11.928	8.26	540	267	114	1.183
Lu	8.712	11.883	8.41	535	262	95	1.004

Ainda não se chegou a um consenso a respeito da origem física da alta coercividade apresentada por esses ímãs, no entanto admite-se que a alta anisotropia magnetocristalina dos compostos  $Fe_{14}R_2B$  é condição necessária para que altas forças coercivas sejam obtidas nesses materiais.

Apesar de todas as divergências sobre os mecanismos que controlam a coercividade dessas ligas, é crescente o interesse em se melhorar o desempenho magnético desses tipos de ligas, pela adição de pequenas quantidades de metais de transição e/ou a de elementos terras raras nos ímãs permanentes de Fe-Nd-B. Croat et al. (1984) reportaram que o Ce e Sm substancialmente reduzem a coercividade dessas ligas produzidas por “*melt-spinning*”, especialmente o Sm. Rabinovich et al. (1995), concluíram que o Pr e o Nd apresentam comportamento similar quando usados individualmente em compostos Fe-R-B, entretanto o Pr geralmente resulta num aumento da coercividade combinada a um decréscimo dos valores

da remanência quando usado para substituir parcialmente o Nd nessas ligas. Já Missel et al. (1989) sugeriram que a substituição do Nd por metais terras raras pesados como o Dy ou o Tb, ou por metais não magnéticos como o Ti, Zr ou Hf resultam em um aumento da anisotropia uniaxial dessas ligas. Abache e Oesterreicher (1985) conferiram que a adição do Dy e do Tb em ligas Fe-Nd-B provocam um aumento significativo da coercividade, acompanhada por uma queda nos valores da magnetização de saturação, e conseqüentemente, do produto energético desses ímãs.

Rabinovich et al. (1995) estudaram ligas de composição  $Fe_{75}Nd_{17-x}Pr_xB_8$  e encontraram uma microestrutura semelhante à encontrada em ligas do tipo Fe-Nd-B: o composto magneticamente duro  $Fe_{14}(Nd,Pr)_2B$ ; o boreto  $Fe_4(Nd, Pr)B_4$  e duas fases ricas em Nd e em (Nd,Pr) respectivamente.

Da mesma forma, foi estudada a adição de metais de transição em substituição ao Fe, como o Co, Al, Mn, Ti, V, Cr, Mo, W e Ni, com a finalidade de se obter melhores valores para a temperatura de Curie e coercividade em ligas do tipo Fe-Nd-B (Buschow, 1989; Weitzer et al., 1990, Leonowicz e Kaszuwara, 1996; Mello et al., 1996). Ma e Narasimhan (1986) produziram ligas de Fe-Co-Nd-B com adição de Ni e Al, onde foi verificado um aumento tanto da  $T_c$  quanto da  $M_s$  para as ligas com Ni.

Trabalhos como os de Arai e Shibata (1985), Fuerst et al. (1986) e Buschow et al. (1988) mostram que em ligas Fe-Nd-B, a substituição de Fe por Co causa um aumento significativo da  $T_c$  desses ímãs em comparação com os ímãs de Fe-Nd-B, mas, em contrapartida, apresentam valores inferiores para as demais propriedades magnéticas. Arai e Shibata (1985) também apresentaram dados sobre a influência da concentração de B e Nd para ligas do tipo  $Fe_{66}Co_{11}Nd_{23-y}B_y$ , verificando mudanças significativas de todas as propriedades magnéticas, tendo-se obtido o maior valor para a coercividade quando  $y = 7$ , para o que a liga apresentou uma  $T_c$  de  $450^\circ C$  e  $(BH)_{max} = 131,3 \text{ kJ/m}^3$ .

Knoch et al. (1989) estudaram o efeito da adição de Al e alumina ( $Al_2O_3$ ) às ligas sinterizadas de Fe-Nd-B, verificando um aumento considerável nos valores de coercividade, especialmente no caso das ligas dopadas com  $Al_2O_3$ , com um aumento de 80% em comparação à liga de Fe-Nd-B. No entanto, a obtenção de altos valores de coercividade aliados a altas temperaturas de Curie parece conflitante. Grössinger et al. (1988) e Schrey (1986) também observaram os efeitos da substituição parcial do Fe pelo Al sobre a microestrutura e as propriedades intrínsecas desses ímãs, revelando que a  $T_c$  e a temperatura de reorientação de spin diminuem com o aumento da concentração de Al na liga, ao mesmo tempo que a coercividade aumenta, provando que a anisotropia da fase, sozinha, não determina a coercividade. Na procura de aliar essas duas propriedades fundamentais à produção de ímãs permanentes de alto desempenho, Jiang et al. (1988), Mizoguchi et al. (1987), Yang et al. (1986), Mizoguchi et al. (1986) e Kaszuwara et al. (1995) produziram ímãs com substituições parciais de Fe por Co e Al, conseguindo resultados promissores, como apresentado na tabela 2.17. Sagawa et al. (1990) relatou significativo aumento nos valores de coercividade e produto-energia em ímãs Fe-Nd-B com adição de vanádio, em consequência desse elemento inibir o crescimento de grãos da matriz, promovendo alta coercividade nas ligas sinterizadas. Schultz et al. (1990) também apresentaram resultados semelhantes para ligas do tipo Fe-Sm-MT (MT = V, Ti, Zr).

Tabela 2.17: Propriedades magnéticas da liga comercial, comparadas com a de ligas com adição de Co e Co+Al (Adaptada de Mizoguchi et al., 1986).

<i>Composição</i>	$B_r$	$(T)$	$H_c$ ( $J/m^3$ )	$(BH)_{max}$ ( $kJ/m^3$ )	$T_c$ ( $^{\circ}C$ )
$Fe_{77}Nd_{15}B_8$	1,2		88	286,5	312
$Fe_{63,5}Co_{16}Nd_{15}B_{5,5}$	1,4		49	329	505
$Fe_{62,5}Co_{16}AlNd_{15}B_{5,5}$	1,3		87,5	326	500

Estudos realizados por Stadelmaier et al. (1987) e Tao e Hadjipanayis (1985) sobre a substituição do B por C, Si, Al, Ge e P mostraram que, comparativamente, os boretos apre-

sentam maior estabilidade térmica que os compostos formados por esses elementos, especialmente em relação aos compostos do tipo  $Fe_{14}Nd_2Me$ . A fase 14-2-1 na liga Fe-Nd-C, por exemplo, só se forma quando a liga no estado bruto de fusão é submetida a um tratamento térmico em um intervalo muito estreito de temperaturas, entre 830 e 880°C (De Mooij e Buschow, 1988; Feng e Wang, 1989). Quando o B é substituído por Al ou por outros metalóides, como o C ou Si, é observada uma queda brusca das temperaturas de Curie apresentadas por aqueles compostos, devido à mudança do raio atômico e à valência que assumem. Tao e Hadjipanayis (1985), também reportaram a existência de pequenas quantidades de uma fase desconhecida com Tc maior que a dos compostos  $Fe_{14}Nd_2B$  em amorfos do tipo Fe-R-Me e Fe-R-Al com R= Gd, Ho e Dy e Me = B, C e Si. Chen e Chin (1990), estudaram a adição de pequenas quantidades de nitreto de boro em ligas com composição comercial ( $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ ), tendo registrado aumento de 20% nos valores da coercividade para uma adição de 0,1% de nitreto de boro. Liu e Luo (1989) mostraram que, quando combinada com a adição de Mo e Nb, o efeito da substituição de B por C nos compostos 14-2-1 sobre a sua Tc é bastante diminuído. Sánchez et al. (1996) reportaram a formação de uma fase metaestável  $A_1$ , com  $T_c = 245^\circ C$ , que se decompõe quando a liga é submetida a um tratamento térmico a 600°C, sendo essa a principal fase formada em ligas de composição  $Nd_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$ , no estado bruto de fusão. Pequenas quantidades de uma outra fase de  $T_c = 290^\circ C$  também foram encontradas para  $x = 0,90$ . Estudos recentes (López et al., 1999; López et al., 2000) reportaram que o tratamento térmico aplicado àquelas ligas não transforma  $A_1$  no composto  $Fe_{14}R_2C$ , como observado para  $x = 0$ , afirmando a formação de uma outra fase, chamada  $D_1$ , com  $T_c = 245^\circ C$ .

A adição de hidrogênio tem sido intensamente estudada nos últimos anos (Tejada et al., 1999; Emura et al., 1998; Tanaka et al., 1997; Fruchart et al., 1997) devido ao fato do hidrogênio intersticial atuar de forma positiva sobre os valores de  $M_s$ , Tc e anisotropia magnética do composto  $Fe_{14}Nd_2B$ , além do efeito da decomposição da fase 14-2-1 em ferro puro,  $NdH_2$  e  $Fe_2B$  (combinada com recombinação da liga sob tratamento térmico em vácuo), quando a amostra é aquecida acima de 650°C em uma atmosfera de hidrogênio, promover a formação de pós com alta coercividade.

Muitos outros estudos sobre a substituição combinada de Fe, Nd e B por outros elementos de liga podem ser encontrados na literatura (Sun et al., 1989; Gudimeta et al., 1986; Hosseini et al., 2000; Huang et al., 1991a, b; Kim et al., 1991; Li et al., 1991).

## **2.5- Ímãs Permanentes com Mischmetal e Didímio**

Junto ao interesse de se melhorar as propriedades magnéticas das ligas à base de elementos terras raras com o incremento ou substituição desses elementos, aumentou também a procura de materiais alternativos que fossem adequados para a produção de ímãs permanentes de baixo custo, uma vez que a obtenção de elementos terras raras puros se dá por um processo bastante complexo e conseqüentemente caro.

O mischmetal (MM) é uma mistura de terras raras resultante da eletrólise de cloretos de metais terras raras leves fundidos, sendo os elementos com maior percentual nessa mistura o Ce, La, Pr e Nd, como mostrado na tabela 2.14. Já o didímio é uma liga metálica dos elementos Nd, Pr e Ce, sendo mais caro que o MM, mas muito mais barato que qualquer um dos elementos de sua composição, além do que, compostos magnéticos produzidos a partir dele exibem propriedades magnéticas muito mais atraentes que os ímãs com MM. A figura 2.21 mostra um fluxograma de obtenção dessas duas misturas metálicas a partir do minério bruto, implantado pela INB.

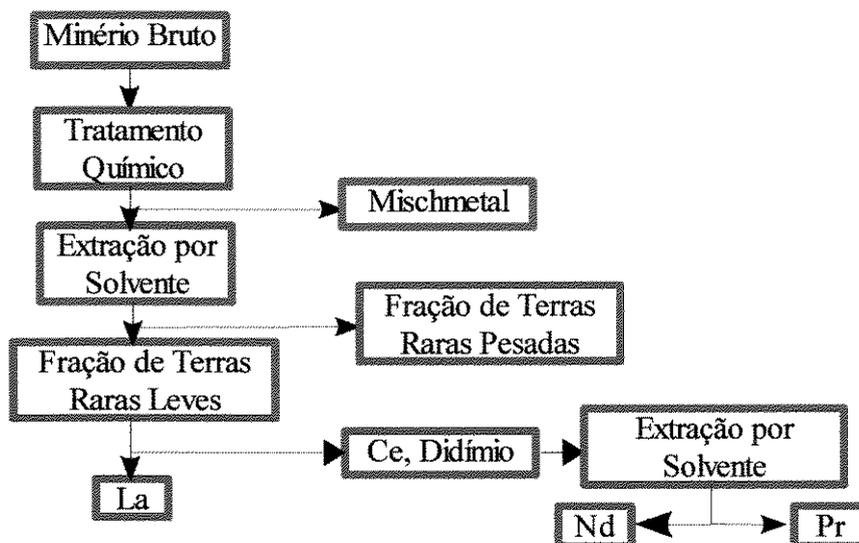


Figura 2.21: Diagrama esquemático simplificado do processo de separação dos elementos terras raras a partir do minério bruto (Rosental, 1999).

Ramesh et al. (1986), mostraram que a microestrutura de ímãs do tipo Fe-DD-B, produzidos pela técnica de metalurgia do pó é semelhante à dos ímãs de Fe-Nd-B e atribuíram os baixos valores de coercividade medidos, à formação de óxidos de terras raras.

Walkiewicz et al. (1983) comparou as propriedades magnéticas de ligas com mischmetal natural e sintético (livre de Cério), combinados com Co, Cu e Mg, sendo que nenhuma composição em especial se mostrou melhor que as demais para todas as propriedades.

Gong e Hadjipanayis (1988) estudaram o comportamento magnético de ligas Fe-MM-B “*melt-spinning*” e sinterizadas. As ligas como fundidas apresentaram baixos valores para coercividade, que eram incrementados após um tratamento térmico entre 600 e 700°C. Esse efeito é consequência do pequeno tamanho de grão da fase  $Fe_{14}MM_2B$  que é formada após a cristalização da fase amorfa. A adição de Al e Dy a essas ligas provocou o aumento da força coerciva acompanhado por uma diminuição da magnetização de saturação. O mesmo efeito foi observado para ligas Fe-MM-B sinterizadas onde o Fe foi parcialmente substituído pelo Al. No entanto, altas con-



centrações de Al resultam em decréscimo tanto da força coerciva como da magnetização de saturação.

Os resultados encontrados por Gong e Hadjipanayis para ligas Fe-MM-B produzidas por “*melt-spinning*” e tratadas termicamente são apresentadas na tabela 2.18.

Tabela 2.18: Propriedades magnéticas das ligas “*melt-spinning*” e tratadas termicamente entre 600 e 700°C (Gong e Hadjipanayis, 1988).

Amostra	Melt-Spinning			Tratadas		
	$M_s$ (T.m <sup>3</sup> /kg)x10 <sup>-5</sup>	$H_c$ 10 <sup>5</sup> .A/m	$T_c$ °C	$M_s$ (T.m <sup>3</sup> /kg)x10 <sup>-5</sup>	$H_c$ 10 <sup>5</sup> .A/m	$T_c$ °C
Fe <sub>75</sub> AlMM <sub>16</sub> B <sub>8</sub>	10,7	0,4	120	11	1,6	245
Fe <sub>75</sub> Al <sub>2</sub> MM <sub>16</sub> B <sub>8</sub>	9,5	0,3	100	10,2	3,3	230
Fe <sub>72</sub> Al <sub>2</sub> MM <sub>18</sub> B <sub>8</sub>	7,5	0,2	200	8,87	3,3	230
Fe <sub>75</sub> AlMM <sub>14</sub> Dy <sub>2</sub> B <sub>8</sub>	7,9	0,16	120	8,82	5,41	240
Fe <sub>74</sub> Al <sub>2</sub> MM <sub>14</sub> Dy <sub>2</sub> B <sub>8</sub>	7,5	0,16	100	8,53	5,57	240
Fe <sub>75</sub> MM <sub>17</sub> B <sub>8</sub>	9,2	0,16	120	10,1	2,63	240
Fe <sub>75</sub> Nd <sub>7</sub> MM <sub>10</sub> B <sub>8</sub>	11,4	0,4	150	10,4	7,48	280
Fe <sub>75</sub> Nd <sub>10</sub> MM <sub>7</sub> B <sub>8</sub>	12,6	0,16	150	11,2	6,52	305
Fe <sub>77</sub> Nd <sub>15</sub> B <sub>8</sub>	13,7	0,4	140	10,6	12,7	321
Fe <sub>14</sub> Nd <sub>2</sub> B	15,7	0,2	170	18,5	5,41	320

Yamasaki et al. (1986) relataram em estudo a respeito da influência da velocidade da temperatura sobre as propriedades das amostras do tipo Fe-MM-B produzidas por “*melt-spinning*”, que essas ligas apresentam desempenho magnético melhor que as ligas do tipo Fe-Ce-B e Fe-La-B, provavelmente em função do aumento da anisotropia resultante da formação de um composto com Ce e La. Além disso, Jurczyk (1988) reportou que o Ce confere maior sinterabilidade a ligas dessa espécie.

Yamamoto et al. (1990), reportaram altos valores de produto energético para ligas de  $Fe_{(91,4-x)}DD_xCo_7B_{1,6}$  obtidas pelo processo de “*melt-spinning*”, tendo sido verificado que à medida que  $x$  aumenta, o valor da coercividade cresce, mas a remanência diminui. O mais alto valor de  $(BH)_{max}$  obtido foi de  $149,1kJ/m^3$ , para  $x = 27$ .

Yang et al. (1985) também compararam o efeito do MM com o das terras raras puras em compostos do tipo  $Fe_{78}R_{15}B_7$ , cujos resultados obtidos para as temperaturas de Curie são mostrados na figura 2.22.

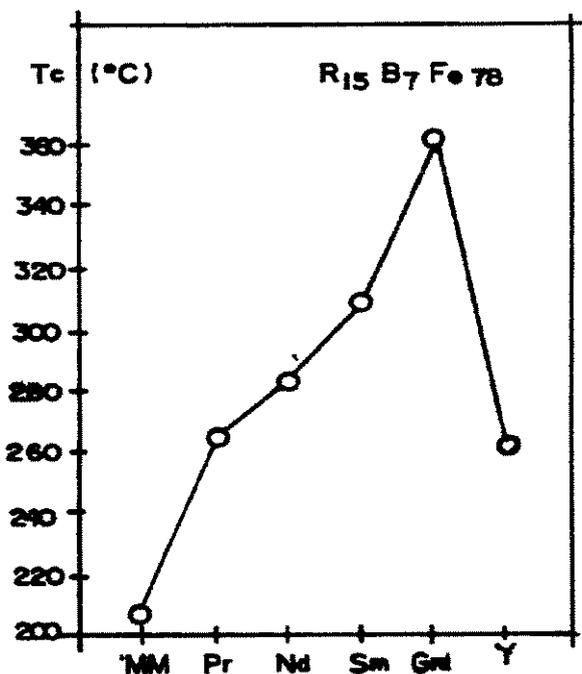


Figura 2.22: Temperaturas de Curie em função dos elementos terras raras R (Segundo Yang et al., 1985).

Estes dados estão de acordo com os obtidos por Sinnema et al. (1989), quanto ao desempenho do Gd em relação aos outros elementos terras raras.

Partindo do fato de que a substituição do Nd por elementos terras raras pesados ou por metais não-magnéticos aumenta a anisotropia uniaxial de ligas a base de Fe-Nd-Co-B e que a adição de Al, Si, V, Cr, Mn, Mo, Ta ou W nessas ligas em substituição ao Fe também colaboram para o aumento dos valores de anisotropia exibidos, Jurczyk (1988) sugeriu a utilização desses elemen-

tos em ligas onde o Fe fosse substituído pelo Co e o Nd pelo MM ou DD (DD = didímio), com a finalidade de diminuir os efeitos dessas substituições sobre a coercividade dessas ligas. Amostras do tipo  $R_2Fe_{12-x}T_xCo_2B$  ( $T = Al$  ou  $Mo$  e  $R = MMS, DD$  ou  $Nd$ ) foram produzidas e para todas as substituições verificou-se que a  $T_c$  decresce com o aumento de  $x$ . Quando o Fe é substituído pelo Mo e Al os valores de magnetização decrescem com o aumento de  $x$  e conseqüentemente os valores de produto-energia são menores. A tabela 2.19 apresenta estes e outros resultados.

Okada et al. (1985) estudaram o efeito da substituição do Nd pelo DD em ímãs do tipo Fe-R-B. Em ligas Fe-DD-B, verificaram que a coercividade aumentava com os valores de B entre 1 e 1,6%. Essas ligas apresentaram propriedades magnéticas que variam muito com a temperatura de sinterização e a quantidade de DD e B utilizadas. Foi relatada também a presença de uma fase rica em Ce, distribuída ao longo do contorno de grão da fase rica em Nd das ligas após sinterizadas e de uma outra rica em Nd+Ce. Observou-se que o ponto de fusão do composto  $Fe_{14}Nd_2B$  era menor para ligas com altas quantidades de Ce, resultando em ligas com boas propriedades magnéticas após sinterização a baixas temperaturas (1.040°C).

Patel et al. (1991), da Ford Motors Company, desenvolveram um ímã permanente à base de Fe-MM-B contendo de 12 a 22% at. de MM e adições de Al, Dy e Ni. Eles encontraram uma microestrutura contendo dois tipos de compostos 14:2:1, que compreendia pelo menos 70% do volume da liga, uma fase 4:1:4, uma fase rica em terras raras e ferro livre.

Paik et al. (1987), prepararam ligas de Fe-Ce-DD-B com valores de coercividades melhorados pela implementação de um tratamento químico de limpeza dos pós dessas ligas após moagem, assim como pelo estudo de diferentes tratamentos térmicos. Os resultados mostraram que longos tratamentos químicos implicam em valores menores de coercividade, assim como tratamentos térmicos acima de 700°C resultaram em aumento da coercividade.

Tabela 2.19: Propriedades magnéticas para os compostos  $Fe_{14}R_2B$  e  $R_2Fe_{12-x}T_xCo_2B$  ( $T = Al$  e  $Mo$ ;  $R = MMS, DD$  ou  $Nd$ ) (todos os valores tomados a  $22^\circ C$ ) (Jurczyk, 1988).

<i>Compostos</i>	<i>T<sub>c</sub></i> (°C)	<i>M<sub>s</sub></i> (T)	<i>H<sub>a</sub></i> (10 <sup>5</sup> A/m)	<i>(BH)<sub>max</sub></i> (kJ/m <sup>3</sup> )*
$MM_2 Fe_{14}B$	215	1,26	32	318
$MM_2 Fe_{12} Co_2 B$	363	1,27	30	326
$MM_2 Fe_{11,95} Al_{0,05} Co_2 B$	360	1,26	41	318
$MM_2 Fe_{11,90} Al_{0,10} Co_2 B$	358	1,26	42	318
$MM_2 Fe_{11,85} Al_{0,15} Co_2 B$	354	1,25	41	310
$MM_2 Fe_{11,95} Mo_{0,05} Co_2 B$	359	1,26	45	318
$MM_2 Fe_{11,90} Mo_{0,10} Co_2 B$	354	1,25	49	310
$MM_2 Fe_{11,85} Mo_{0,15} Co_2 B$	349	1,24	48,5	302
$DD_2 Fe_{14}B$	305	1,57	55	485
$DD_2 Fe_{12} Co_2 B$	442	1,58	53	501
$DD_2 Fe_{11,95} Al_{0,05} Co_2 B$	440	1,57	59	501
$DD_2 Fe_{11,90} Al_{0,10} Co_2 B$	437	1,57	62	493
$DD_2 Fe_{11,85} Al_{0,15} Co_2 B$	435	1,56	64,5	485
$DD_2 Fe_{11,95} Mo_{0,05} Co_2 B$	435	1,56	66	493
$DD_2 Fe_{11,90} Mo_{0,10} Co_2 B$	428	1,55	71	485
$DD_2 Fe_{11,85} Mo_{0,15} Co_2 B$	422	1,54	68	477,5

\* Valor teórico

Huang et al. (1991a) produziram ligas de composição  $(Sm_{1-x}R_x)_2Fe_{17}N_y$ , com  $R = Ce, Nd$  e  $MM$  e  $R = Tb$  ou  $MM$ , mais o ítrio, com o intuito de estudar o efeito da nitrogenação sobre as propriedades magnéticas do composto 17-2 formado com esses elementos de liga, tendo obtido para a composição  $(Sm_{0,6}MM_{0,4})_2 Fe_{17}N_y$  um valor de  $H_a$  muito próximo ao do composto  $Fe_{14}Nd_2B$ , mas com uma  $T_c$   $150^\circ C$  maior que ele. Koo (1984), mostrou que a substituição de 50% de  $Sm$  por  $MM$  em ligas de  $Sm-Fe-Co-Cu-Zr$  produz ímãs com produto-energético maior que  $135 kJ/m^3$ , o que pode ser considerado um bom resultado, uma vez que a liga sem  $MM$  apresenta um valor de  $(BH)_{max}$  em torno de  $199 kJ/m^3$ .

Nos últimos 10 anos, diversos outros grupos de pesquisa revelaram estudos quanto ao uso do DD e do MM como substitutos de terras raras puras em ligas magnéticas, através do uso de diversas técnicas de produção de ímãs, relatando resultados promissores (Zhang et al., 1991; Ko et al., 1997; Betancourt e Davies, 1999; Hosseini et al., 2000).

## 2.6 – Técnicas de Produção de Ímãs Permanentes

A fabricação de ímãs permanentes tem que ser feita de tal forma que, em algum estágio da produção, seja introduzida uma força coerciva ao material. A presença de uma alta anisotropia magnetocristalina é um pré-requisito para que sejam alcançadas altas forças coercivas, mas ela sozinha não é suficiente. Parâmetros importantes são o tamanho de partícula e a presença ou ausência de certos tipos de defeitos que podem atuar como centros de nucleação ou como “*pinning centres*” para paredes de domínios (Buschow, 1989). Ligas magnéticas podem ser produzidas principalmente através dos métodos de fusão, “*melt-spinning*” ou processos de redução-difusão. Uma representação esquemática dos processos de fabricação mais comuns é apresentada na figura 2.23.

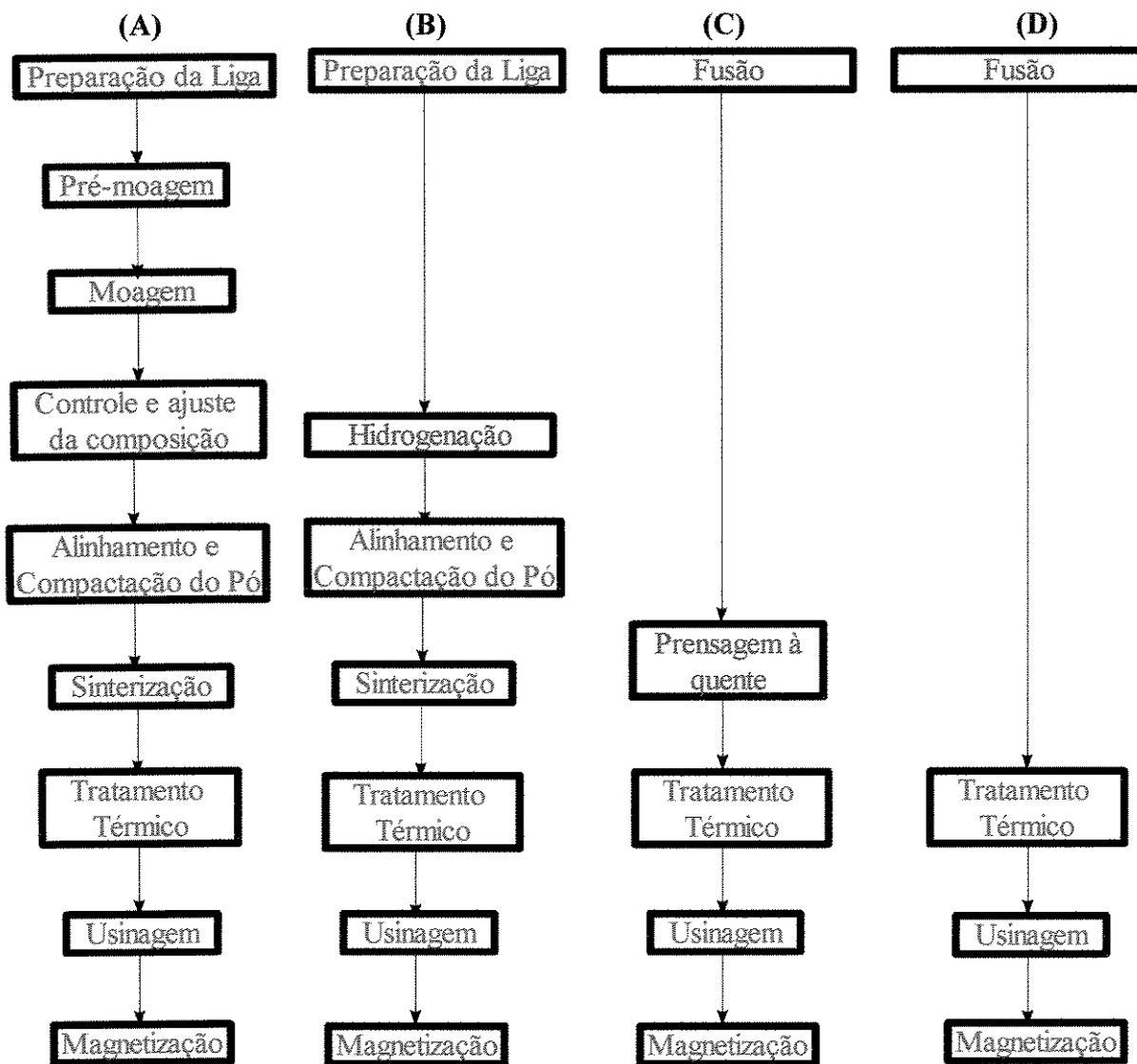


Figura 2.23: Rotas de fabricação mais comuns, aplicadas na produção de ímãs permanentes de terras raras com alta anisotropia (Buschow, 1989).

A rota (A) é a mais usual na fabricação de materiais como o  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ . Nesse processo, a coercividade é conseqüência do pequeno tamanho de partícula e do tratamento de sinterização. O material ligado pode ser obtido por fusão ou por redução calciotérmica. A pulverização do material no estado bruto de fusão pode ser feita mecanicamente (rota (A)) ou por um método mais sofisticado, através do fracionamento do material pela introdução de hidrogênio em sua estrutura cristalina (rota (B)). Esse método aproveita o fato de que muitos intermetálicos de terras raras são capazes de absorver grandes quantidades de hidrogênio, reversivelmente. A absorção de hi-

drogênio leva a uma considerável expansão dos parâmetros de rede do material, e a variação de volume entre as regiões dopadas e as não dopadas durante o processo de absorção do gás, provoca trincas no material, tornando-o extremamente frágil. A metalurgia do pó e seus problemas são completamente evitados na rota (C), na qual lingotes no estado bruto de fusão são conformados a quente, num processo que resulta diretamente em ímãs permanentes. Estes ímãs são anisotrópicos devido ao fato dos efeitos combinados de crescimento cristalino e pressão controladas gerarem uma direção de magnetização preferencial, paralela à direção de prensagem (Nozieres e Delabathie, 1989).

Outras rotas, não incluídas na figura 2.23, foram desenvolvidos para se obter microestruturas compostas de finas partículas, exibindo uma força coerciva suficientemente alta, como o método de mecano-síntese, “*melt-spinning*” ou “boronização”. Uma breve explicação sobre esses procedimentos será feita a seguir.

## 2.6.1 – Métodos de Preparação das Ligas

### 2.6.1.1 - Fusão e Solidificação

Apesar do composto  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$  se formar por meio de uma reação peritética, os limites da região de transformação primária desse composto são consideravelmente mais estreitos que no sistema binário Fe-Nd. O sistema ternário Fe-Nd-B tem um rígido campo de três fases onde os compostos  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ ,  $\text{Fe}_4\text{Nd}_{1,1}\text{B}_4$  e Nd são as fases terminais. Em torno de  $710^\circ\text{C}$  existe um ternário eutético dentro desse campo de três fases, que atua com um agente de formação de líquido, possibilitando a aplicação da técnica de sinterização por fase líquida nessas ligas. Dessa forma, em muitos casos materiais rígidos com composição em torno de  $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$ , também conhecida como composição comercial, foram preparados. No chamado “ímã de duas fases”, a fase boreto é suprimida pela escolha de uma composição nominal conveniente, com o objetivo de diminuir a fração volumétrica da fase não magnética ( $\text{Fe}_4\text{Nd}_{1,1}\text{B}_4$ ) (Schneider

et al., 1987). Maximizar a quantidade da fase 14-2-1 pela redução de Nd próximo à composição estequiométrica parece ser essencial para se obter ímãs com alta energia. No entanto, a precipitação de Fe- $\alpha$  aumenta com a diminuição da quantidade de Nd.

Em ligas com composição  $\text{Fe}_{94-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ , com  $x = 13-15$ , Scott et al. (1996) desenvolveram um método de produção em duas etapas, incorporando lingotes no estado bruto de fusão (processo de pares de difusão, explicado logo a seguir), seguido de tratamentos isotérmicos de maneira a minimizar a quantidade de Fe- $\alpha$  precipitado. Com a diminuição de Nd para 13% na liga como fundida, foram obtidos ímãs com  $B_r=1,45 \text{ T}$  e  $(\text{BH})_{\text{max}} \cong 400 \text{ kJ/m}^3$ .

Ligas de Fe-Nd-B já foram obtidas pelo métodos comuns de fusão em forno de indução e forno a arco, dentre outros, sob atmosfera inerte, partindo de elementos puros ou de blocos pré-ligados, como de Fe-B. A difusão em temperatura elevada pode ser utilizada para sintetizar uma liga a partir de seus componentes (ou pré-ligas) pulverizados. Os pós são misturados, compactados e então aquecidos, ocorrendo simultaneamente a sinterização e a homogeneização da composição. No caso de elementos susceptíveis à oxidação, como os elementos terras raras, é necessária uma atmosfera com teores bastante baixos de oxigênio, pois o processo ocorre a altas temperaturas, com elevada superfície específica e exige tempos razoavelmente longos. A fusão em vácuo não tem vantagens se comparada com a fusão sob gás inerte, uma vez que há uma perda em peso de alguns componentes por volatilização. Um processo semelhante ao da sinterização é o chamado “pares de difusão”, que utiliza a redistribuição dos componentes para a formação das fases desejadas. No caso dos pares de difusão, ao invés de se partir de pós, parte-se de blocos maciços de cada componente. Estes blocos têm superfícies planas que são colocadas uma contra a outra, formando uma interface entre dois elementos. Colocados em temperatura elevada, os elementos se difundem em ambas as direções, formando as fases possíveis no sistema estudado (Neiva, 1998). A microestrutura dos blocos no estado bruto de fusão influencia as propriedades do material final. Estudo apresentado por Ma e Bounds (1991), revela que finos lingotes fundidos (menores que 4,4 mm de espessura) ou uma rápida velocidade

de solidificação (não é citada no trabalho a faixa de velocidades de solidificação) são essenciais para se obter bom desempenho magnético nesse processo de produção de ímãs.

#### 2.6.1.2 – Método “*Melt-Spinning*”

Ligas de Fe-R-B rapidamente solidificadas exibem alta coercividade devido a sua microestrutura com grãos muito pequenos, mas sem a aplicação de um subsequente processamento, sua remanência e produto energético são, em geral, limitados pela orientação aleatória dos grãos (Croat et al., 1984). Composições que possibilitam a produção de ímãs por “*melt-spinning*” com ótimas propriedades magnéticas são ricas em terras raras (R), comparadas com o composto  $Fe_{14}R_2B$ . Este excesso de R causa a formação de uma fase secundária, com um ponto de fusão relativamente baixo. A técnica de “*melt-spinning*” consiste na injeção de um fluxo contínuo de liga fundida sobre a superfície de rolamento de uma roda metálica giratória refrigerada. Forma-se a fita que é continuamente expulsa da superfície, de modo que o fluxo líquido sempre encontra uma superfície livre para se solidificar, o que conduz a elevadas taxas de resfriamento. Diversas outras técnicas baseadas nesse mesmo princípio são utilizadas, produzindo-se fios, flocos ou pós. Se não houver renovação da superfície, pode-se ter a formação de uma camada depositada (Neiva, 1998).

Uma atmosfera com gás inerte ou vácuo protege os elementos terras raras da oxidação durante o processo a alta temperatura. A taxa de resfriamento é da ordem de  $10^5$ - $10^6$  K/s e depende da velocidade da roda metálica.

A microestrutura da fita obtida depende da taxa de resfriamento do material fundido. Para uma dada composição, a melhor combinação de coercividade intrínseca e remanência é obtida dentro de uma estreita faixa de velocidades para a roda giratória, v. Pinkerton (1986), por exemplo, relatou que no caso de ligas Fe-Nd-B, valores

de  $v_c$  em torno de 21 m/s são os mais adequados para se produzir boas fitas. Ótimas propriedades magnéticas foram alcançadas quando o material obtido consistiu de pequenos cristalitos poliédricos de  $Fe_{14}Nd_2B$ , cada um sendo envolvido por uma fina camada (2-3 nm) da fase nanocristalina rica em Nd (Croat et al., 1984). Os grãos são aleatoriamente orientados. O diâmetro dos grãos (20-80 nm) é menor que o diâmetro crítico ( $d_c$ ), abaixo do qual uma partícula esférica isolada terá um único domínio magnético, estimado em torno de 150 nm (Mishra, 1986) ou 300 nm (Livingston, 1985). A fase de contorno de grão ocupa apenas uma pequena porcentagem do volume, mas é responsável pela alta coercividade alcançada nos materiais obtidos pelo processo de “*melt-spinning*”. Geralmente, as melhores propriedades magnéticas são obtidas apenas para um conjunto bem estreito de parâmetros tecnológicos. Dessa forma, em fitas com composição  $Fe_{82,4}Nd_{13,1}B_{4,5}$ , uma indução remanente acima de 0,9 T em combinação com valores de coercividade  $H_c \cong 1,1$  MA/m foram verificadas para  $v_c = 16-20$  m/s, como mostrado na figura 2.24.

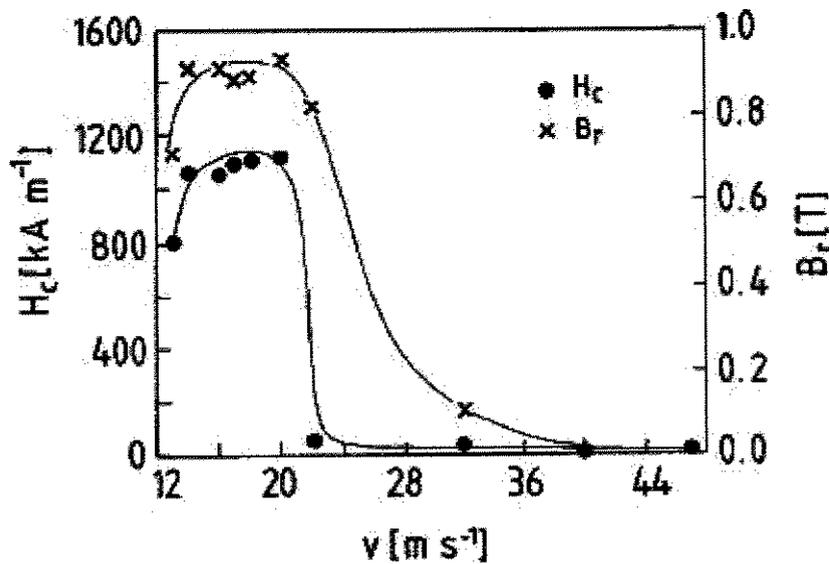
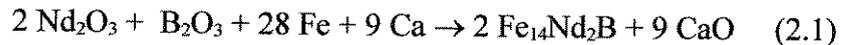


Figura 2.24: Campos coercivos  $H_c$  e indução remanente,  $B_r$ , de fitas obtidas pelo processo de “*melt-spinning*”, em função da velocidade de rotação da roda refrigerada (Manaf et al. 1991).

### 2.6.1.3 – Processo de Redução-Difusão (R/D)

A redução metalotérmica é uma técnica usual para obtenção de terras raras. Se ela for realizada na presença de um metal de transição, este pode formar uma liga com a terra rara. As principais vantagens do processo R/D são que ele utiliza óxidos de terras raras como matéria-prima, que são relativamente mais baratos que os metais puros e a produção direta de pós de ligas convenientes para moagem. Entretanto, as quantidades de cálcio e o oxigênio desses pós são maiores que em ligas produzidas pelos processos de fusão. A produção de  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$  por meio da redução calciotérmica de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  e  $\text{B}_2\text{O}_3$  pode ser representada pela equação (Zabala et al., 1986):



Alternativamente, o boro poderia ser introduzido de outra maneira, como na forma combinada de Fe-B (Liu et al., 1991; Guillherme e Paschoal, 1992). As etapas usadas no processo tradicional de R/D são mostrados na figura 2.25.

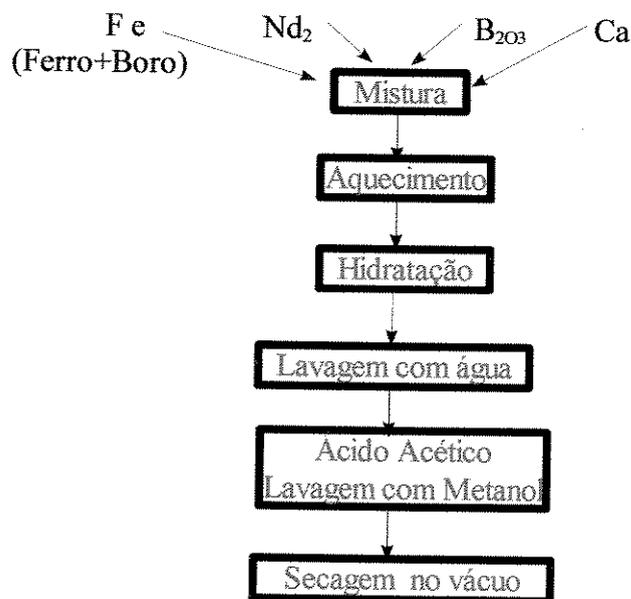
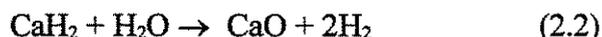


Figura 2.25: Etapas no processo de R/D usados para produzir ligas de Fe-Nd-B (Burzo, 1998).

Pós dos materiais de partida são misturados com um ligante e depositados em um reator de aço, que é fechado e introduzido em um forno. O tempo e temperatura de aquecimento variam de 2 a 16 horas e de 1.100 a 1.200°C. Esse processo é realizado sob atmosfera de hidrogênio. Depois disso, o reator é transferido para uma câmara resfriada e purgada com argônio, que é removido para hidratação da amostra após alcançada a temperatura adequada. As seguintes reações são consideradas para acontecerem durante essa etapa:



Ambas as reações são exotérmicas e resultam em uma mudança da forma do material, que eventualmente se transforma em um pó muito fino. O tempo necessário para hidratação é de 3-4 dias. O pó é então colocado em um becker de água gelada e mecanicamente agitado para dissolver o limo. A fração rica em Fe-Nd-B se separa do limo, assentando-se no fundo do becker, sendo removido por decantação. Essa etapa do processo ocorre com a temperatura da água permanecendo entre 15 e 20°C. O limo residual é dissolvido por meio de uma solução de ácido acético com pH entre 6 e 7. A solução é então decantada e o pó submetido a uma lavagem de água, seguida de outra de metanol. O pó úmido é colocado em um dessecador aquecido, sendo secado a uma temperatura máxima de 40°C.

O maior problema nesse processo é a perda de Nd, particularmente nas etapas de lavagem. Esta perda resulta da ação corrosiva entre a água e a fase rica em Nd. Essa perda pode presumivelmente ser reduzida pela diminuição da quantidade da fase rica em Nd no produto final. Uma das formas é se produzir pós de Fe<sub>14</sub>Nd<sub>2</sub>B com composição próxima da estequiométrica. Outros grupos de pesquisadores apresentaram variações para o processo, como a adição de outros compostos à matéria-prima de partida (Okajima et al., 1987), a troca total (Sun et al., 1988) ou parcial do Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Liu et al., 1991), ou ainda a obtenção de pós hidretados no final do processo (Ram e Joubert, 1992).

#### 2.6.1.4 – Mecano-Síntese (“*Mechanical Alloying*”)

Ao invés do processo convencional, no qual uma mistura de componentes é fundida e uma liga sólida é obtida por solidificação, nesta técnica, os elementos constituintes da liga são colocados em contato íntimo por meio de impacto mecânico, usualmente em moinhos planetários. A carga é colocada no interior de um recipiente junto com bolas de moagem. A energia de impacto dependerá da massa das bolas e de sua velocidade em relação às paredes do recipiente. As partículas de pó metálico são intensamente deformadas pela colisão das bolas e então são formadas, a frio, camadas de partículas. Dependendo da termodinâmica do sistema, da conformabilidade mecânica dos pós de partida e das condições de moagem, a reação interdifusional para formação da liga desejada pode acontecer durante a moagem, ou durante um tratamento térmico posterior (Eckert et al., 1991; Neiva, 1998). O método pode ser usado em escala de laboratório para a preparação de ímãs permanentes (Burzo, 1998).

O processo gera calor, elevando a temperatura do sistema. Este fato, aliado às elevadas superfícies específicas envolvidas, torna o produto muito suscetível à oxidação. Dessa forma, no caso de processamento de ligas com terras raras, o recipiente de moagem deve ser bem vedado e conter uma atmosfera não oxidante. A produção de ligas de Fe-Nd-B por esse processo é geralmente feita sob atmosfera de argônio. Durante a moagem, primeiro é formado um pó com uma microestrutura de camadas de Fe e Nd. O pó de boro, da ordem de submicron, continua indeformado. Ele é capturado pela colisão de partículas de Fe e Nd, e em seguida embutido na interface Fe/Nd. Moagens mais longas refinam a microestrutura da camada de pós. Pelo processo de mecano-síntese, a camada de composto de Fe/Nd é energeticamente favorecida. A fase magneticamente dura  $Fe_{14}Nd_2B$  forma-se pela aplicação de um tratamento térmico posterior. Devido à microestrutura extremamente fina do pó moído, a reação pode se realizar à relativamente baixas temperaturas ou com tempos de reação bastante curtos. Valores de coercividade ótimos podem ser obtidos após tratamento térmico a  $700^{\circ}C$  por 15-30 minutos. O tamanho do grão da fase 14-2-1 é da ordem de 50 nm. O tratamento térmico de materiais como moídos resulta em pós magneticamente isotró-

picos.

Wecker et al. (1994) prepararam pós de Fe-Nd-B por mecano-síntese com adições de Dy, Co e Ga usando um moinho de bolas com alta-energia. O mesmo método foi usado por Handstein et al. (1996) para obter amostras de  $Fe_{79,1}Al_{0,3}Nd_{14,8}B_{5,8}$  e  $Fe_{72}Co_5Ga_{0,5}Nd_{16}B_{6,5}$ . Ímãs de Fe-Nd-B com nanoestrutura foram obtidos por Gong et al. (1994), usando esse método. Chen et al. (1995) estudaram a obtenção de pós de  $Nd_{15-x}Fe_{77-2x}B_{8-3x}$  usando Nd comercial e lingotes de Fe-B como materiais de partida, enquanto Neu et al. (1996) analisaram a influência de diferentes adições às ligas baseadas na composição  $Fe_{88}Nd_8B_4$ . Para a adição de Zr e Si, valores de remanência em torno de 1,1 T e  $H_c = 0,32 - 0,34$  MA/m foram obtidos.

#### 2.6.1.5 – Método da Boronização

A produção de ímãs uniaxialmente anisotrópicos de Fe-Nd-B foi conseguida por meio o uso de pós de Fe-Nd e B (Endoh et al., 1988). A matriz  $Fe_{17}Nd_2$  tem anisotropia planar (Burzo et al., 1990) e conseqüentemente este composto não é útil para a fabricação de ímãs permanentes. A boronização de pós magnéticos de Fe-Nd pode produzir a fase  $Fe_{14}Nd_2B$  uniaxialmente alinhada e resultar na fabricação de ímãs permanentes com coercividade moderada.

Pós de B,  $Fe_3B_7$  e  $Fe_5B_5$  foram usados por Endoh et al. (1988) como fontes de boro. A boronização pelo  $Fe_3B_7$  resultou numa boa anisotropia magnetocristalina comparada com a boronização feita pelo uso do  $Fe_5B_5$ . A adição de uma pequena quantidade de B na liga Fe-Nd aumenta de forma substancial a sua anisotropia magnetocristalina e as propriedades resultantes são bastante melhoradas. Propriedades magnéticas típicas obtidas a partir de ligas produzidas pela reação de  $Fe_{76,5}Nd_{16,5} + B_7$  e de  $Fe_{76,5}Nd_{16,5}B + B_6$  são  $B_r = 0,94$  e  $1,24$  T,  $H_c = 0,74$  e  $0,67$  MA/m e  $(BH)_{max}$  de  $164$  e  $297$  kJ/m<sup>3</sup>, respectivamente (Endoh et al., 1988).

## 2.6.2 – Processos de Pulverização

### 2.6.2.1- Moagem Mecânica

As amostras na forma de lingote, após fundidas, podem ser quebradas sob atmosfera de nitrogênio, de forma a se obter partículas com tamanho de grão da ordem de 500  $\mu\text{m}$  e dessa forma serem submetidas ao processo final de moagem (Ormerod, 1985). As ligas preparadas pelo método calciotérmico têm, geralmente, um tamanho de partícula que permite a sua moagem sem a necessidade de etapas prévias de diminuição de tamanho de partícula.

Pós finos podem ser obtidos por moagem em moinhos de bolas, sob um meio líquido orgânico (ciclohexano, tolueno, freon) ou sob uma atmosfera inerte, sendo posteriormente seco sob vácuo ou aquecido em uma atmosfera de argônio. Um outro método também utilizado é o de “*jet milling*”, que garante uma distribuição de tamanho de grão mais estreita no pó obtido. As condições de moagem são selecionadas de modo a se obter um tamanho de partícula bem uniforme, e ao mesmo tempo evitando ao máximo a contaminação com oxigênio. É interessante notar que aumentando a quantidade de oxigênio na amostra, até um certo limite, observou-se uma elevação da resistência à corrosão, assim como uma melhora nas propriedades magnéticas dos ímãs sinterizados (Tokuhara e Hirosawa, 1991; Kim e Camp, 1995; Scott et al., 1996). Por exemplo, na liga  $\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{51}\text{Nd}_{29}\text{Dy}_4\text{B}_{1,15}$  (% peso) com e sem Nd, os valores de coercividade aumentam rapidamente com o aumento de oxigênio, até o valor de 0,4% (% peso) e a partir de então começa a cair, como mostrado na figura 2.26 (Kim e Camp, 1995).

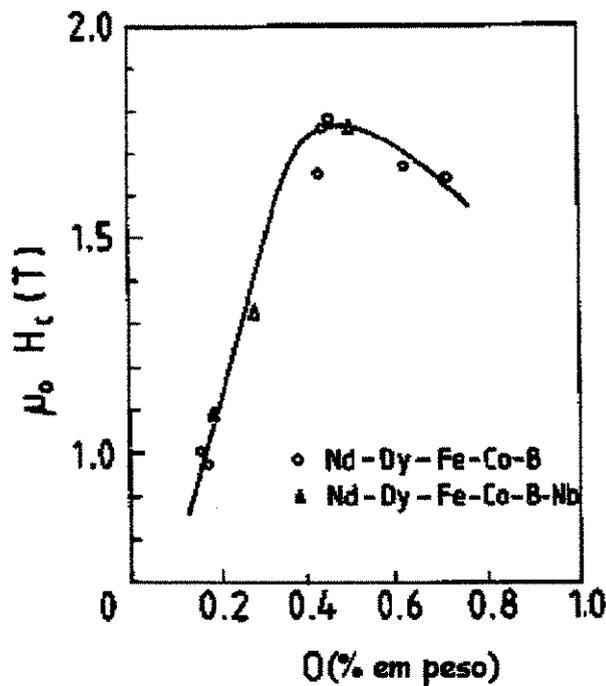


Figura 2.26: Variação do campo coercivo  $H_c$  para as ligas Nd-Dy-Fe-Co-B e Nd-Dy-Fe-Co-B-Nb em função da quantidade de oxigênio (Kim e Camp, 1995).

Bogatin et al. (1991), após moerem ligas de Fe-Nd-B na água e secarem com vácuo o material produzido por essa moagem, passivaram os pó a uma temperatura adequada em um meio com nitrogênio ou dióxido de carbono. Durante a passivação, uma película protetora, composta de um nitreto e/ou uma fase carbonetada é formada na região superficial das partículas. Este pó não é pirofórico (como o mischmetal é) e pode ser guardado ao ar livre sem perda de suas propriedades magnéticas.

Geralmente a moagem em moinho de bolas sob baixa energia é utilizada para a redução do tamanho de grãos da liga, com o objetivo de se obter um material com coercividade alta e a formação de partículas de mono-domínio para se promover um bom alinhamento magnético do material (Buschow et al., 1986). Moagens intensas acabam resultando em um significativo decréscimo na coercividade do material, devido às deformações que ocorrem na superfície das partículas (Gudimetta et al., 1986; Stadelmaier e Liu, 1986). Também é sabido que moagens sob altas energias causam decomposição da fase 14-2-1 em Fe- $\alpha$  e em uma fase amorfa (Alonso et al., 1992;

Harada e Kuji, 1992; Harada e Kuji, 1996; Miao et al., 1996a, b, c; Jurczyk et al., 1995; Yartys et al., 1996; Zeng et al., 1999). O tamanho médio de partícula das ligas comerciais ( $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$ ) diminui até a obtenção do valor mínimo de  $1\mu\text{m}$ , à medida que o tempo de moagem aumenta. Uma vez alcançado esse tamanho, nenhum aumento no tempo de moagem é capaz de modificar o tamanho de partícula desse material. A coercividade máxima de  $0,62\text{ T}$  foi obtida para pós moídos por uma hora. Tempos mais longos de moagens resultam no decréscimo desse valor devido à formação de materiais amorfos e  $\text{Fe-}\alpha$  (Harada e Kuji, 1992). Depois de 12 horas de moagem, a fração de fase amorfa alcança seu valor máximo e  $\text{Fe-}\alpha$  começa a se formar. Para moagens maiores que 40 horas, a fração de  $\text{Fe-}\alpha$  e fase amorfa continua constante (Miao et al., 1996a). Um processo de decomposição em 2 estágios foi relatado, inicialmente envolvendo desordenamento e amorfização parcial da fase 14-2-1, seguida por uma reação de decomposição, envolvendo a formação de  $\text{Fe-}\alpha$  e de uma fase amorfa com quantidade de ferro reduzida. Cerca de 80% de amorfização da fase 14-2-1 ocorre antes da formação da fase  $\text{Fe-}\alpha$ . O segundo estágio de decomposição envolve a formação da fase  $\text{Fe-}\alpha$  a partir da fase amorfa. A natureza do processo de recristalização que ocorre quando esse material é submetido a um tratamento térmico posterior, depende do tempo de moagem, ocorrendo um processo em 2 estágios quando o  $\text{Fe-}\alpha$  está presente na estrutura do material como moído. Com a recristalização completada, diferenças na estrutura do material moído não afetam significativamente as propriedades magnéticas resultantes. Dessa forma, quando seguido de tratamento térmico, a moagem com bolas sob alta energia pode ser utilizada (Harada e Kuji, 1992; Jurczyk et al., 1995). Por exemplo, o material amorfo submetido a tratamento térmico apresenta uma coercividade de  $1,19\text{ T}$  (Harada e Kuji, 1992).

Geralmente, durante a moagem dos ímãs sinterizados ou pré-sinterizados de  $\text{Fe-Nd-B}$ , há uma perda de uma fração do valor de suas coercividades (Stadelmaier e Liu, 1986; Li et al., 1991). Através da aplicação de um tratamento térmico adequado nos pós, uma significativa restauração da coercividade e da curva de histerese é observada. Isto sugere que as perdas das propriedades magnéticas durante o processo de moagem são devidas à deformação plástica a frio, que causa tensões que podem ser ter-

micamente aliviadas. Ligas modificadas pela adição de outros elementos geralmente parecem ser menos sensíveis aos efeitos do fracionamento mecânico, presumivelmente pelo fato delas serem mais frágeis (Li et al., 1991).

#### 2.6.2.2-Processo de Decrepitação pelo Hidrogênio (HD)

O tratamento com hidrogênio de materiais de Fe-Nd-B a baixas temperaturas e sob pressões entre moderadas e altas, geralmente causa fragilidade e fratura, resultando na decrepitação espontânea, ou tornando o material mais facilmente triturável para a obtenção de pós finos de material (Harris et al., 1985; De Reotier et al., 1985). Este método foi usado na preparação de pós a partir de lingotes de ligas de Fe-Nd-B no estado bruto de fusão (McGuinness et al., 1990), de ímãs sinterizados de Fe-Nd-B (Cadowan e Coey, 1986; McGuinness et al., 1986; Harris, 1987), de fitas de Fe-Nd-B obtidas pelo processo de “*melt-spinning*” (Mishra, 1986; Doser et al., 1991; Panchanathan et al., 1991; Meisner e Panchanathan, 1993b), em lingotes anisotrópicos de ímãs deformados de Fe-Nd-B (Eshelman et al., 1988; Nozawa et al., 1988; Croat, 1989; Tokunaga et al., 1989; Meisner e Panchanathan 1993a, 1994) e ainda em ligas obtidas pelo processo de mecano-síntese (Handstein et al., 1996).

O processo de absorção de hidrogênio depende do tipo de amostras que precisam ser pulverizadas. Em todos os casos, a absorção ocorre em 2 estágios. Primeiro, a fase rica em Nd reage com o hidrogênio nos contornos de grão e depois esta reação leva ao processo de hidrogenação da fase 14-2-1 (Moosa e Nutting, 1988). Um aumento no volume da fase hidrogenada rica em Nd causa fissuras entre os grãos da matriz. O hidrogênio penetra facilmente através dessas fissuras para o interior da liga e a hidrogenação da matriz é seguida por uma fratura intergranular. Um tamanho de grão menor e um contorno de grão mais frágil são necessários para se obter um material mais fino diretamente do processo HD. Dessa forma, o processo HD realizado a baixa temperatura pode ser usado de forma a atacar somente a fase rica em Nd.

A absorção de hidrogênio reduz drasticamente a anisotropia intrínseca da fase  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$  (Oesterreicher e Oesterreicher, 1984) e conseqüentemente os valores da coercividade magnética são substancialmente reduzidos. À temperatura de  $600^\circ\text{C}$ , ocorre a dessorção final do hidrogênio e a coercividade intrínseca é completamente restaurada.

A degradação em torno de  $250^\circ\text{C}$  e a restauração a  $600^\circ\text{C}$  da coercividade intrínseca, são consistentes com a decomposição do hidrogênio nas fases intergranulares, ocorrendo a formação de ferro e hidretos de terras raras aproximadamente a  $250^\circ\text{C}$  e subseqüente recombinação da fase magnética quando o hidrogênio é completamente liberado da liga, à temperaturas acima de  $600^\circ\text{C}$  (Burzo, 1998).

As temperaturas de hidrogenação e de dessorção, assim como a pressão de hidrogênio relatada por vários autores são diferentes, particularmente para vários tipos de materiais (Harris et al., 1987; Moosa e Nutting, 1988; Cadogan e Coey, 1986; McGuinness et al., 1986; Takeshita e Nakayama, 1989; Stiller et al., 1994).

O hidrogênio também pode ser removido da liga durante o processo de sinterização (Harris et al., 1985, 1987). Isto acontece em torno de  $200^\circ\text{C}$  para a matriz  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$  e em torno de  $700^\circ\text{C}$  para a fase rica em Nd. Os ímãs preparados a partir de pós hidretados exibem uma coercividade intrínseca superior, comparada com a dos ímãs preparados a partir de pós completamente desidrogenados. Entretanto, a remanência e o produto energético desses últimos são significativamente maiores (Faria et al., 1996).

As propriedades magnéticas dos ímãs obtidos a partir dos pós produzidos pelo processo de moagem (rota A da figura 2.23) e pelo processo de HD são similares, uma vez que eles possuem tamanhos parecidos (Panchanathan et al., 1991). No entanto, a estabilidade química dos pós obtidos pelo método HD é sensivelmente maior (Eshelman et al., 1988; Tokunaga et al., 1989).

A produção de pós de Fe-Nd-B pela combinação das técnicas de HD com o

processo de mecano-síntese já foi relatada por outros pesquisadores (McGuinness et al., 1986, 1989; Yartys et al., 1996).

### **2.6.2.3 - Processo de Hidrogenação-Decrepitação-Dessorção-Recombinação (HDDR)**

Quando tratada termicamente sob atmosfera de hidrogênio, acima de 650°C, a fase 14-2-1 se decompõe em um hidreto de Nd, ferro e Fe-B (Cadogan e Coey, 1986). Takeshita e Nakayama (1989) relataram que pós de Fe-Nd-B magneticamente coercivos poderiam ser produzidos por um tratamento de “hidrogenação-desidrogenação”, que foi interpretado por McGuinness et al. (1990) em termos de uma reação de Hidrogenação-Decrepitação-Dessorção-Recombinação. O pó resultante pode ser utilizado tanto para a produção de ímãs aglomerados como para ímãs densos conformados a quente. Uma revisão sobre os fundamentos e aspectos práticos do processo HDDR foi escrita por Gutfleisch e Harris (1995). As curvas da figura 2.27 mostram como ocorrem os processos de absorção e dessorção do hidrogênio para as ligas  $Fe_{76}Nd_{16}B_8$  e  $Fe_{82.3}Nd_{11.8}B_{5.9}$  ( $Fe_{14}Nd_2B$ )

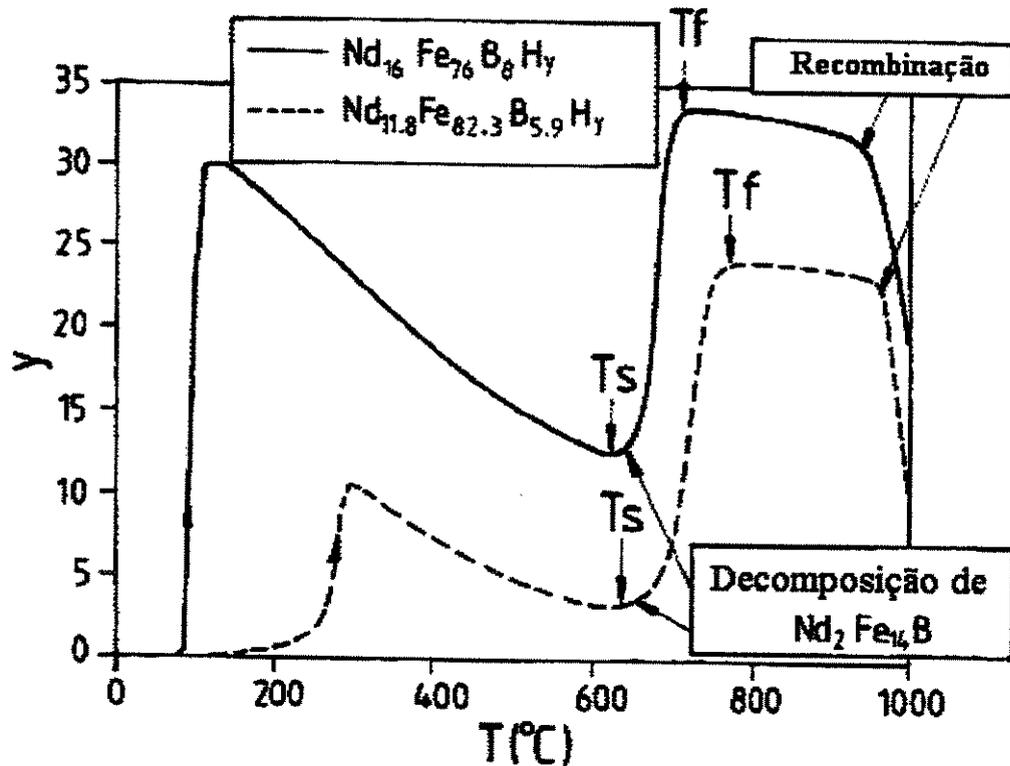


Figura 2.27: Curvas TPA para as amostras  $\text{Fe}_{76}\text{Nd}_{16}\text{B}_8\text{H}_y$  e  $\text{Fe}_{82,3}\text{Nd}_{11,8}\text{B}_{5,9}\text{H}_y$  aquecidas sob atmosfera de 100 kPa de  $\text{H}_2$  a  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  ( $T_s$  = temperatura inicial e  $T_f$  = temperatura final) (Gutfleisch e Harris, 1995).

A primeira etapa do processo HDDR é a hidrogenação do material, resultando em sua decrepitação, do mesmo modo que ocorre para o processo HD. Esta etapa é seguida pela contínua dessorção do hidrogênio até cerca de  $650^\circ\text{C}$ . Na liga com estequiometria próxima à do composto 14-2-1, a uma pressão inicial de 1 bar de hidrogênio, praticamente todo o hidrogênio é absorvido antes da reação de decomposição começar (Verdier et al., 1994), o que acontece somente em torno de  $650^\circ\text{C}$ , produzindo uma mistura de Fe- $\alpha$ , hidreto de Nd e  $\text{Fe}_2\text{B}$  (Gutfleisch e Harris, 1995). A remoção de hidrogênio da mistura por meio de um tratamento térmico em vácuo origina a formação, novamente, do composto 14-2-1 com grãos homogêneos e finos, cujo tamanho (em torno de  $3\ \mu\text{m}$  de diâmetro) é bem próximo do tamanho de monodomínio do  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$  (Takeshita e Nakayama 1989).

É também possível decompor blocos sólidos de ligas baseadas no sistema Fe-Nd-B sem que ocorra o processo de decrepitação, usando taxas de aquecimento bastante elevadas durante o processo (Zhang et al., 1991) ou introduzindo hidrogênio a temperaturas elevadas (Gutfleisch et al., 1993, 1994). Este método é chamado processo HDDR “sólido”.

O estudo morfológico dos pós de Fe-Nd-B produzidos pelas técnicas de redução-difusão (R/D) ou pelos métodos de fusão, evidenciam que para ambos os materiais a fase rica em Nd se forma ao longo dos contornos de grão do composto ferromagnético, mas o tamanho dos grãos das ligas produzidas pelos processos R/D são muito menores que os obtidos pelas técnicas de fusão (Ohmori e Shimoga, 1991), assim como o formato de suas partículas é mais uniforme.

### **2.6.3 – Processo de Sinterização**

A maioria dos ímãs de alto desempenho são obtidos a partir do processo tradicional de metalurgia do pó. Neste processo, pó de um material é orientado magneticamente e prensado numa forma próxima à sua forma final. O material pode ser prensado de várias formas: por pressão axial, transversa ou isostática, da mesma forma que diversos métodos podem ser usados para orientar magneticamente suas partículas (Burzo, 1998). Para se obter altos valores de remanência nos ímãs de Fe-Nd-B, é essencial densificar os ímãs em valores próximos dos previstos teoricamente, mantendo dessa forma os valores de coercividade altos por meio dos mecanismos de sinterização por fase líquida (Otsuki et al., 1988). Dessa forma, a melhor pressão é aquela que produza um compactado com alta densidade, mas não tão alta a ponto de desorientar as partículas previamente alinhadas magneticamente.

O processo de sinterização é realizado sob vácuo ou em uma atmosfera inerte. A temperatura e o tempo de sinterização são determinados pela composição do ímã, assim como pelo método de pulverização utilizado na preparação da liga.

Considera-se que controlar a morfologia e o tamanho de grão do sinterizado são maneiras muito eficientes para se conseguir alta coercividade sem a necessidade de adicionar outros elementos à liga (Kaneko et al., 1996). A coercividade dos ímãs de Fe-Nd-B aumenta ainda mais quando um tratamento térmico feito posteriormente à sinterização é aplicado (Sagawa et al., 1984a), o qual pode incluir várias etapas de tratamento entre 900 e 600°C, com diferentes taxas de resfriamento entre cada uma dessas etapas (Hsu et al., 1987; Zhou et al., 1990). Os valores da coercividade intrínseca dependem da temperatura do tratamento térmico, do tempo de tratamento, da taxa de resfriamento e da composição química do material (Eckert et al., 1993). Há discussões contraditórias sobre os efeitos dos tratamentos térmicos pós-sinterização na literatura (Eckert et al., 1987, 1993; Schneider et al., 1989b; Strnat et al., 1988; Tokuhara e Hirose, 1989; Withey et al., 1989; Zhou et al., 1990; Kim et al., 1991; Chen et al., 1993).

O campo externo mínimo necessário para que ocorra a saturação magnética do material, depende da composição da liga e dos parâmetros de processo. Geralmente, campos da ordem de 2-4 MA/m são suficientes para que ocorra a saturação magnética da liga (Jubb e McCurrie, 1987).

#### **2.6.4 – Ímãs Aglomerados (“*Bonded Magnets*”)**

A sinterização em alta temperatura não pode ser utilizada quando o material a ser aglomerado é instável nas temperaturas de tratamento. Este é o caso, por exemplo, das ligas nitretadas, que perdem nitrogênio em temperaturas acima de aproximadamente 200°C, assim como as ligas nanocristalinas ou microcristalinas, que sofrem crescimento de grão com o aquecimento. Nesses casos, o caminho alternativo à sinterização à altas temperaturas é a sinterização com metal de baixo ponto de fusão ou a aglomeração com resina plástica.

Embora sua menor densidade conduza a menores produtos energéticos que os observados para os ímãs sinterizados, os ímãs aglomerados com resina apresentam muitas vantagens sobre a rota tradicional de sinterização. Tanto ímãs isotrópicos quanto anisotrópicos podem ser fabricados por esse processo, sendo que ímãs anisotrópicos aglomerados exigem uma etapa intermediária de alinhamento dos pós em um campo magnético. Eles podem ser fabricados em formas geométricas mais complexas, por meio de diferentes técnicas, como a calandragem de folhas, a extrusão de perfis, a injeção e compactação de formas tridimensionais e também a impressão de padrões na forma de camadas de pequena espessura. Estas técnicas permitem ótimo acabamento superficial, e perdas insignificantes nos processos de usinagem. Além disso, eles também podem possuir propriedades magnéticas bastante distintas, possibilitando aos seus fabricantes a facilidade de poderem atender às mais diversas exigências em função de sua aplicação. Ainda deve-se citar que uma variedade muito ampla de propriedades mecânicas podem ser obtidas em função da resina utilizada (Burzo, 1998; Neiva, 1998).

A sinterização com metal de baixo ponto de fusão, por sua vez, tem sido utilizada em laboratório para fazer ímãs de ligas nitretadas. O zinco, com temperatura de fusão de 419,58 °C, é a opção mais comum, sendo geralmente misturado ao material a ser sinterizado em teores da ordem de 15% em peso, com a sinterização sendo feita a uma temperatura um pouco acima de seu ponto de fusão. A desvantagem do uso do Zn é que ele forma fases indesejáveis com o ferro, prejudicando as propriedades magnéticas do ímã. Outra desvantagem dos ímãs aglomerados é o grande volume de ligante necessário para se produzir o ímã, o que também prejudica as propriedades magnéticas do produto final. Recentemente Câmara (2000) desenvolveu uma técnica promissora para a produção de ímãs aglomerados nitretados de  $Fe_{17}Sm_2$ , usando o Sn como ligante (elemento que não forma fases indesejáveis com o Fe e nem com o Sm), sendo este depositado através de um processo químico. A técnica, inédita, provou ser eficiente, especialmente pela quantidade de Sn depositado ser da ordem de 2% da massa do ímã, um valor baixíssimo em comparação com aquele necessário no processo tradicional de preparação desse tipo de material. Tudo indica que essa técnica também pode ser empregada na fabricação de ímãs aglomerados de Fe-Nd-B com o mesmo sucesso.

## **Capítulo 3**

### **Materiais, Procedimentos e Técnicas de Análise**

#### **3.1 – Preparação das Amostras**

Baseando-se no trabalho realizado pelo autor em sua tese de mestrado (Alves, 1996), foram produzidas amostras com composições próximas às produzidas por ele, tomando como critério a sugestão do autor de que o valor limite para a substituição do Nd por MM é de 50%. Fluxogramas esquemáticos dos procedimentos e análises realizadas para as ligas estudadas são mostrados nas figura 3.1 e 3.2.

Foram preparadas amostras com 5g, utilizando-se Fe 99,98%, Nd 99,9% e Boro 99,5% (% em peso). A composição do mischmetal é mostrada na tabela 2.14.

Tabela 2.14: Composição média do mischmetal utilizado nesse trabalho (dados fornecidos pela Metalúrgica Fluminense).

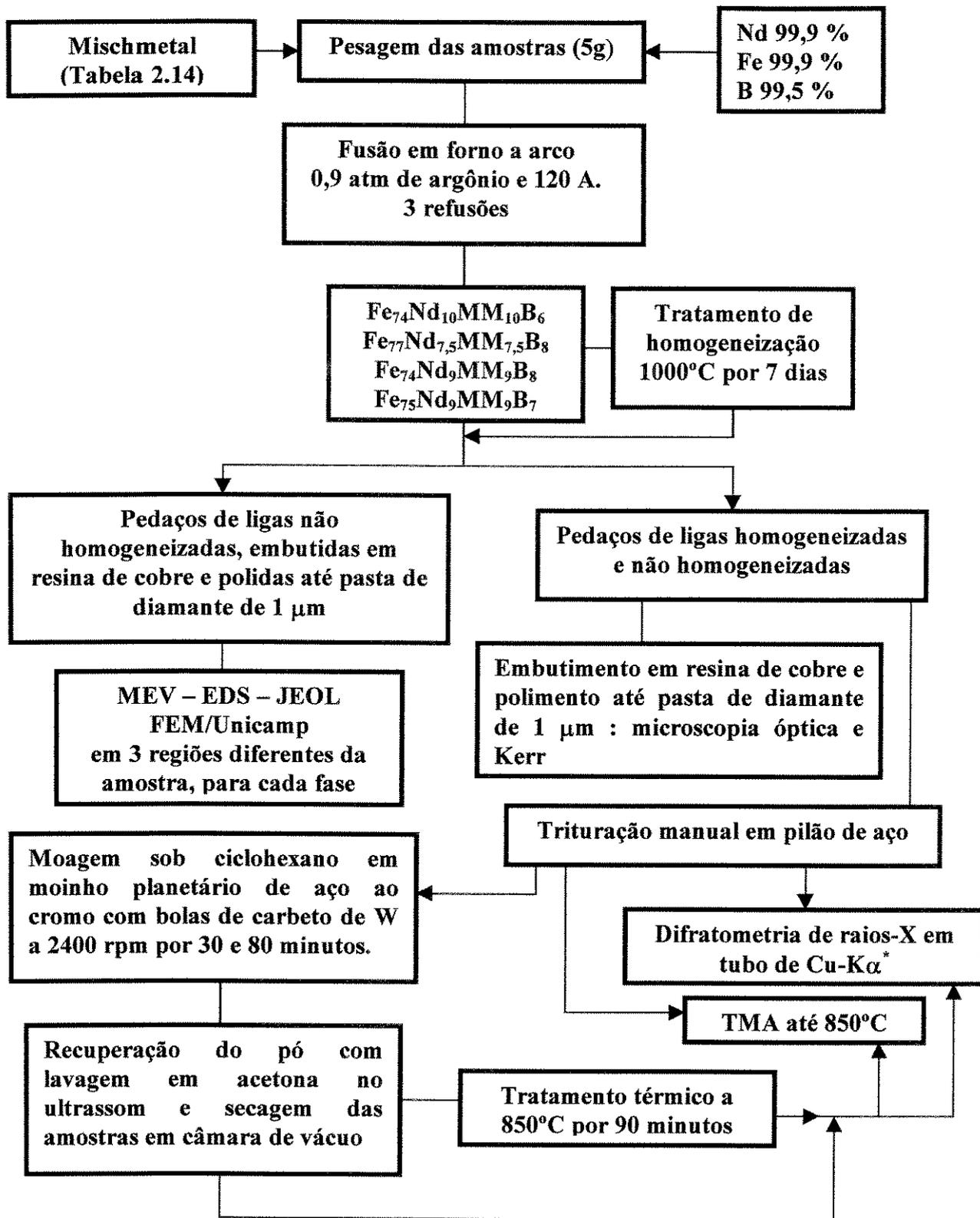
<i>Elemento</i>	<i>% em Peso</i>
Ce	56
La	18
Nd	13
Pr	5
Y	2
Fe	2
OR*	4

\**Outras Terras Raras*

Como a grande maioria dos artigos que tratam do estudo de ligas magnéticas baseadas no sistema Fe-Nd-B apresentam a fórmula das amostras preparadas em função da porcentagem atômica de cada elemento constituinte, optamos por adotar essa nomenclatura nesse trabalho. Pelo mesmo motivo, todas as fases presentes nas ligas, magnéticas ou não, são apresentadas em sua fórmula molar. Na tabela 3.1 são mostradas as fórmulas em porcentagem atômica e as respectivas fórmulas molares para as ligas produzidas nesse trabalho.

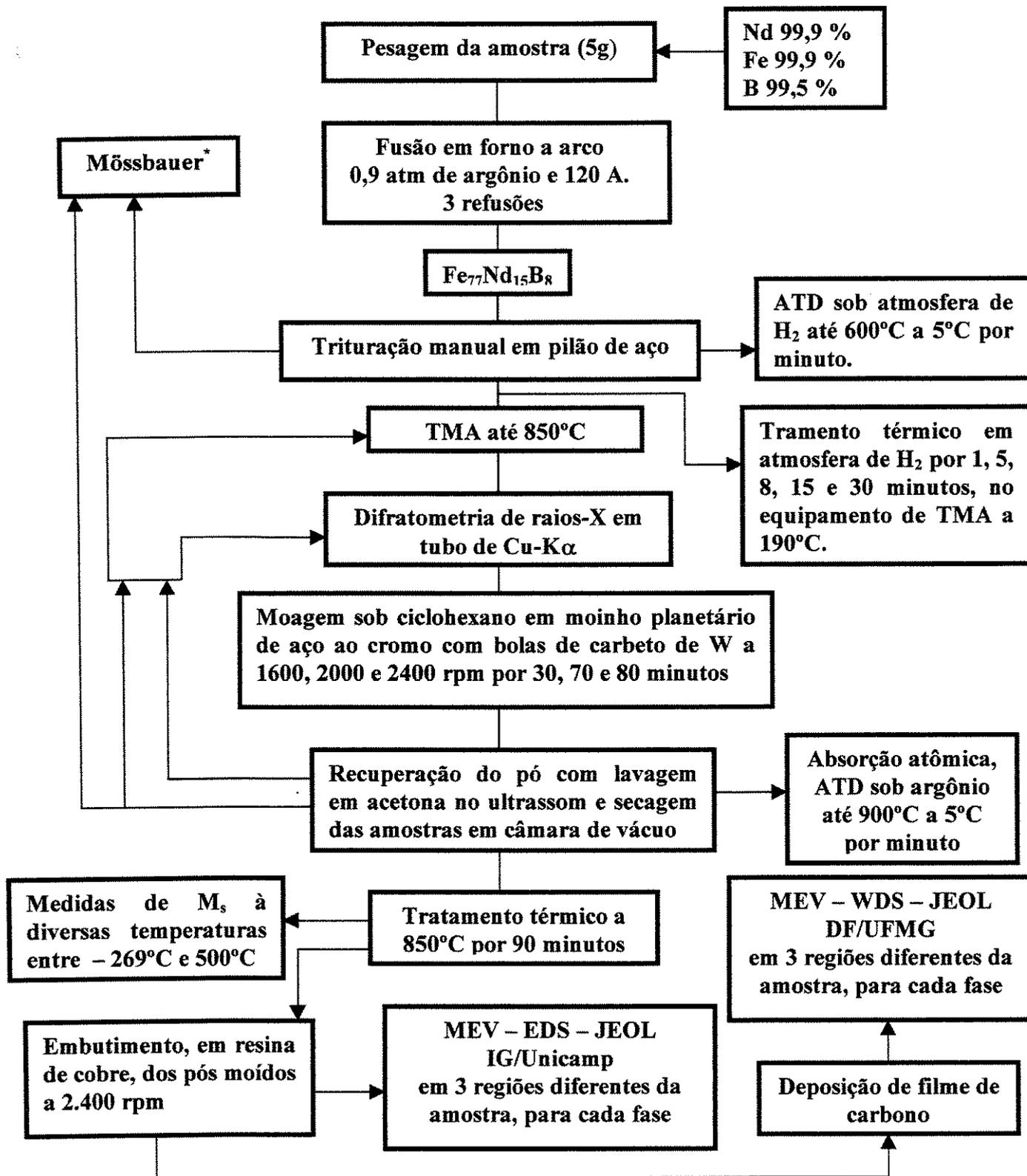
Tabela 3.1: Composição das ligas produzidas para estudo, expressa em porcentagem atômica e em suas respectivas fórmulas molares.

<i>% Atômica</i>	<i>Fórmula Molar</i>
$Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$	$Fe_{12,3}(Nd.MM)_{3,3}B$
$Fe_{75}Nd_9MM_9B_7$	$Fe_{10,7}(Nd.MM)_{2,57}B$
$Fe_{74}Nd_9MM_9B_8$	$Fe_{9,3}(Nd.MM)_{2,25}B$
$Fe_{77}Nd_{7,5}MM_{7,5}B_8$	$Fe_{9,6}(Nd.MM)_{1,8}B$
$Fe_{77}Nd_{15}B_8$	$Fe_{9,6}Nd_{1,8}B$



\* Para a amostra  $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$  foi utilizado um tubo de  $Fe-K\alpha$

Figura 3.1 : Fluxograma de procedimentos e análises realizadas somente para as amostras com mischmetal.



\* Somente para as amostras moídas a 2.400 rpm, além de uma amostra tratada a 1000°C por 7 dias.

Figura 3.2 : Fluxograma de procedimentos e análises realizadas somente para a liga de composição comercial.

Na preparação, tomou-se o cuidado de se considerar a quantidade de Fe já presente na composição do mischmetal.

Todas as ligas foram fundidas em forno de fusão a arco, sob atmosfera inerte de argônio, a uma pressão de 0,9 atm e uma corrente de 120 A. Para garantir uma boa homogeneização das amostras, cada uma foi refundida três vezes, tomando-se o cuidado de se virar a amostra ao final de cada fusão. Além disso, a construção do forno e a geometria do cadinho, permitiam que a amostra escorresse e se misturasse durante a fusão.

As amostras com MM foram também submetidas a um tratamento térmico a 1000°C por 7 dias, com o objetivo de eliminar a presença de fases metaestáveis formadas no processo de fusão, assim como promover o equilíbrio de fases na microestrutura dessas ligas. Alguns autores acreditam que um tratamento térmico dessa espécie seja adequado para remover ferro residual da microestrutura dessas ligas, resultando na obtenção de uma microestrutura monofásica (Jurczyk, 1988; Boltich et al., 1985; Sagawa et al., 1984; Jurczyk et al., 1995). Para isso, elas foram envolvidas em folhas de tântalo e encapsuladas em ampolas de quartzo sob atmosfera de argônio. Utilizou-se para a realização desse tratamento um forno elétrico marca HARPER ELECTRIC FURNACE CORP.. O resfriamento das amostras foi feito em água à temperatura ambiente. A esse tratamento, damos o nome de “homogeneização”.

Em seguida, pequenos pedaços das amostras fundidas e tratadas foram triturados manualmente em um pilão de aço e moídos em um moinho planetário de cadinho de carboneto de tungstênio (93% WC+ 6%Co) e bolas de aço cromado, revenido (12%Cr +2%C). Tomou-se o cuidado de molhar o pó com ciclohexano, para evitar oxidação durante o processo de moagem. Após moídos, os pós foram colocados em uma câmara de vácuo até que o ciclohexano tivesse se evaporado completamente, deixando-os secos.

Depois de várias tentativas, escolheram-se 3 velocidades de rotação para a moagem dos pós das amostras triturados manualmente, em função da evolução das mudanças estruturais observadas nas ligas : 2.400 rpm, correspondente a aproximadamente a metade da velocidade de rotação máxima do moinho, 2.000 rpm e 1.600 rpm. Dessa forma, conseguimos determinar que

para uma massa entre 130 e 150 mg, para todas as ligas em estudo, há reprodutividade de resultados. Essa etapa de padronização da produção dos pós exigiu muito do moinho, que chegou a quebrar pouco antes de tê-la concluída. Foram enroladas cerca de 15 resistências de forno e obtidas cerca de 100 curvas de TMA, para amostras e padrões, até a determinação final dos parâmetros de moagem.

Como foram observadas algumas mudanças interessantes nas curvas de TMA de algumas amostras, em função da variação do tempo de moagem, resolvemos produzir amostras que reproduzissem aqueles resultados. As mudanças mais marcantes são as observadas entre as amostras moídas por 30, 70 e 80 minutos. As moagens de 70 e 80 minutos foram feitas em duas etapas: a primeira etapa correspondendo a um ciclo de moagem de 60 minutos, secagem em vácuo e novo banho de ciclohexano, sem a retirada do pó de dentro do cadinho do moinho, seguida de uma segunda etapa de moagem pelo tempo restante (10 ou 20 minutos). Dessa forma garantimos a permanência do pó, durante todo o tempo de moagem, sob a proteção do ciclohexano, uma vez que verificamos que para tempos maiores que 60 minutos de moagem ininterrupta, o ciclohexano evaporava quase completamente devido à produção de calor gerado durante o processo, facilitando a oxidação dos pós. Outra vantagem de se optar por um segundo ciclo mais curto é a de que o pó que havia se fixado muito firmemente nas bolas e nas paredes do recipiente do moinho era mais facilmente removido, em comparação com a moagem realizada em um único ciclo.

Parte do pó moído das amostras foi submetida a um tratamento térmico a 850°C por 90 minutos em um forno resistivo construído no laboratório do Grupo de Preparação e Caracterização de Materiais, do Instituto de Física da Unicamp. O resfriamento rápido das amostras foi feito em água à temperatura ambiente. Tentou-se resfriar alguns pós das amostras moídas por 70 e 80 minutos, em nitrogênio líquido, numa tentativa de “congelar” a microestrutura dessas ligas àquela temperatura, com a finalidade de estudá-la mais detalhadamente. As ampolas foram quebradas dentro do recipiente com o nitrogênio líquido para promover um resfriamento mais rápido dos pós, mas mesmo assim não conseguimos obter o que desejávamos. A velocidade de resfriamento deveria ser muito maior.

### 3.2 – Microscopia Óptica e Microscopia Kerr

As ligas com mischmetal foram submetidas a exames metalográficos, a partir das técnicas de microscopia óptica e microscopia Kerr. As amostras, como fundidas ou homogeneizadas, foram cortadas usando-se uma cortadora marca BUEHLER, modelo ISOMET, com uma serra de disco com lâmina de diamante. Um pedaço de cerca de 50 mg resultante do corte foi embutido a quente utilizando-se uma embutidora PANAMBRA, Industrial e Técnica, S.A., modelo TEMPRESS 2, em resina de cobre, resultando em uma pastilha de uma polegada de diâmetro. A finalidade desse embutimento é facilitar o processo de lixamento e polimento de suas superfícies, além de permitir a realização das análises de microsonda eletrônica EDS (Espectroscopia por dispersão de energia), sem a necessidade da deposição de um filme de material condutor sobre a superfície a ser analisada.

Embutidas, as amostras foram submetidas à lixamento de suas superfícies segundo a seguinte seqüência de lixas: 320, 400, 600, 800, 1.200 e 2.400. Em seguida, elas foram polidas com abrasivos à base de pasta de diamante, com  $7\mu\text{m}$ ,  $3\mu\text{m}$  e  $1\mu\text{m}$  de granulometria. Finalmente, foram submetidas a um polimento fino ( $0,25\mu\text{m}$ ) em uma politriz modelo MINIMET 1000 da BUEHLER.

Esse cuidado na preparação da superfície a ser observada permitiu uma ótima revelação das fases existentes nas amostras. Dessa forma, foram fotografadas e em seguida submetidas ao ataque químico de uma solução de álcool etílico e  $\text{HNO}_3$  - 2% por 10 segundos. Esse ataque químico da superfície permite a revelação das fases que não são reveladas pelo processo de polimento, além de aumentar a nitidez daquelas já observadas antes do ataque. No entanto, ao contrário do que se esperava, o ataque promoveu a retirada de uma grande quantidade de material da superfície das amostras (exceto para a amostra  $\text{Fe}_{74}\text{Nd}_{10}\text{MM}_{10}\text{B}_6$ ), prejudicando a perfeita visualização de suas superfícies. Foram feitas várias tentativas no sentido de corrigir esse problema, tanto pela diminuição da concentração como para o tempo de exposição ao ácido, sem termos conseguido resultados satisfatórios. Portanto, todas as fotografias mostradas neste trabalho são de amostras não atacadas quimicamente.

A técnica de microscopia Kerr permitiu a visualização dos domínios magnéticos da fase ferromagnética 14-2-1 presente nas ligas no estado bruto de fusão. Esse método consiste em incidir sobre a superfície polida da amostra uma luz plano polarizada, no caso, uma luz de xenônio, e observar a luz refletida após passar por um polarizador analisador convenientemente orientado.

Para ambas as análises foi utilizado um banco metalográfico da marca CARL ZEISS JENA, modelo NEOPHOT 32.

Essas técnicas de microscopia óptica vieram a ser instrumentos de grande importância no estudo da microestrutura dessas ligas, especialmente pelo fato de serem bastante simples, precisas e de análise rápida, além de apresentarem dados que não seriam fornecidos de forma tão imediata por outros métodos de análise.

### **3.3 – Microanálises EDS e WDS**

As análises por microsonda eletrônica foram feitas com o objetivo de se determinar as composições das fases formadas nas ligas com mischmetal, homogeneizadas (pedaços) e nas amostras moídas e tratadas da liga comercial.

Para as análises EDS foram usados dois equipamentos, sendo a escolha feita em função da disponibilidade para uso dos respectivos equipamentos. Para as amostras com mischmetal foi utilizado um instrumento marca JEOL modelo JXA-840A, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do DEMA/ FEM/ Unicamp, tendo sido empregada uma voltagem de aceleração de elétrons de 20 kV e uma corrente de 9 nA.

Já para as amostras da liga de composição comercial, foi utilizado um instrumento marca LEO, modelo 430i, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Geociências da Unicamp (laboratório multiusuário FAPESP 95/6401-7), tendo sido empregada uma voltagem de aceleração de elétrons de 20 kV e uma corrente de 9 nA. Para o caso das amostras da liga comer-

cial, além das contagens obtidas, foram também registradas imagens digitais de suas microestruturas.

Para as amostras moídas (liga comercial e ligas com MM), 20 mg de pó dessas amostras foram misturados com pó de resina de cobre numa proporção de 2:1, compactados em uma matriz de aço inoxidável por meio de uma prensa uniaxial, sob uma pressão de 0,5 tonelada. O resultado era um cilindro de cerca de 5 mm de diâmetro e 7 mm de altura. Esses cilindros foram embutidos em resina em pó de cobre. Após embutidas, as amostras foram lixadas com uma lixa grana 2.400 e polidas com abrasivos à base de pasta de diamante até grana 1  $\mu\text{m}$ .

Para ambas as ligas foram feitas, em média, 5 medidas de cada provável fase, em 3 regiões diferentes da amostra, para cada uma das fases existentes.

Para a análise WDS (espectroscopia por dispersão de comprimento de onda de raios-x), empregada para se obter a composição das fases formadas na liga comercial moída e tratada, foi utilizado um equipamento marca JEOL, modelo JXA-8900RL, do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise do Departamento de Física da UFMG, tendo sido empregada uma voltagem de aceleração de elétrons de 15 kV, uma corrente de 5 nA e um *spot* de medida de 1  $\mu\text{m}$ .

Foram feitas em média 5 medidas de cada provável fase, em 3 regiões diferentes das amostras e os padrões utilizados foram os próprios elementos de liga (Fe e Nd) usados na produção das amostras.

Os principais problemas encontrados para a realização dessas medidas foram relacionados com a obtenção do vácuo e com o tamanho das partículas embutidas. Como foi embutida apenas uma amostra em cada pastilha de cobre, quando mais de uma pastilha foi colocada dentro da câmara de medidas do microscópio, o que era possível no caso dos equipamentos do Instituto de Geologia da Unicamp e do Departamento de Física da UFMG, não foi alcançado o vácuo necessário para se iniciar a análise. Apesar de se ter tomado todo cuidado necessário para a obtenção

de um embutimento de ótima qualidade, percebeu-se que essa dificuldade era resultado de pastilhas muito porosas e, conseqüentemente, muito úmidas. Dessa forma, em vez de serem colocadas todas as pastilhas no porta-amostras do equipamento de uma única vez, foi colocada na câmara uma única pastilha com todas as amostras de interesse embutidas nela. Foram obtidas medidas localizadas de composição de fases, assim como varreduras em áreas de cerca de 100  $\mu\text{m}$  x 100  $\mu\text{m}$ , para mapeamento da distribuição dos elementos de liga.

Outro fator complicador foi o tamanho das partículas para essas amostras, que era muito próximo de 3  $\mu\text{m}$ , assim como o fato delas terem ficado muito dispersas na resina de cobre, que tem um tamanho de partícula muito maior. Dessa forma, mesmo que fosse percebida a possibilidade da presença de fases distintas no grão analisado, o tamanho da região era praticamente do tamanho do “*spot*” mínimo que podia ser utilizado para a realização da medida. Para as análises WDS, além do mesmo procedimento de preparação dos pós empregado para as análises de EDS, essas amostras foram ainda submetidas a um processo de metalização com carbono, para que a condução elétrica do embutimento fosse melhorada e conseqüentemente fossem obtidas imagens da microestrutura dessas amostras com uma definição melhor.

### **3.4 – Difração de raios-X**

Para as análises por difratometria de raios-X foi usado um equipamento marca PHILIPS, modelo PW 1830, do Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Física da Unicamp, utilizando radiação Cu-K $\alpha$  (40kV e 30mA). De fato, uma única medida, justamente a da primeira amostra, foi feita utilizando-se a radiação de um tubo Fe-K $\alpha$  (40kV e 20mA), que por motivos de manutenção, acabou sendo substituída pela de Cu-K $\alpha$ . Para as medidas foi utilizado o pó de cada uma das amostras, que foi depositado sobre uma fina camada de óleo mineral (Nujol) em lâminas de vidro, com a finalidade de se permitir a recuperação desse pó para a realização de outras análises, uma vez que o uso de graxa de vácuo ou vaselina não permitem esse recurso. Após feita a medida, as lâminas de vidro com o pó e o óleo eram mergulhados em um becker com acetona e submetidos a uma limpeza com auxílio de ultra-som por cerca de 10 minutos, removendo o óleo

da superfície das partículas da amostra. Em seguida, o pó era secado em uma câmara de vácuo, acomodado em envelopes de alumínio e finalmente armazenado em uma câmara hermeticamente fechada, sob atmosfera de argônio.

Os padrões de difração foram indexados utilizando o banco de dados em CD-ROM-TADD (*Total Access Diffraction Database*), atualizado até 1990.

### **3.5 – Análise Termomagnética A/C**

Esse tipo de análise permite determinar a temperatura de Curie de um material ferromagnético. Isto é feito a partir da medida da susceptibilidade magnética do material em baixo campo A/C, em função da temperatura.

Existem alguns equipamentos utilizados para se obter o valor da  $T_c$  de materiais ferromagnéticos, sendo os mais comuns a balança de Faraday (Yang et al., 1985; Boltich et al., 1985 e Sinema et al., 1989), o magnetômetro de amostra vibrante (VSM) (Gong et al., 1994; Jurczyk, et al., 1995; Chen et al., 1993) e o SQUID (Jurczyk, et al., 1995). No entanto, esses equipamentos têm algumas limitações, como a temperatura máxima de medida (525°C) e a taxa de aquecimento (no máximo de 20°C/min), devido a aspectos como o isolamento térmico, calibração do termopar para operar em uma faixa de temperaturas muito grande (a partir de 2K) e a inércia térmica do forno utilizado para o aquecimento da amostra.

No caso do aparelho de TMA construído no Laboratório de Materiais e Baixas Temperatura do Instituto de Física da Unicamp, esta medida é realizada gerando-se um pequeno campo magnético A/C em uma bobina primária, cujo interior é preenchido pelo material a ser estudado. A bobina secundária é construída de tal forma que haja uma anulação do campo induzido pela bobina primária. Consegue-se isso enrolando-se duas bobinas secundárias em série, mas em sentido contrário. Dessa forma, qualquer variação no campo é devida exclusivamente à amostra ferro-

No caso do aparelho de TMA construído no Laboratório de Materiais e Baixas Temperatura do Instituto de Física da Unicamp, esta medida é realizada gerando-se um pequeno campo magnético  $A/C$  em uma bobina primária, cujo interior é preenchido pelo material a ser estudado. A bobina secundária é construída de tal forma que haja uma anulação do campo induzido pela bobina primária. Consegue-se isso enrolando-se duas bobinas secundárias em série, mas em sentido contrário. Dessa forma, qualquer variação no campo é devida exclusivamente à amostra ferromagnética que está no interior da bobina. Pode-se considerar esse arranjo como se ele fosse um transformador onde estuda-se seu núcleo, no caso a amostra, em função da temperatura.

A medida parte do princípio de que se produzimos um pequeno campo  $A/C$  na bobina primária e medirmos a voltagem induzida na bobina secundária enquanto seu núcleo é aquecido, a permeabilidade relativa do material pode ser registrada como função da temperatura. Detalhes do desenvolvimento matemático e de construção desse equipamento são mostrados no trabalho de De Moraes (1999).

De acordo com a equação:

$$\mu = B/H \quad (3.1)$$

é facilmente observável que para pequenos campos  $H$  aplicados, o valor da permeabilidade magnética  $\mu$  é praticamente constante e é chamada permeabilidade magnética inicial  $\mu_0$ .

A temperatura de Curie é definida empiricamente como a temperatura onde ocorre uma inflexão na curva de magnetização  $\times$  temperatura. Como a permeabilidade  $\mu$  é proporcional à indução magnética  $B$ , conforme a equação 3.1, os pontos de inflexão das curvas  $\mu \times T$  e  $M \times T$  são os mesmos e, conseqüentemente, a medida feita no equipamento de análise termomagnética nos fornece a variação da permeabilidade magnética da amostra com a temperatura, a partir da qual determina-se sua temperatura de Curie (Cabral, 1991; De Moraes, 1999). Um diagrama esquemático do equipamento de análise termomagnética é mostrado na figura 3.3.

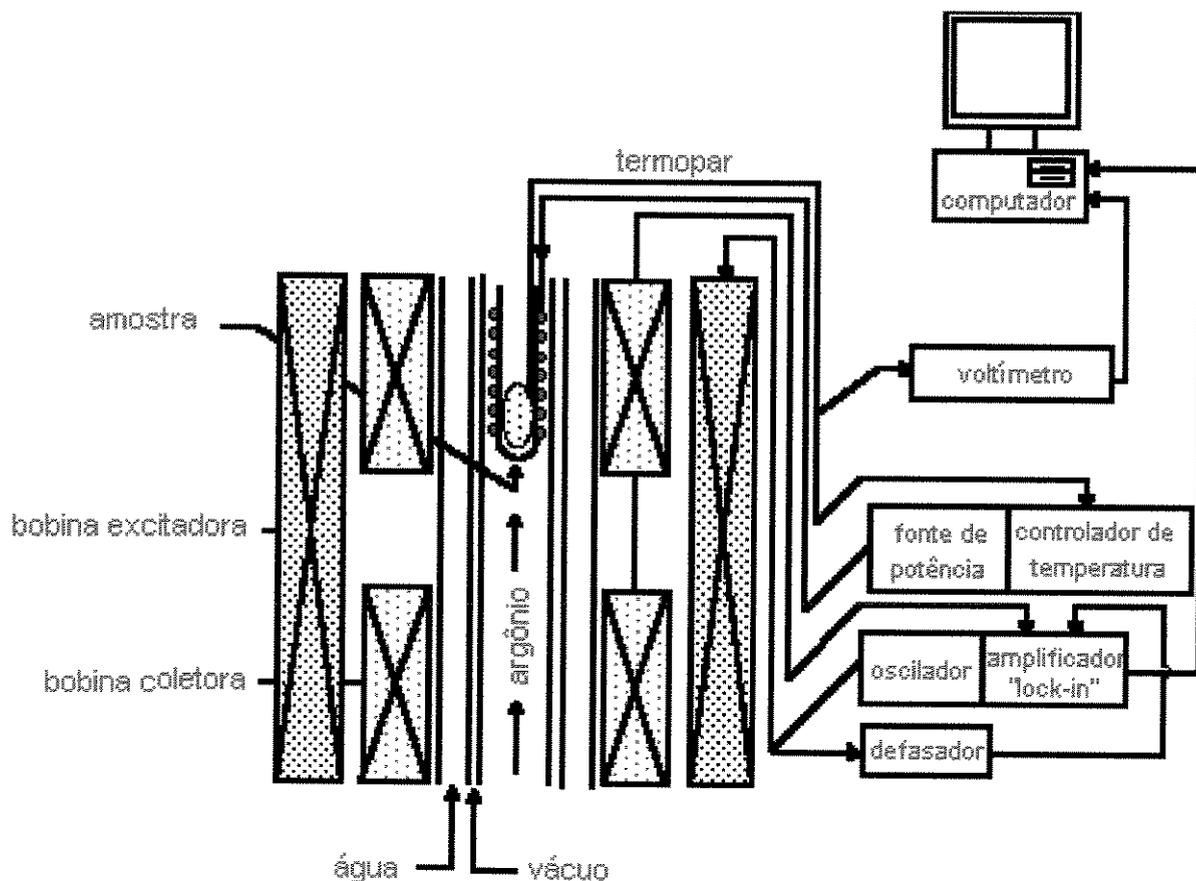


Figura 3.3: Representação esquemática do analisador termomagnético (De Moraes, 1999).

O equipamento utilizado para a obtenção dessas medidas foi projetado e construído no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas do Instituto de Física da Unicamp (De Moraes, 1996). Esse equipamento permite a realização de medidas dentro da faixa de temperaturas entre  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com taxas de aquecimento e resfriamento da ordem de  $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , sem o registro de histerese significativa nos valores de  $T_c$ 's obtidos.

Nas medidas, a amostra (sempre na forma de pó) foi colocada dentro um microforno resistivo e o conjunto introduzido no centro de um dos solenóides coletores. A temperatura da amostra variava de acordo com um programa de rampas e patamares, executado por um controlador eletrônico programável da OXFORD, modelo ITC4. Um termopar de cromel-constantan foi usado para medir e controlar a temperatura da amostra em todo o intervalo de operação do equipamen-

to. A ponta quente estava no interior do microforno, em contato com a amostra e a fria no interior de um pequeno vaso de Dewar, submersa em nitrogênio líquido. Na figura 3.4 é mostrado um esquema do porta amostras. Os 80 watts (D/C) disponíveis numa saída no painel traseiro do ITC4 foram suficientes para aquecer o pequeno forno, dispensando o uso de um módulo de potência.

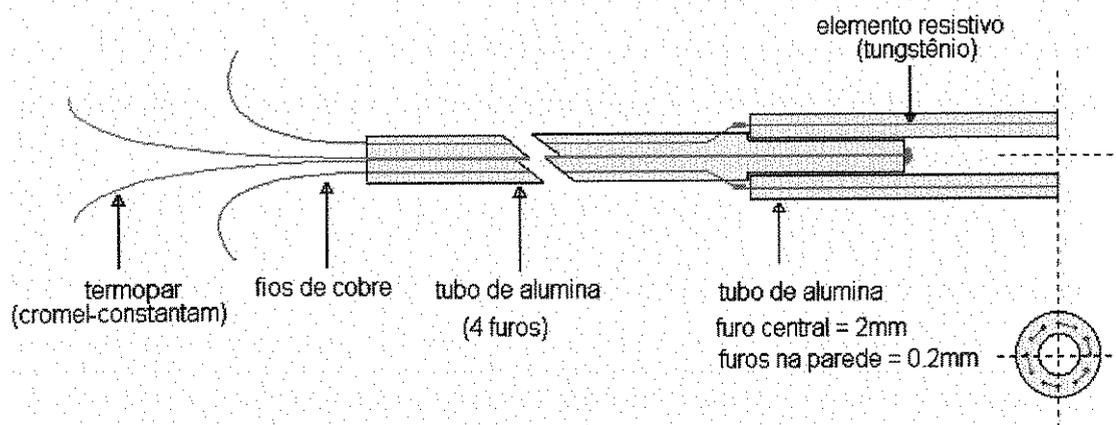


Figura 3.4 : Esquema do porta-amostras do equipamento de TMA (De Moraes, 1999).

A alimentação da bobina primária, para gerar o campo de excitação senoidal no centro do conjunto de bobinas, e a medida da força eletromotriz induzida nas bobinas, foram feitas por um “*lock-in*” da marca PRINCETON APPLIED RESEARCH, modelo 5210. Na saída do oscilador do “*lock-in*”, antes de qualquer outro componente do circuito, foi conectado um amplificador PHILIPS, modelo 5175, para evitar uma eventual sobrecarga do oscilador. Na saída do amplificador foram ligados, em paralelo, o solenóide excitador e um circuito defasador ativo, feito no laboratório. O defasador foi necessário para zerar a f.e.m. residual, induzida nas bobinas coletoras (sem material ferromagnético em seu interior) pelo fato de, normalmente, elas não serem idênticas do ponto de vista magnético. A saída das bobinas coletoras foi ligada a uma entrada “A” e a saída do defasador a uma entrada “B” do “*lock-in*”, que nas medidas, foi configurado para medir a diferença A-B, entre os dois canais. Todas as corridas foram automaticamente registradas por um microcomputador (interfaceado por uma placa IEEE 488, conectado ao “*lock-in*” e a um milivol-tímetro digital FLUKE, modelo 8840A, de 5 dígitos, usado para medir a temperatura da amostra). As corridas eram mostradas em tempo real na tela do computador. O programa de aquisição de dados utilizado foi completamente desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa.

O isolamento térmico entre o microforno e os solenóides pode ser assim descrito: são utilizados três tubos de quartzo concêntricos, com o porta-amostras (microforno) sendo introduzido no interior do tubo mais interno. Neste arranjo, são formadas duas câmaras com seções transversais aneliformes em torno do porta-amostras. A mais interna, em cujas paredes é depositado um filme de cobre, é selada sob vácuo de pelo menos  $133,23 \times 10^{-6}$  Pa. A câmara mais externa é ligada em um circuito de água gelada para garantir a estabilidade térmica dos solenóides. Todo o conjunto (porta-amostras, tubos isoladores e solenóides) é colocado numa caixa de alta inércia térmica para isolar os solenóides de eventuais flutuações da temperatura ambiente.

Durante os experimentos, um pequeno fluxo contínuo de argônio de alta pureza (WHITE MARTINS, 5.0) era estabelecido no tubo onde estava o porta-amostras para que o microforno e a amostra ficassem sob atmosfera inerte. Cuidados foram tomados no sentido de se manter esse fluxo uniforme, estabilizando a distribuição de temperaturas ao longo do microforno e, conseqüentemente, os valores das Tc's medidas.

Após ligar a água gelada, o argônio, os demais equipamentos da montagem e ter aguardado o sistema alcançar o equilíbrio térmico estacionário (aproximadamente 10 minutos), as medidas podiam ser realizadas.

Todas as amostras foram caracterizadas sob campo excitador (valor rms) de 375A/m, com freqüência de 2,7kHz. A faixa de temperaturas utilizada foi de 25 a 850°C, e a taxa de aquecimento foi de 50°C/min, tendo sido utilizada a massa de aproximadamente 20 mg de amostra em cada medida.

Tendo em vista a importância dos resultados da análise de TMA para a caracterização dessas amostras, zelamos todo o tempo pelo bom funcionamento desse equipamento, mantendo sempre os fornos e termopares livres de agentes contaminantes, especialmente do ferro. O monitoramento desse problema é feita através da execução de medidas vazias (sem amostra no forno) até as temperaturas usualmente utilizadas para fazer as medidas, após cada troca de amostra analisada. Também entre cada troca de amostras é medida a resistência do forno, a fim de verificarmos

sua vida útil. Sempre que uma resistência nova é colocada no forno realizam-se medidas com pedaços de níquel e ferro, uma de cada vez, para nos certificarmos da precisão das medidas que serão obtidas. A margem de erro é de no máximo 3°C para todas as medidas realizadas desde o início desse trabalho, em toda a faixa de temperaturas empregada, o que nos garante uma alta confiabilidade nos dados gerados pelo nosso equipamento.

Os valores das temperaturas de Curie foram tomados através do mínimo da derivada das curvas de resfriamento obtidas, usando-se o programa Origin, da MICROCAL SOFTWARE INC., versão 4.1.

### **3.6 – Análise Térmica Diferencial (ATD)**

As medidas de ATD foram feitas em dois equipamentos. Para a determinação da temperatura de absorção de hidrogênio na liga de composição comercial, foi utilizado um equipamento Simultaneous Thermal Analyzer da NETZSCH, modelo STA 409-EP, que pode atingir a temperatura de 1.350°C. O termopar utilizado pelo equipamento é do tipo Pt10% Rh-Pt. A amostra foi triturada manualmente em um pilão de aço, pesada em uma balança analítica METTLER, modelo H20T, com precisão de centésimo de miligrama e colocada em um cadinho de alumina. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 5°C/min sob um fluxo contínuo de hidrogênio, até a temperatura de 550°C, tendo como referência um cadinho de alumina vazio.

Para o estudo de transformações de fase a altas temperaturas, que ocorrem na liga de composição comercial submetida à moagem de alta energia, as análises térmicas de ATD foram realizadas em uma balança SETARAM, em um forno modelo TAG 24. As amostras foram submetidas a ciclos de medidas até 900°C a uma taxa de aquecimento de 5°C/min, sob atmosfera de argônio de alta pureza. Foram realizados pelo menos dois ciclos de aquecimento para cada amostra, adotando-se a seguinte seqüência de temperaturas: 25°C → 900°C → 100°C → 900°C → 25°C. No caso de mais de 2 ciclos de medidas para uma mesma amostra, repetia-se o ciclo de resfriamento até 100°C e aquecimento até 900°C quantas vezes fossem necessárias.

Cerca de 150 mg de pó de amostra foram utilizados em cada medida. Antes de iniciar o aquecimento, a câmara do forno era submetida a 3 lavagens de atmosfera, com vácuo e argônio.

### **3.7 – Medidas de Magnetização de Saturação**

Para realizar as medidas de magnetização, utilizou-se um SQUID marca QUANTUM DESIGN, modelo MPMS - XL (MULTI VU), sendo que a temperatura mais alta que o forno do equipamento pode alcançar é de 530°C. Cerca de 20 mg de pó das amostras são acomodados em um molde de borracha de silicone feito em nosso laboratório. Esse molde é envolvido por um invólucro de látex. Dessa forma, o pó dentro do molde é orientado a partir de um campo magnético de 7 Tesla, gerado por um banco de capacitores construído no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas. O passo seguinte consistiu em se colocar esse conjunto em uma prensa isostática marca AUTOCLAVE ENGINEERS e submetê-lo a uma pressão de 3.000 atm, a partir do que obtêm-se pastilhas de aproximadamente 1 mm de raio por 3 mm de comprimento.

Para as amostras moídas, foram realizadas medidas de magnetização de saturação a -269°C, -173°C e 25°C com campos de até 800 kA/m e a 25°C, 250°C e 500°C com campos de até 4.000 kA/m.

### **3.8 – Espectroscopia Mössbauer**

As medidas usando efeito Mössbauer foram feitas nos laboratórios do Centro Nacional de Energia Nuclear – CNEN, na Universidade Federal de Minas Gerais. Para essa análise foram enviados pós de amostras tratadas após moagem, tendo sido utilizadas cerca de 150 mg de amostra para cada medida. Além deles, também foram feitas medidas em um pedaço de amostra homogeneizada, a fim de podermos comparar os resultados com os das amostras moídas. Os espectros obtidos são resultados de medidas realizadas por 72 horas. Os espectros Mössbauer foram obtidos a temperatura ambiente, em um espectrômetro convencional (aceleração constante; fonte de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de Rh à temperatura ambiente). Tal espectrômetro é basicamente formado por

três sistemas: a) sistema de detecção, formado por um detector proporcional a gás, um amplificador, fonte de alta tensão e amplificador monocanal; b) um sistema de registro e saída de dados, e c) um sistema de movimento da fonte, formado por um gerador de pulsos e controlador de velocidade e um transdutor no qual é acoplada a fonte. O programa utilizado para o ajuste de distribuição dos campos hiperfinos obtidos foi desenvolvido no próprio laboratório do Prof. J. D. Ardisson e usa dois blocos de distribuição de campos hiperfinos (método histograma de sextetos) com no máximo 60 campos hiperfinos (soma dos dois blocos) e 4 sítios cristalinos.

### **3.9 – Absorção Atômica**

As medidas de absorção atômica das amostras moídas foram realizadas nos laboratórios do Departamento de Engenharia Química da UFRN. O equipamento para as medidas foi um espectrômetro modelo SPECTRAA-10 Plus, da VARIAM.

Os padrões utilizados foram produzidos no laboratório a partir do método sugerido pelo manual do equipamento de medidas (Variam – Analytical Methods – revisado em março de 1989), com exceção do padrão de tungstênio, que foi adquirido da empresa ALDRICH CHEMICAL COMPANY.

Para a construção da curva de calibração do equipamento, foram usados padrões para o Cr de 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 ppm; para o Co de 0,5; 1,5; 4,5; 10 e 15 ppm e para o W de 100, 200, 300 e 500 ppm.

As amostras moídas por 30, 70 e 80 minutos foram abertas em uma mistura de 6 ml de ácido nítrico e ácido fluorídrico, na proporção de 2:1 e completado com água até o volume de 10 ml. Para acelerar o processo de dissolução dos pós e melhorar o rendimento final, a mistura foi aquecida em uma placa aquecedora a uma temperatura de 80°C, em constante agitação, até que a mistura se tornasse transparente.

Após a diluição, o material foi filtrado para evitar a presença de eventuais partículas sólidas que não se dissolveram durante o processo químico, ficando constatado que essa quantidade era minúscula se comparada com a quantidade de pó utilizada na diluição (em torno de 100 mg para cada amostra).

Filtradas, as amostras dissolvidas foram diluídas em água em um balão de 25 ml e imediatamente submetidas às análises, assim como os respectivos padrões de cada metal. Para que fosse evitada a evaporação das amostras que ficavam guardadas para serem analisadas novamente em uma outra ocasião, elas foram armazenadas em potes hermeticamente lacrados. Já os padrões, eram refeitos a cada dia, e sempre pela mesma pessoa, para garantirmos a qualidade dos resultados obtidos.

No equipamento, ajustou-se a curva padrão de referência com os padrões produzidos no laboratório. Para cada amostra, foram tomadas 3 medidas, sendo cada uma dessas medidas a média de 3 medidas realizadas em intervalos de 3 segundos.

Os resultados eram impressos em uma impressora matricial e depois analisados separadamente.

Devido ao fato de algumas curvas padrão terem sido desenhadas utilizando-se uma ou mais soluções padrão com uma margem de erro acima da considerada confiável pela equipe que efetuou a análise, foram feitas mais de uma série de medidas para algumas amostras, sendo o valor apresentado nesse trabalho uma média de todas as medidas realizadas.

## Capítulo 4

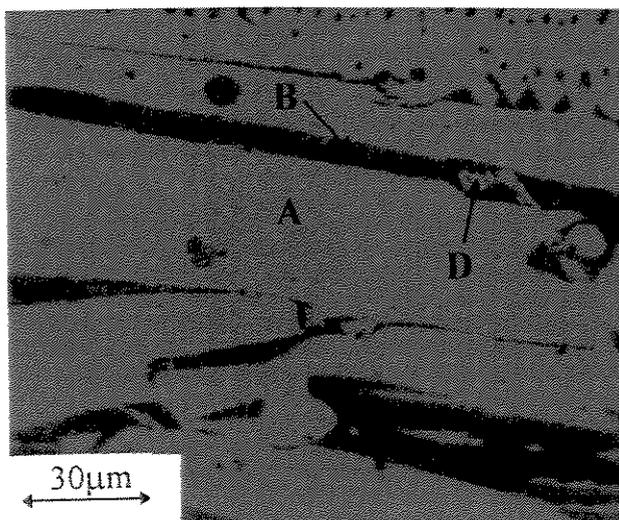
### Resultados e Discussões

#### 4.1– Microestrutura das Ligas Fe-(Nd,MM)-B Fundidas e Tratadas, Trituradas Manualmente.

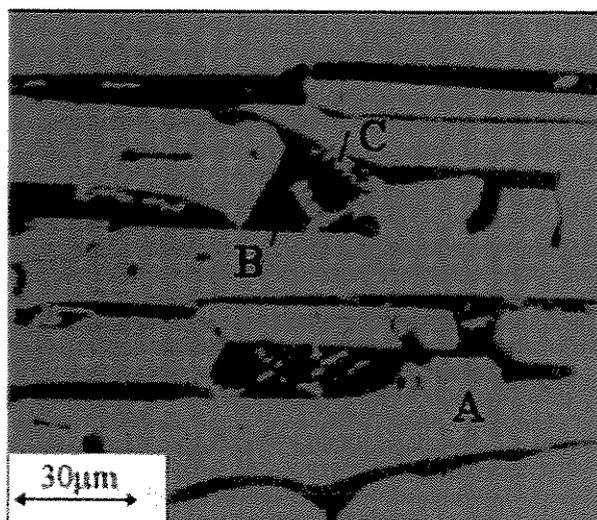
##### 4.1.1 – Microscopia Óptica e Microscopia Kerr

Foram preparadas ligas com as seguintes composições:  $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$ ,  $Fe_{75}Nd_9MM_9B_7$ ,  $Fe_{74}Nd_9MM_9B_8$  e  $Fe_{75}Nd_{7,5}MM_{7,5}B_8$  (% atômica). Tanto no estado bruto de fusão como após tratamento de homogeneização, essas ligas apresentam como fase majoritária o composto ferromagnético  $Fe_{14}RR_2B$ , onde  $RR = Nd + MM$ .

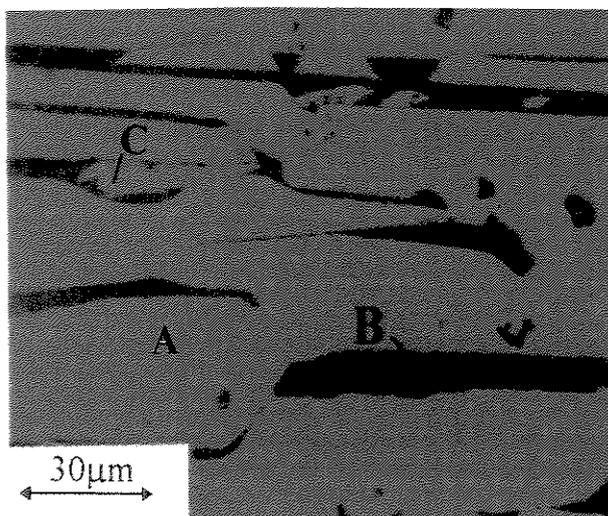
Nas ligas  $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$  fundidas (figura 4.1(i)) e homogeneizadas (figura 4.2(i)), foi verificada a coexistência da fase majoritária com uma outra rica em terras raras, e a fase  $Fe_2RR$ . Estes resultados estão de acordo com os obtidos pelo autor para ligas do tipo  $Fe_{74}(Nd_{1-x}MM_x)_{20}B_6$  (Alves, 1996; Alves et al., 1998).



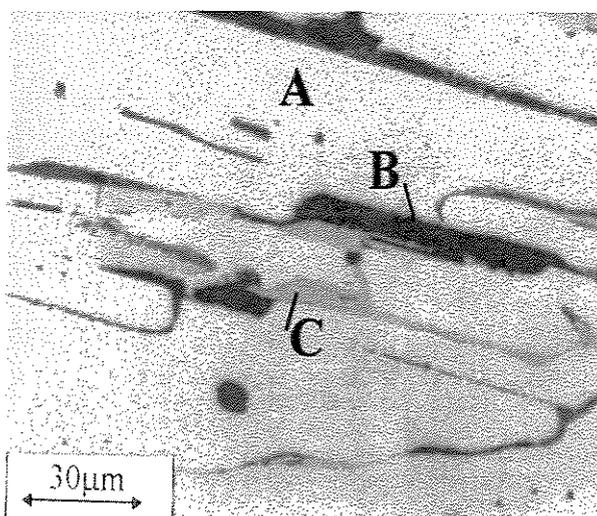
(i)



(ii)



(iii)



(iv)

Figura 4.1: Micrografia das ligas como fundidas: (i)  $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$ ; (ii)  $Fe_{75}Nd_9MM_9B_7$ ; (iii)  $Fe_{74}Nd_9MM_9B_8$  e (iv)  $Fe_{77}Nd_{7.5}MM_{7.5}B_8$ , onde: 'A' é a matriz  $Fe_{14}RR_2B$ , 'B' é a fase rica em terras raras, 'C' é a fase  $Fe_4RR_{1,1}B_4$  e 'D' é a fase de Laves  $Fe_2RR$ .

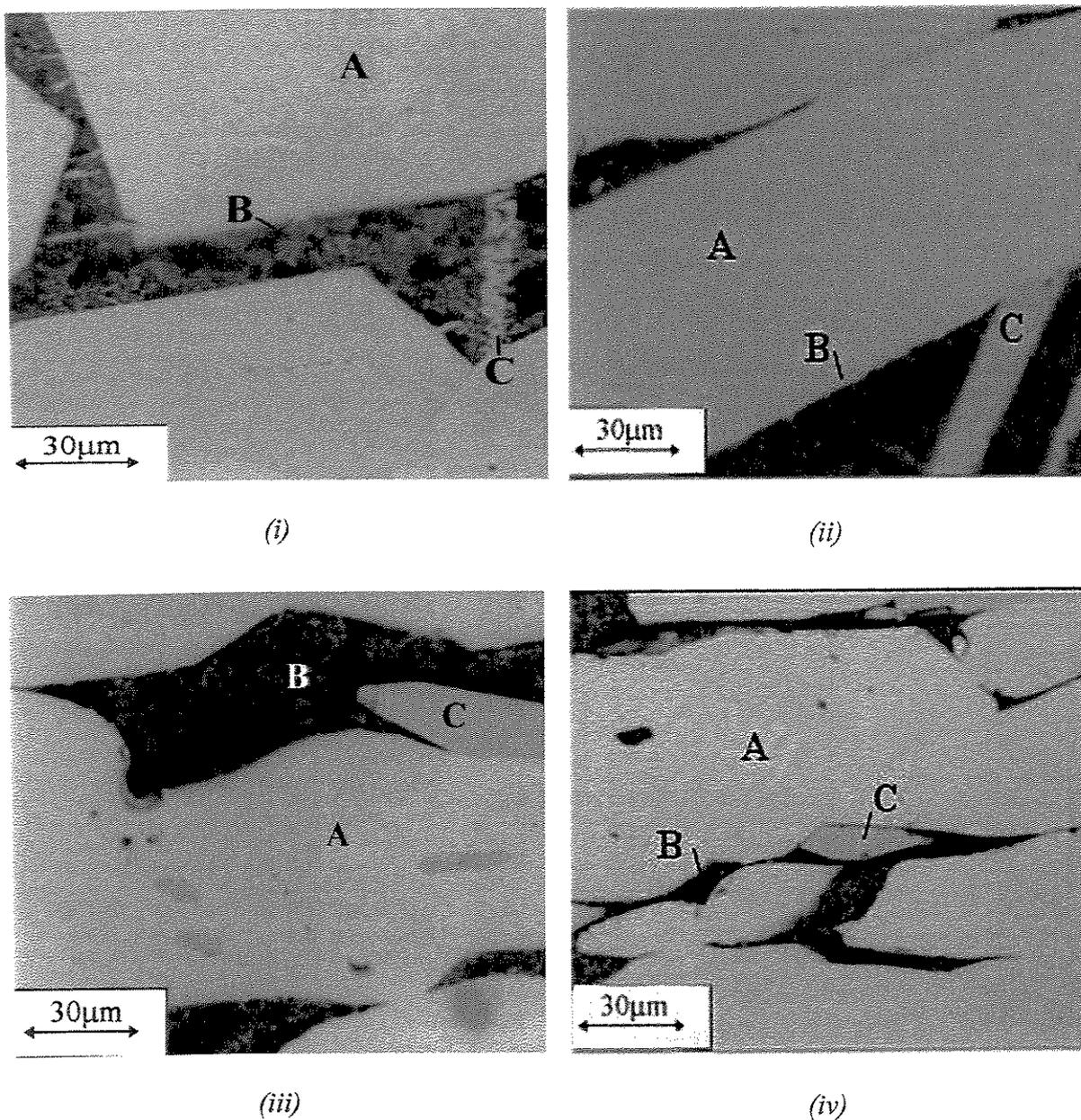


Figura 4.2: Micrografia das ligas homogeneizadas: (i)  $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$ ; (ii)  $Fe_{75}Nd_9MM_9B_7$ ; (iii)  $Fe_{74}Nd_9MM_9B_8$  e (iv)  $Fe_{77}Nd_{7,5}MM_{7,5}B_8$ , onde: 'A' é a matriz  $Fe_{14}RR_2B$ , 'B' é a fase rica em terras raras e 'C' é a fase  $Fe_4RR_{1,1}B_4$ .

As figuras 4.3 e 4.4 mostram as microscopias Kerr resultantes para cada uma dessas ligas e percebe-se que os domínios magnéticos podem ser notados na matriz, na forma de “franjas”.

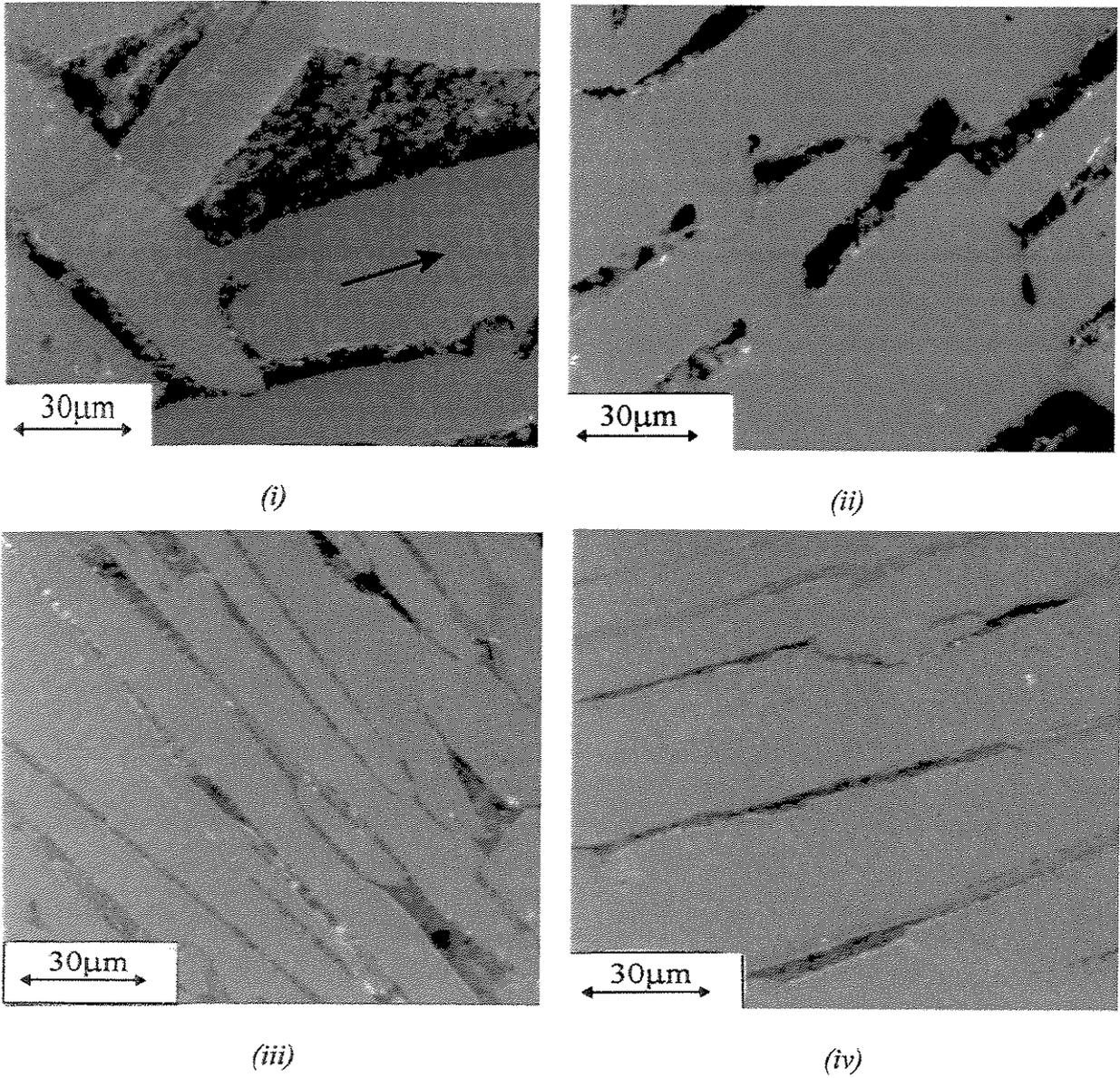


Figura 4.3: Microscopia Kerr das ligas como fundidas: (i)  $\text{Fe}_{74}\text{Nd}_{10}\text{MM}_{10}\text{B}_6$ ; (ii)  $\text{Fe}_{75}\text{Nd}_9\text{MM}_9\text{B}_7$ , (iii)  $\text{Fe}_{74}\text{Nd}_9\text{MM}_9\text{B}_8$  e (iv)  $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{7,5}\text{MM}_{7,5}\text{B}_8$ . Os domínios podem ser vistos na matriz, causando um “efeito de zebra” (seta).

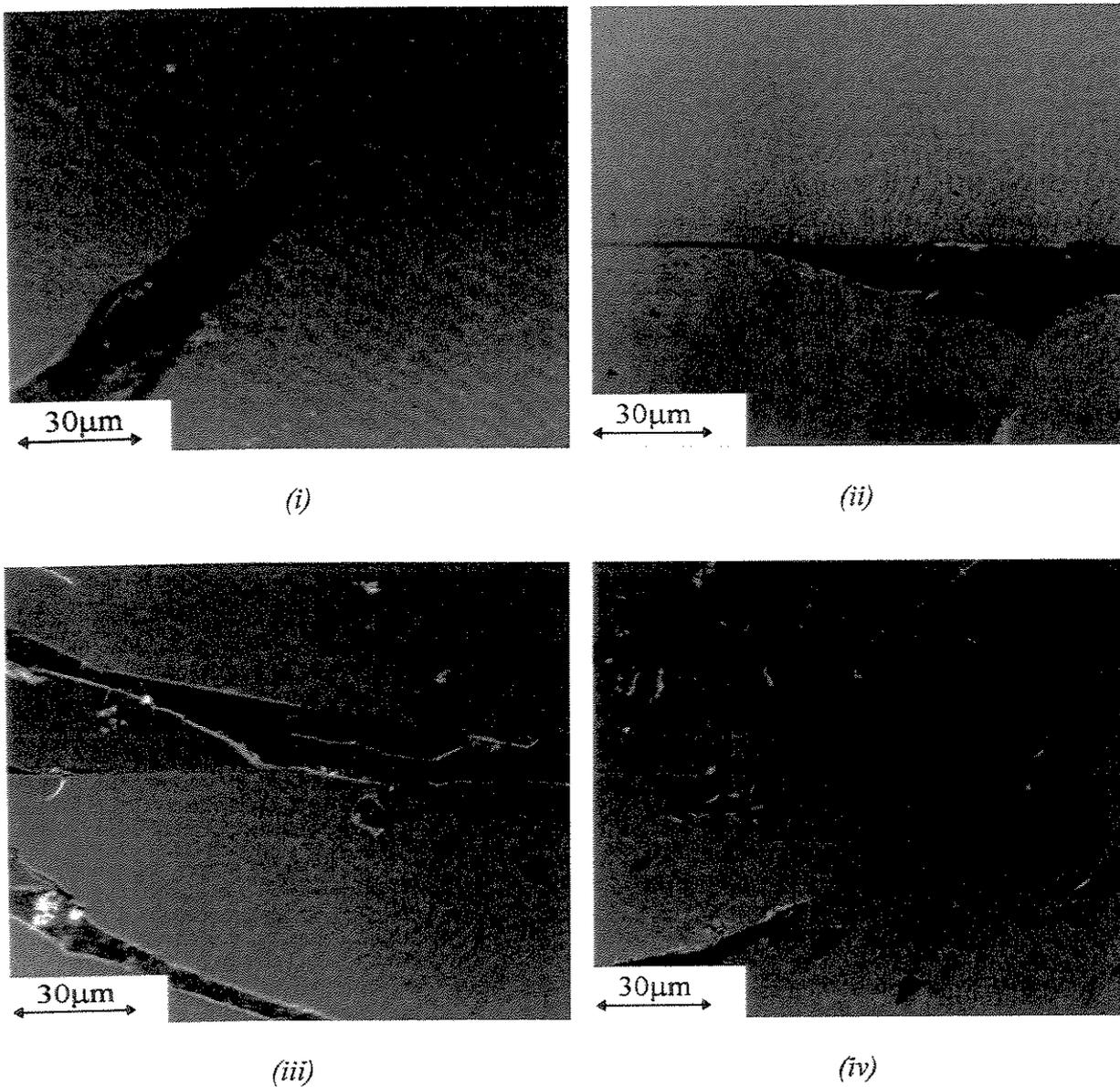


Figura 4.4: Microscopia Kerr das ligas homogeneizadas: (i)  $\text{Fe}_{74}\text{Nd}_{10}\text{MM}_{10}\text{B}_5$ ; (ii)  $\text{Fe}_{75}\text{Nd}_9\text{MM}_9\text{B}_7$ ; (iii)  $\text{Fe}_{74}\text{Nd}_9\text{MM}_9\text{B}_8$  e (iv)  $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{7,5}\text{MM}_{7,5}\text{B}_8$ . Os domínios podem ser vistos na matriz, causando um “efeito de zebra” (seta).

As ligas Fe-(Nd,MM)-B como fundidas e as homogeneizadas a  $1.000^\circ\text{C}$  por 7 dias apresentaram uma microestrutura trifásica consistindo de uma matriz de 14:2:1, uma fase

rica em terras raras e uma fase magnética mole, cuja composição é  $\text{Fe}_2\text{RR}$  para a liga  $\text{Fe}_{74}\text{Nd}_{10}\text{MM}_{10}\text{B}_6$  e  $\text{Fe}_4\text{RR}_{1,1}\text{B}_4$  para todas as demais ligas. Essa microestrutura é semelhante à observada por Sagawa et. al. (1984a) para a liga de composição comercial ( $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$ ), com exceção da presença da fase 2:1, que, no entanto, já havia sido relatada por esse autor no seu trabalho sobre ligas do tipo  $\text{Fe}_{74}(\text{Nd}_{1-x}\text{MM}_x)_{20}\text{B}_6$  (Alves et al., 1998; Alves et al., 2000). Além disso, por meio dos resultados das análises de microscopia com efeito Kerr, todas as ligas com MM exibem intensos domínios magnéticos em sua matriz, o que confirma a conservação da anisotropia magnética nessas amostras. Acredita-se que a alta anisotropia magnetocristalina dos compostos 14-2-1 é condição necessária para que sejam obtidos altos valores de coercividade nesses materiais.

#### **4.1.2 – Difractometria de Raios-X e Microanálise**

A figura 4.5 mostra o padrão de difração para a liga  $\text{Fe}_{74}\text{Nd}_{10}\text{MM}_{10}\text{B}_6$  no estado bruto de fusão. Este padrão de difração foi indexado como sendo majoritariamente do composto  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ . As reflexões associadas ao composto  $\text{Fe}_4\text{Nd}_{1,1}\text{B}_4$  e ao ferro puro não aparecem neste espectro, confirmando os resultados obtidos a partir da microscopia óptica.

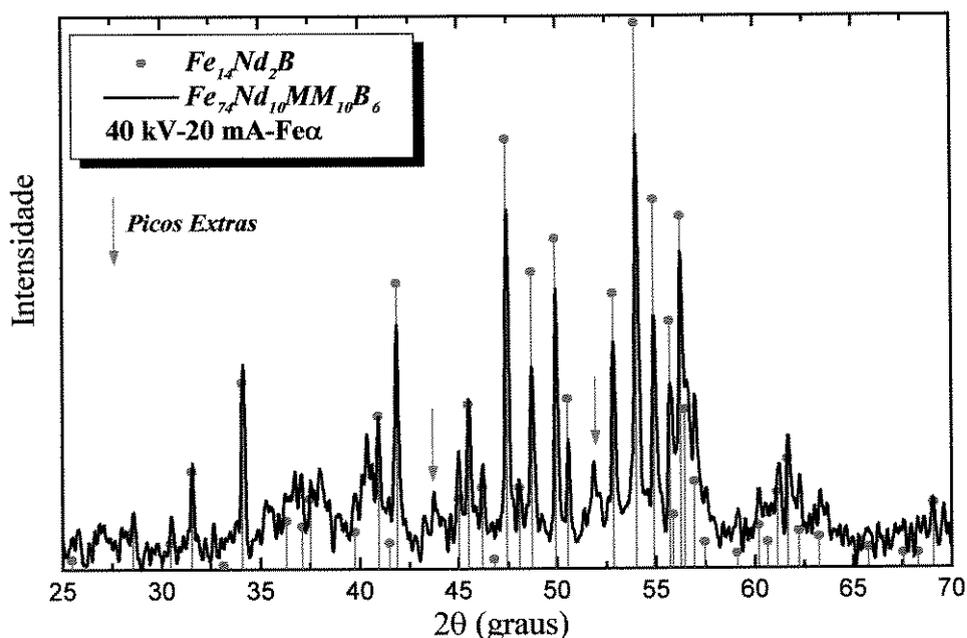


Figura 4.5: Padrão de difração para a liga  $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$ , como fundida.

No entanto, como é mostrado na figura 4.5, foram detectadas duas reflexões (setas azuis) extras em torno de  $44^\circ$  e  $52^\circ$  respectivamente. Alves et al. (1998) já havia identificado essas mesmas reflexões e propôs que elas estivessem associadas ao composto  $Fe_2RR$ , de acordo com os resultados de microsonda eletrônica obtidos por ele.

Tomando como referência o fato do mischmetal utilizado na preparação das ligas em estudo possuir uma alta concentração de cério em sua composição, usamos o banco de dados TADD para indexar o composto  $Fe_2Ce$  sobre o padrão de difração obtido para essa liga. O deslocamento observado entre o valor indexado pela ficha do composto  $Fe_2Ce$  e o padrão de difração obtido deve-se à presença de outros elementos terras raras no MM. O resultado, mostrado na figura 4.6, está de acordo com os obtidos anteriormente pelo autor (Alves, 1996).

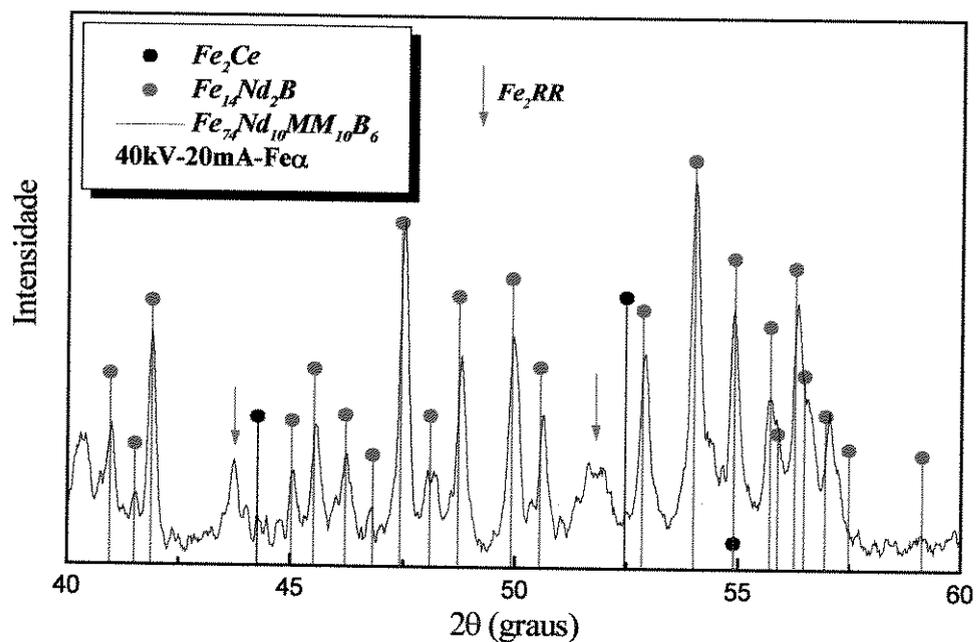


Figura 4.6: Detalhe da região de reflexão do composto  $Fe_2RR$  no padrão de difração da liga  $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$  como fundida.

Os padrões de difração obtidos para as demais ligas, apresentaram-se semelhantes ao da liga  $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$  em relação ao composto 14-2-1, mas foram também revelados picos extras de reflexão (identificados por setas azuis nas figuras a seguir) para os valores de  $2\theta$  iguais a  $28^\circ$ ,  $31^\circ$ ,  $34^\circ$ ,  $41^\circ$ ,  $50,5^\circ$  e  $55,5^\circ$  variando a intensidade com que eles foram detectados, como mostrado nas figuras 4.7 a 4.9.

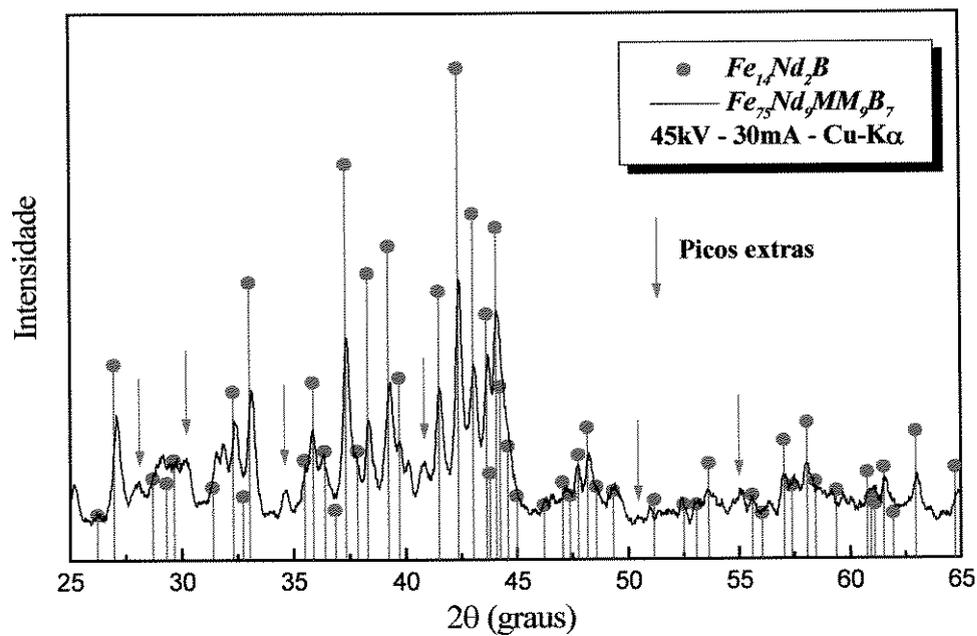


Figura 4.7: Padrão de difração para a liga  $Fe_{75}Nd_9MM_9B_7$ , como fundida.

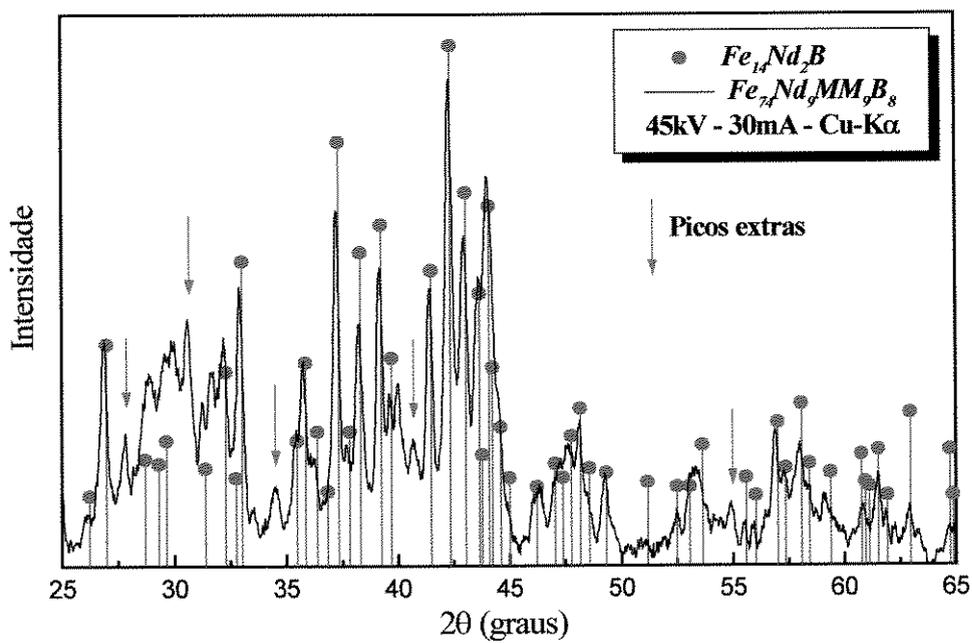


Figura 4.8: Padrão de difração para a liga  $Fe_{74}Nd_9MM_9B_8$ , como fundida.

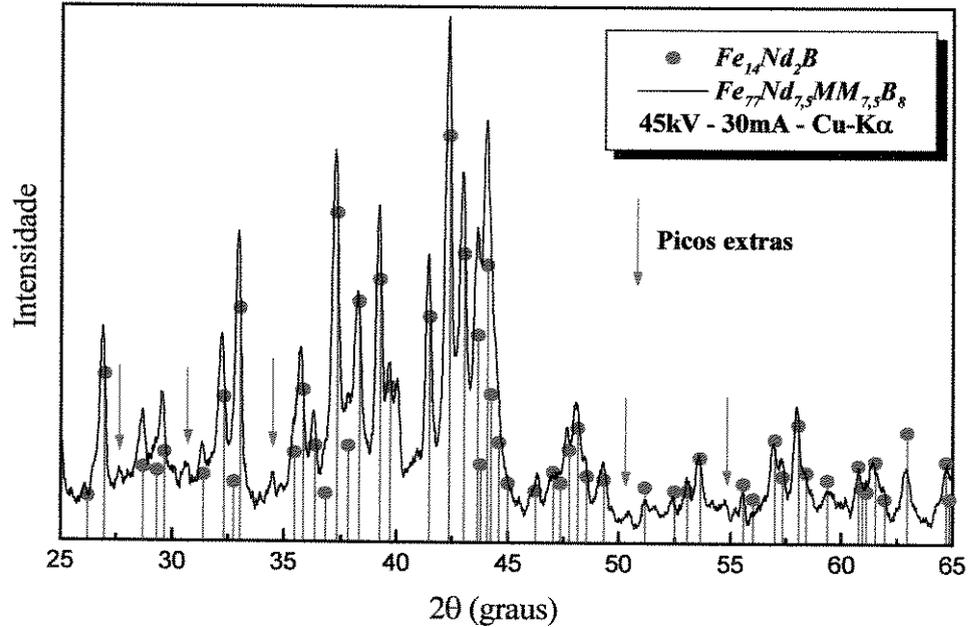


Figura 4.9: Padrão de difração para a liga  $Fe_{77}Nd_{7.5}MM_{7.5}B_8$ , como fundida.

Essas reflexões estão bem próximas (deslocamento de  $\approx 0,2^\circ$ ) de ângulos de difração referentes à fase  $Fe_4Nd_{1.1}B_4$ . Os resultados das medidas de microsonda eletrônica (EDS), mostrados na tabela 4.2, revelam que para essa fase (“C”), há uma proporção Fe:RR de aproximadamente 3,5:1, bem próxima da proporção correspondente ao composto 4:1:4, confirmando a existência dessa fase numa pequena quantidade nessas ligas, com exceção da amostra  $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$ , para a qual foi verificada apenas a presença dos compostos 14-2-1 e  $Fe_2RR$ , estando de acordo com os resultados reportados por Alves (1996), que mediu uma proporção Fe:RR igual a 2:1 para ligas com até 90% de Nd substituído por MM. Os resultados dessas análises são mostrados na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Resultado da análise de microsonda eletrônica - EDS para a fase "D" da liga  $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$ , como fundida (figura 4.1(i)).

<i>Elemento</i>	<i>% Peso na Amostra</i>	<i>% Atômica na Amostra</i>
Fe	$46,8 \pm 2,7$	$67,5 \pm 2,2$
Nd	$5,4 \pm 1,0$	$3,0 \pm 0,6$
Ce	$51,0 \pm 1,4$	$29,3 \pm 1,5$
La	$0,3 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,0$

Tabela 4.2: Resultado da análise de microsonda eletrônica - EDS para a liga  $Fe_{77}Nd_{7,5}MM_{7,5}B_8$  como fundida (figura 4.1(iv)).

<i>Fase</i>	<i>Elemento</i>	<i>Valor Médio (% at.)</i>	<i>Desvio Padrão</i>	<i>Estequiometria</i>
Matriz (fase A)	<i>Fe</i>	87,4	0,5	14:2:1
	<i>R</i>	12,6	0,8	
Grão Escuro (fase B)	<i>Fe</i>	38,4	1,8	Eutético
	<i>R</i>	65,5	3,8	
Fase Clara (fase C)	<i>Fe</i>	77,7	0,9	4:1:4
	<i>R</i>	22,3	1,3	

O deslocamento observado em relação aos ângulos de difração obtidos e os indexados a partir do banco de dados, pode ser explicado pelo fato dos elementos terras raras presentes no mischmetal, especialmente os elementos Ce e La, terem solubilizado nas fases presentes nessas ligas. Baseados nesses fatos, denominamos as reflexões próximas aos dos ângulos de difração correspondentes ao composto 4-1-4 como sendo do composto  $Fe_4RR_{1,1}B_4$ .

Assim como já revelado pela análise de microscopia óptica, os padrões de difração obtidos para as ligas homogeneizadas são semelhantes aos das ligas como fundidas. Observa-se que para todas elas é grande o número de reflexões características do composto 14-2-1, e a intensidade dos picos correspondentes à nova fase é menor que a apresentada nas amostras como fundidas. As figuras 4.10 a 4.13 apresentam os resultados obtidos para as ligas homogeneizadas. Como se pode notar, não foi mais detectada a presença da fase de Laves para a liga de composição  $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$ , o que indica que aquela fase deve ser metaestável.

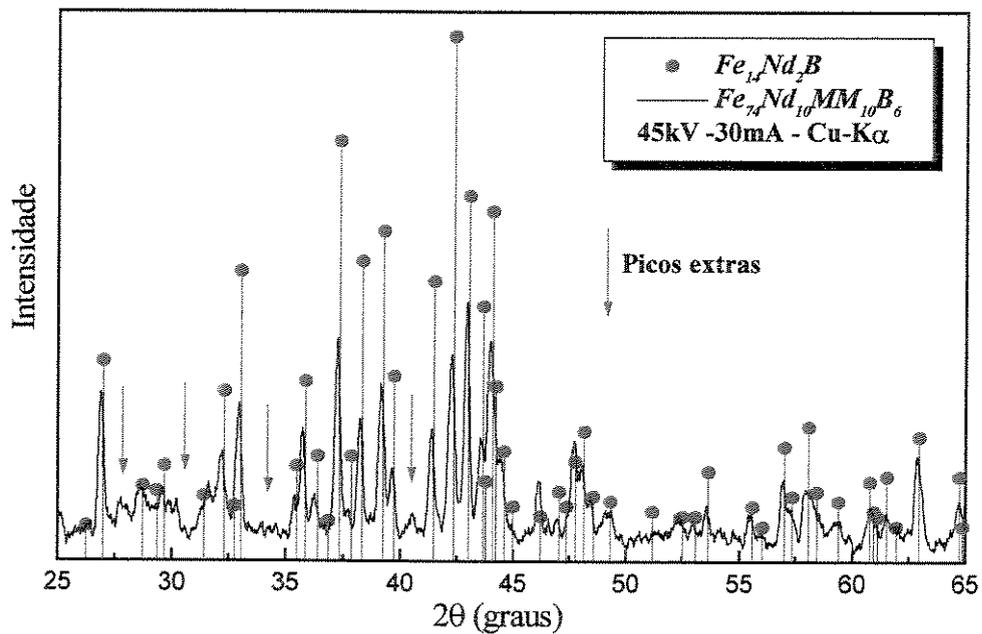


Figura 4.10: Padrão de difração para a liga  $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$ , homogeneizada.

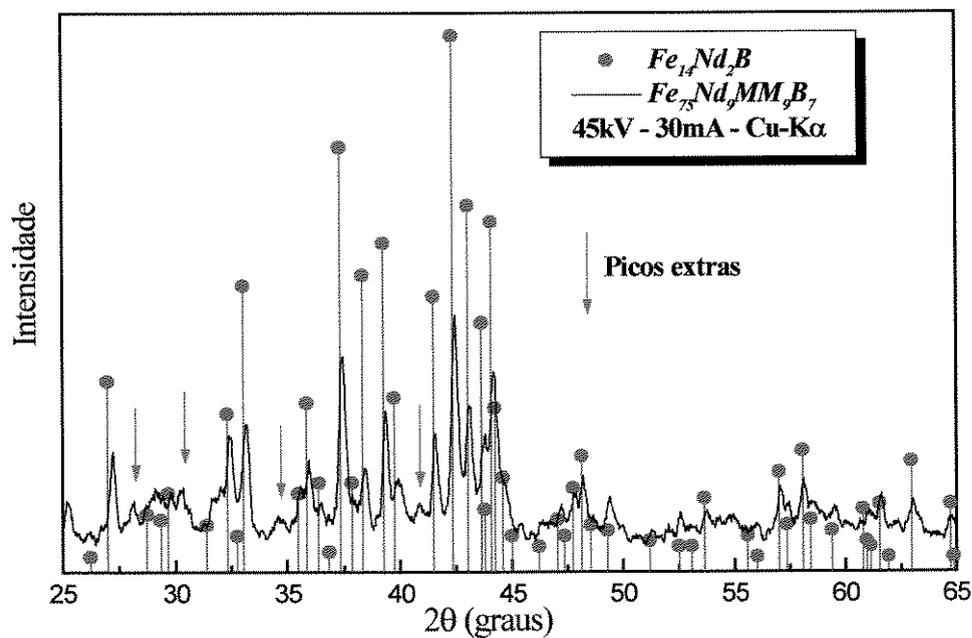


Figura 4.11: Padrão de difração para a liga  $Fe_{75}Nd_9MM_9B_7$ , homogeneizada.

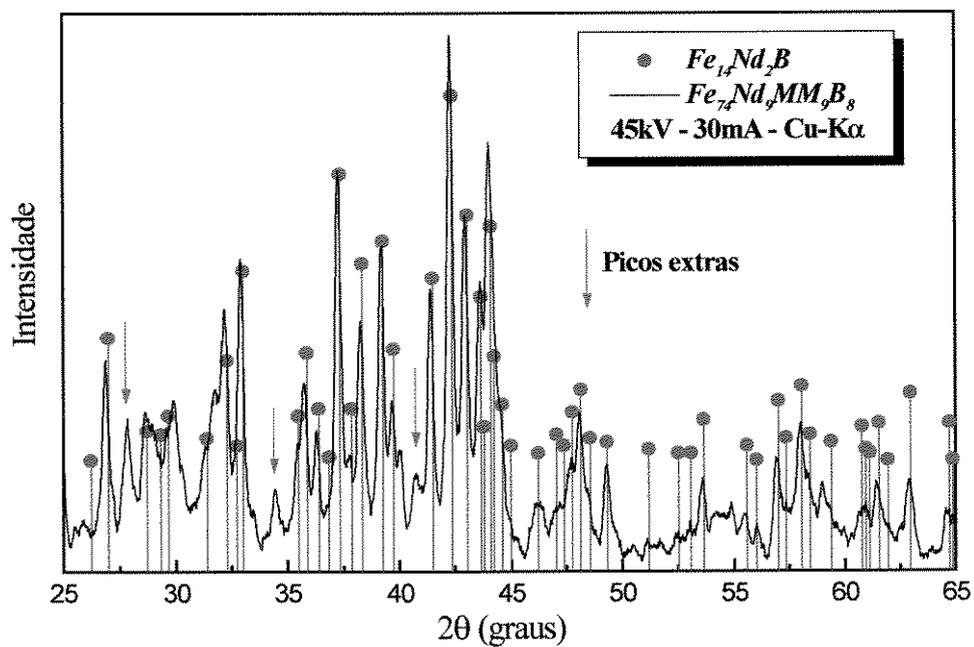


Figura 4.12: Padrão de difração para a liga  $Fe_{74}Nd_9MM_9B_8$ , homogeneizada.

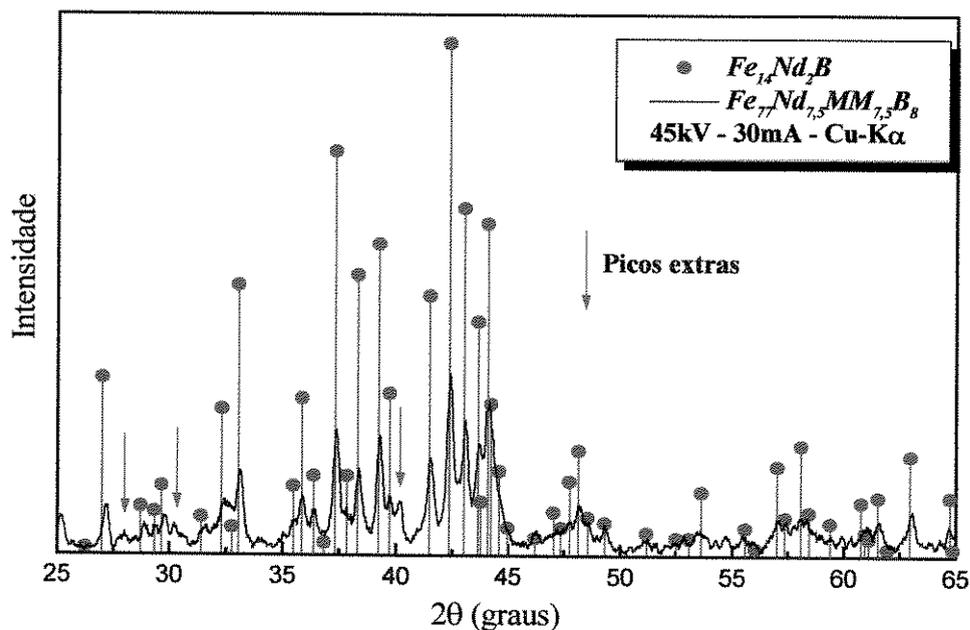


Figura 4.13: Padrão de difração para a liga  $Fe_{77}Nd_{7.5}MM_{7.5}B_8$ , homogeneizada.

#### 4.1.3 – Análise Termomagnética.

Os resultados das análises termomagnéticas, realizadas de 25 a 850°C, são apresentados nas figuras 4.14 a 4.21. Na figura 4.14 pode-se observar as curvas do primeiro ciclo de medidas para a liga  $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$ . Elas apresentam dois sinais magnéticos na sua curva de resfriamento, indicando a existência de dois compostos magneticamente ordenados. O sinal a 45°C deve estar associado à transição magnética de um composto do tipo  $Fe_{17}RR_2$ , uma vez que a temperatura de Curie da fase  $Fe_{17}Nd_2$  é de 54°C. Em todo caso, essa fase deve estar presente numa quantidade muito pequena, uma vez que não foi detectada nas demais análises realizadas para essa liga.

O segundo sinal, a 280°C, é a transição do composto 14-2-1. Essas análises termomagnéticas revelam uma microestrutura fora do equilíbrio nessas ligas no estado bruto de fusão, como pode ser observado em suas curvas de aquecimento. Também foi detectada uma transição a 770°C em todas as outras amostras, que corresponde à temperatura de Curie do ferro livre.

Foi verificada uma transição magnética em torno de 445°C. No entanto, quando a amostra é aquecida acima de sua  $T_c$ , o sinal da fase desaparece, como se vê na curva de resfriamento do mesmo ciclo. Isso indica que o sinal de transição a 445°C é de uma fase metaestável, a qual denominamos de  $\phi_1$ , que se decompõe quando a amostra é aquecida acima dessa temperatura. É consistente supor que os picos extras observados nas análises de difração de raios-x, apresentados no item anterior desse capítulo, possam estar relacionados à formação dessa nova fase metaestável. Holc e colaboradores (1990) verificaram em ligas de Fe-Nd-Dy-B sinterizadas e tratadas após sinterização, através de análise térmica ATD, a existência de um pico largo, entre 410 e 500°C, que eles consideraram ser devido à formação do composto  $B_2O_3$ . No entanto, as análises de difração de raios-x e microsonda eletrônica não detectaram a presença dessa fase em nenhuma das ligas estudadas.

Um outro sinal, em torno de 667°C também é observado nessas ligas. Sagawa et al. (1984b) e Matsuura et al. (1985), afirmam que essa é a temperatura de reação eutética entre a fase  $Fe_{14}Nd_2B$  e a fase rica em Nd. Holc et al. (1990) também observaram picos entre 630°C e 750°C em análises de ATD, que foram relacionados à fase rica em Nd. Eles também supuseram que a não reprodutibilidade dos picos nas curvas de resfriamento nas análises realizadas pudessem ser devidas a reações dessa fase com o oxigênio. Como há uma quantidade considerável da fase rica em terras raras nas ligas produzidas, provavelmente esse sinal em torno de 667°C deve estar relacionado com reações dessa fase com o oxigênio e, especialmente, com a fase 14-2-1.

Em um segundo ciclo de medidas, tanto a curva de resfriamento quanto a de aquecimento apresentam o mesmo comportamento (figuras 4.15, 4.17, 4.19 e 4.21). Estes fatos mostram que a microestrutura dessas ligas tendem a um equilíbrio de fases.

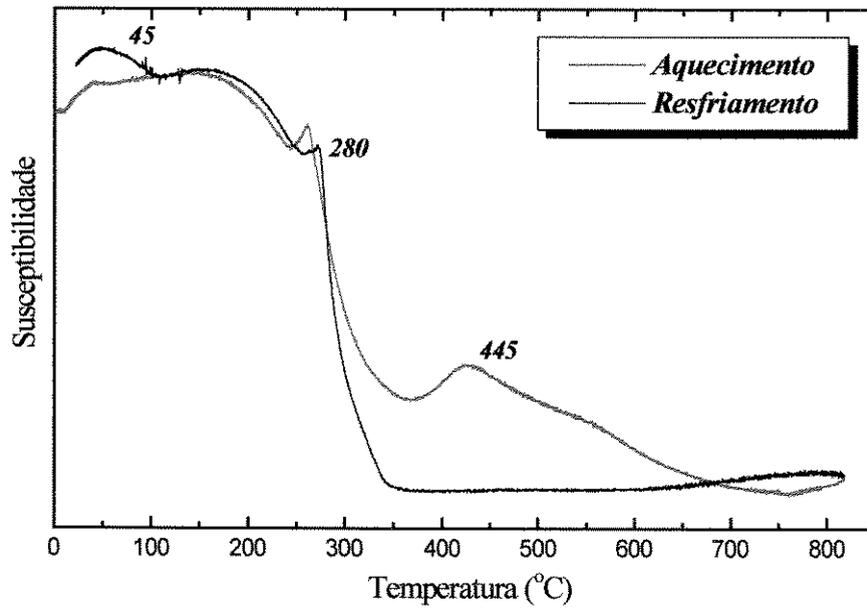


Figura 4.14 – Curvas de TMA para a liga  $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$  como fundida: primeiro ciclo.

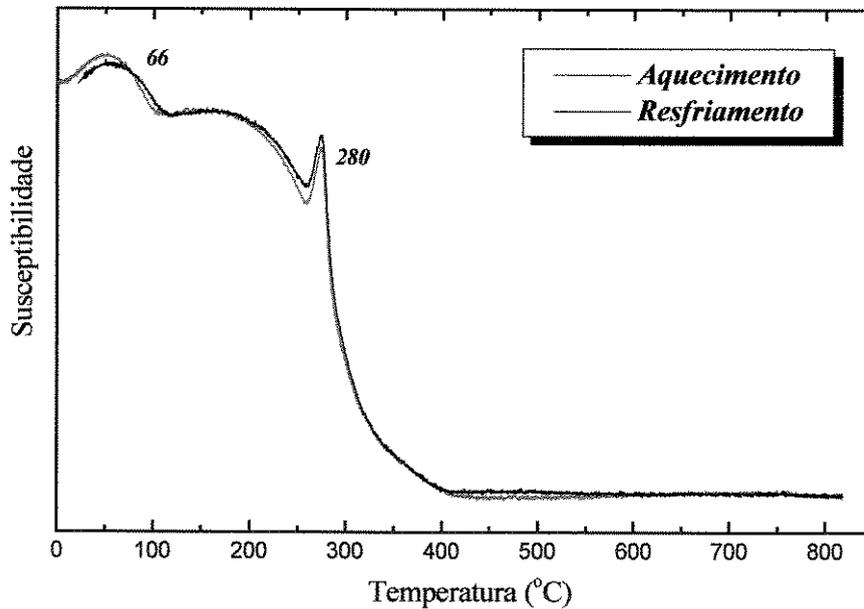


Figura 4.15: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$  como fundida: segundo ciclo.

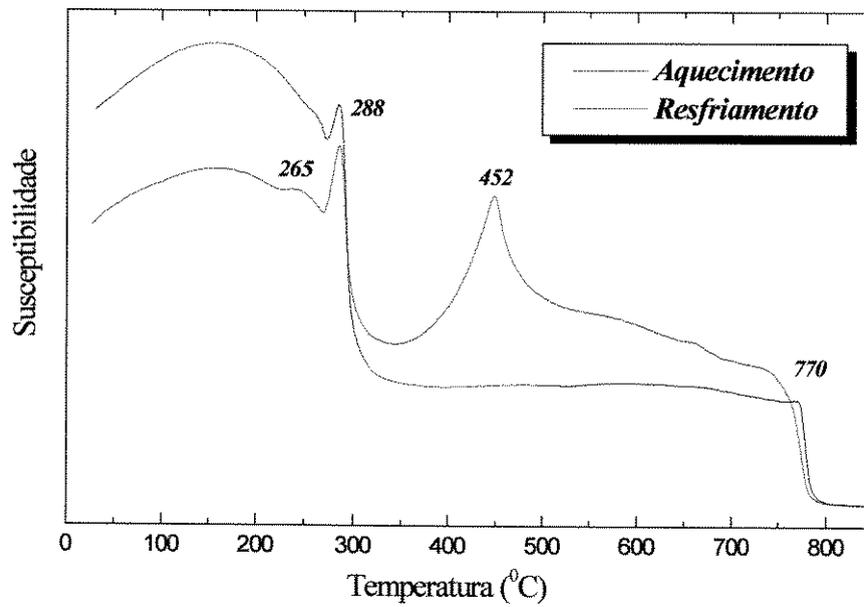


Figura 4.16: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{75}Nd_9MM_9B_7$  como fundida: primeiro ciclo.

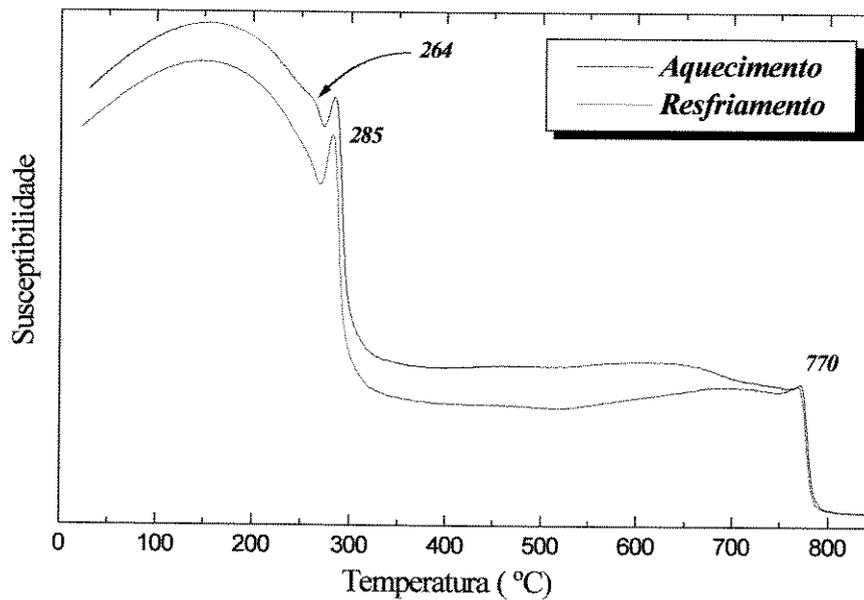


Figura 4.17: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{75}Nd_9MM_9B_7$  como fundida: segundo ciclo.

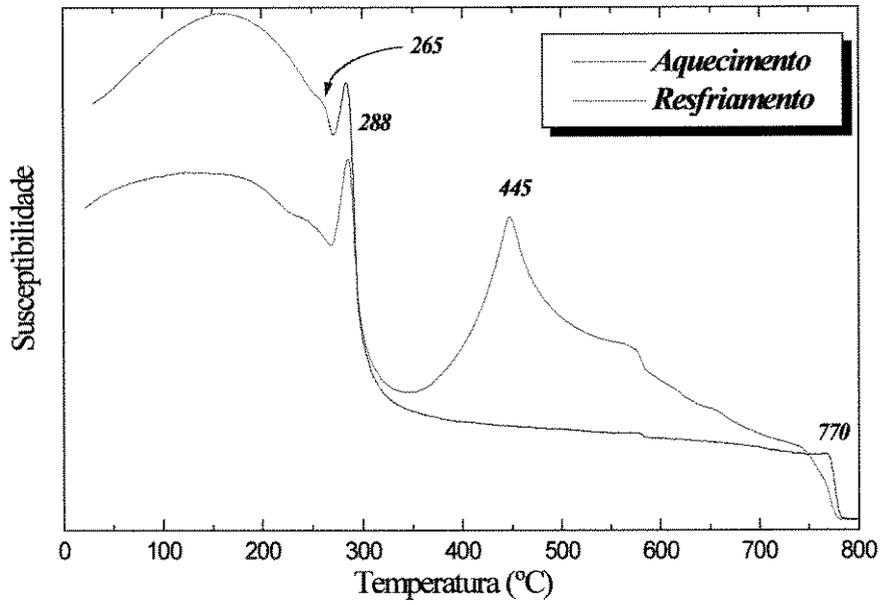


Figura 4.18: Curvas de TMA a liga Fe<sub>74</sub>Nd<sub>9</sub>MM<sub>9</sub>B<sub>8</sub> como fundida: primeiro ciclo.

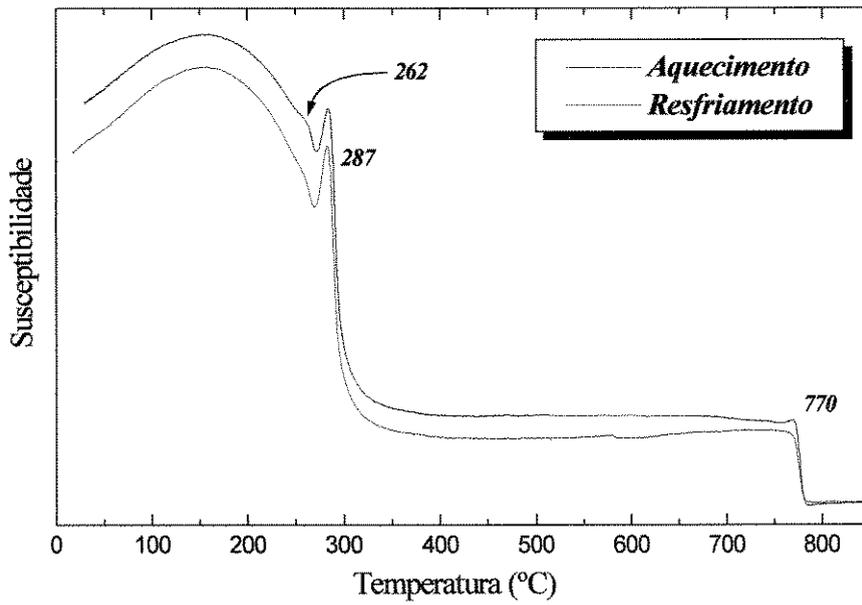


Figura 4.19: Curvas de TMA a liga Fe<sub>74</sub>Nd<sub>9</sub>MM<sub>9</sub>B<sub>8</sub> como fundida: segundo ciclo.

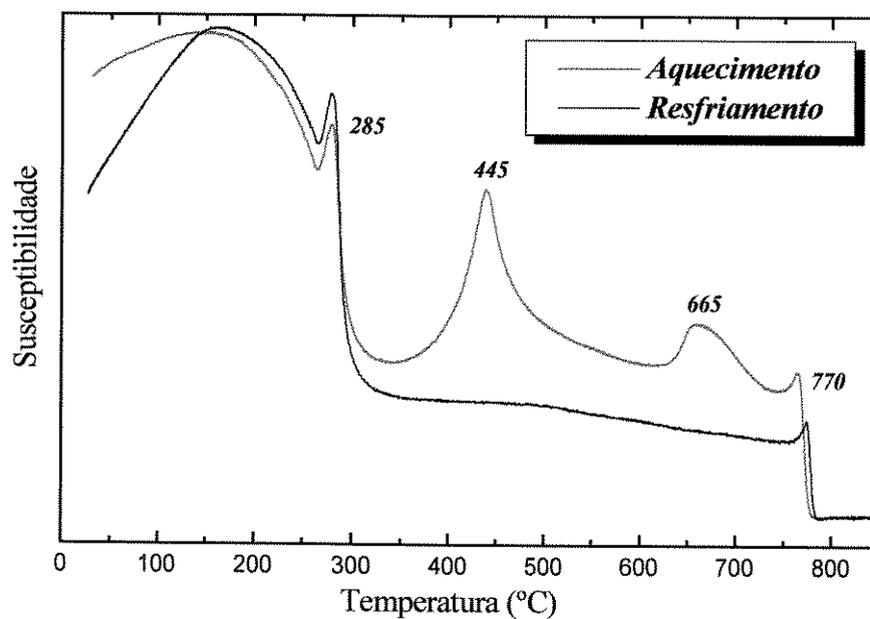


Figura 4.20: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{77}Nd_{7.5}MM_{7.5}B_8$  como fundida: primeiro ciclo.

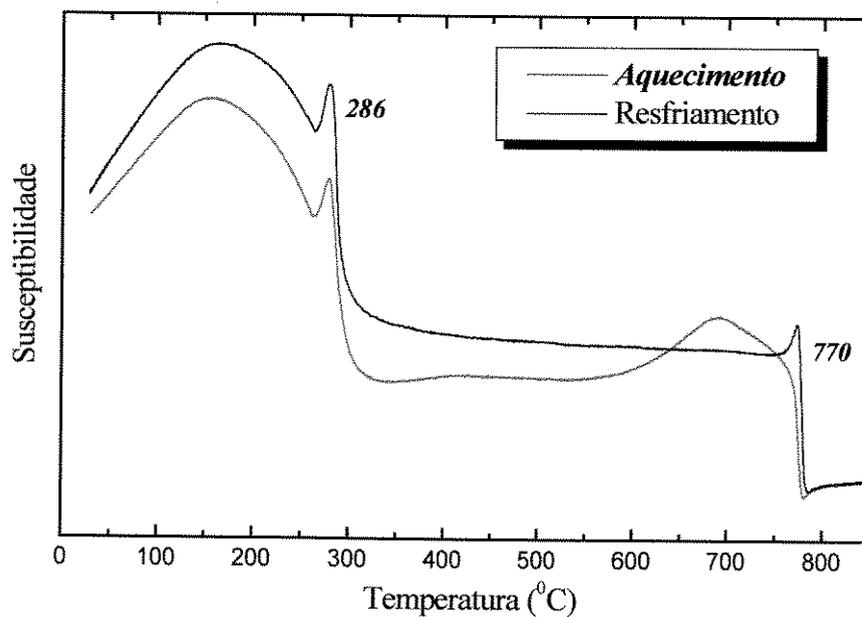


Figura 4.21: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{77}Nd_{7.5}MM_{7.5}B_8$ , como fundida: segundo ciclo.

Como pode-se observar, a presença do composto 14-2-1 foi verificada em todas as ligas, confirmando os resultados obtidos pelos outros métodos de análise.

Com exceção da liga  $\text{Fe}_{74}\text{Nd}_{10}\text{MM}_{10}\text{B}_6$ , as demais amostras apresentaram uma transição a  $770^\circ\text{C}$ , correspondente à temperatura de Curie do ferro. Tomando-se como fato a grande sensibilidade do equipamento de TMA, associado a não verificação da presença desse elemento pelos outros métodos de análise empregados, pode-se afirmar que a quantidade de ferro livre nessas ligas é muito pequena. Uma observação a ser feita é que o programa de aquisição de dados do equipamento de TMA foi ajustado para só registrar o módulo da susceptibilidade e, por isso, algumas vezes o sinal do ferro aparece invertido nas curvas mostradas.

Outra característica apresentada pelas ligas fundidas com 18% at. (Nd+MM) é a presença de uma transição magnética logo abaixo da transição do composto 14:2:1. Essa transição também foi observada por Strnat et al. (1988) em ligas Fe-Nd-B e, apesar desses autores não terem identificado a fase associada à essa transição, eles atribuíram a ela um papel importante nos mecanismos da coercividade magnética desses materiais.

Nas figuras 4.22 e 4.23 podem-se observar as curvas de aquecimento e resfriamento para a liga  $\text{Fe}_{74}\text{Nd}_{10}\text{MM}_{10}\text{B}_6$  homogeneizada. Ela apresenta dois sinais magnéticos na sua curva de resfriamento: a  $285^\circ\text{C}$  e a  $770^\circ\text{C}$ , que correspondem às temperaturas de transição magnética do composto 14-2-1 e do ferro, respectivamente. As demais ligas apresentam curvas com comportamento semelhantes, como mostrado nas figuras 4.24 a 4.29.

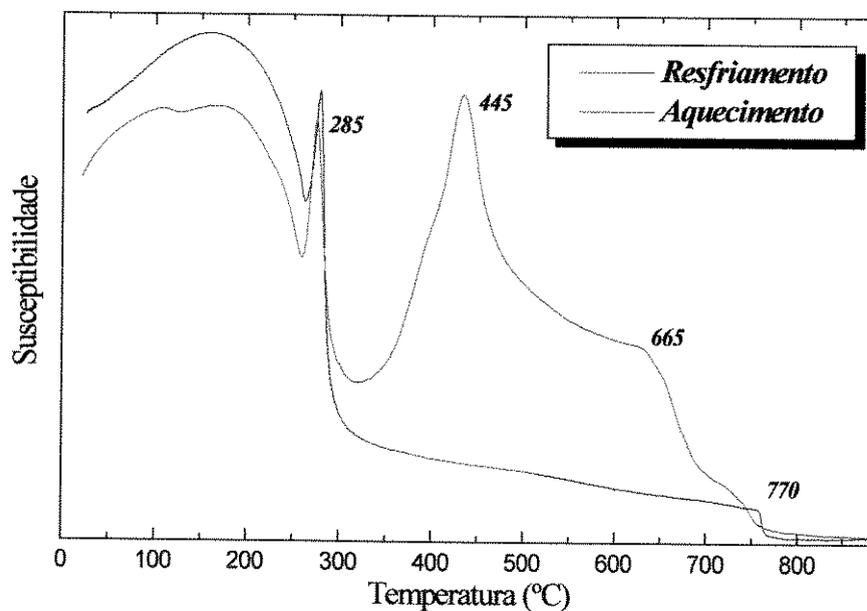


Figura 4.22 – Curvas de TMA para a liga  $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$  homogeneizada: primeiro ciclo.

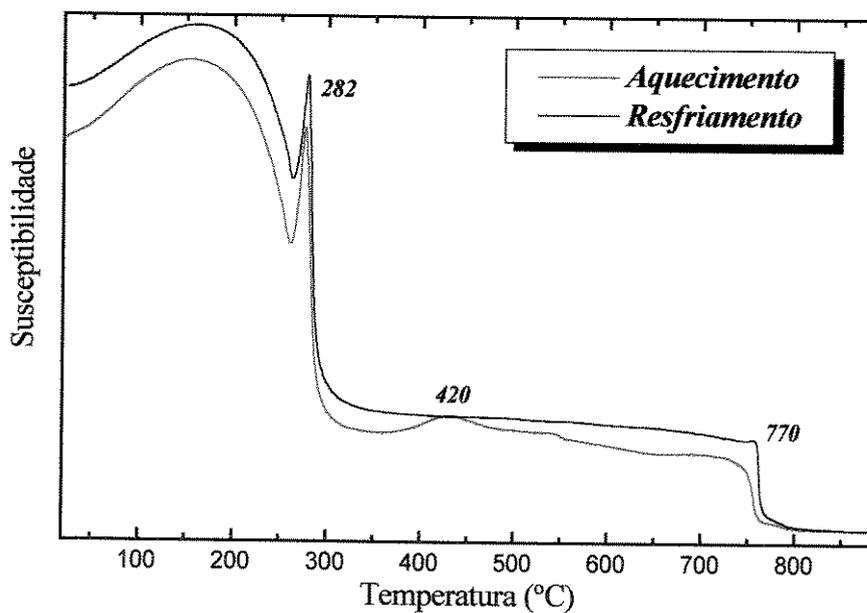


Figura 4.23 - Curvas de TMA para a liga  $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$  homogeneizada: segundo ciclo.

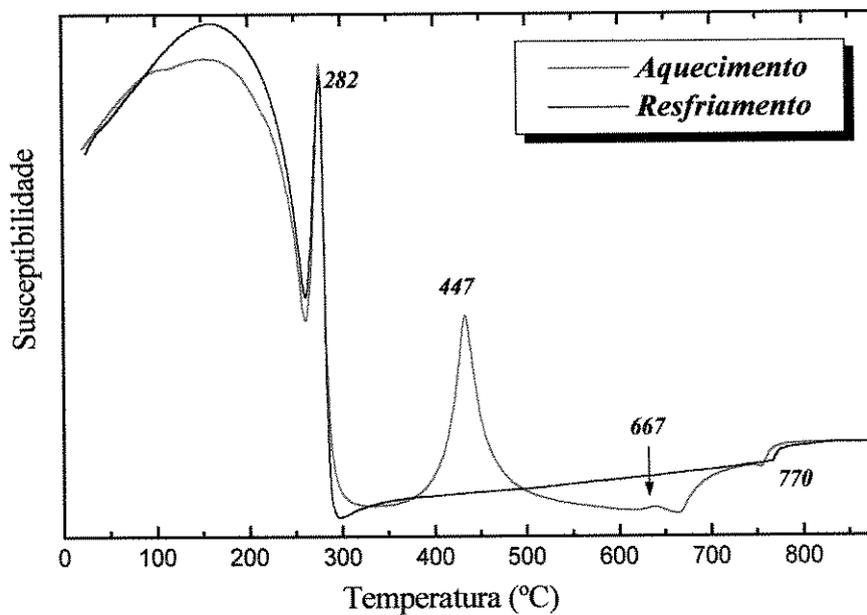


Figura 4.24: Curvas de TMA para a liga  $\text{Fe}_{75}\text{Nd}_9\text{MM}_9\text{B}_7$  homogeneizada: primeiro ciclo.

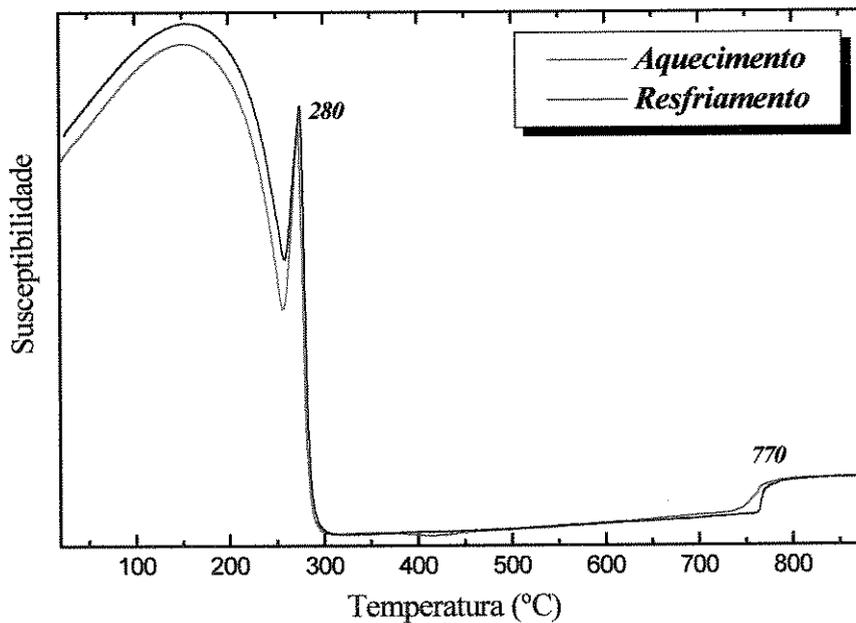


Figura 4.25: Curvas de TMA para a liga  $\text{Fe}_{75}\text{Nd}_9\text{MM}_9\text{B}_7$  homogeneizada: segundo ciclo.

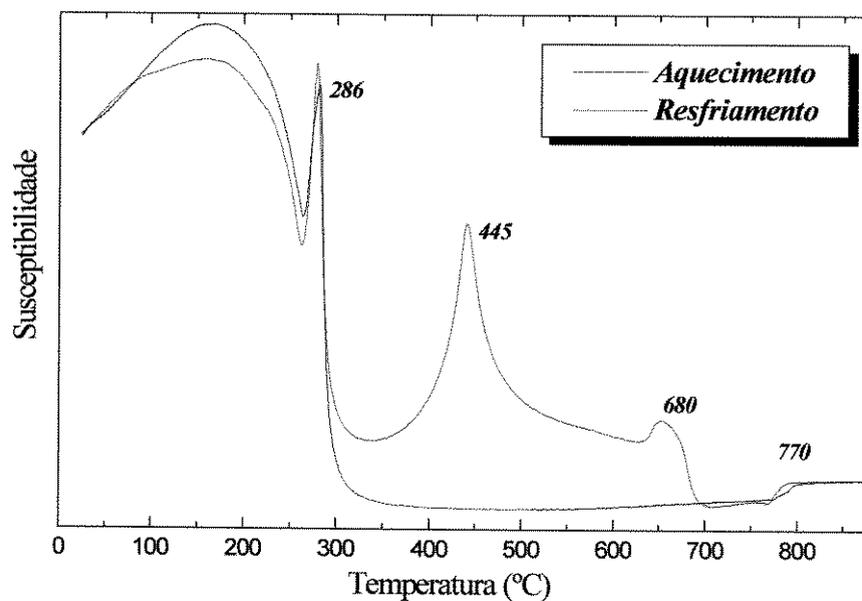


Figura 4.26: Curvas de TMA para a liga Fe<sub>74</sub>Nd<sub>9</sub>MM<sub>9</sub>B<sub>8</sub> homogeneizada: primeiro ciclo.

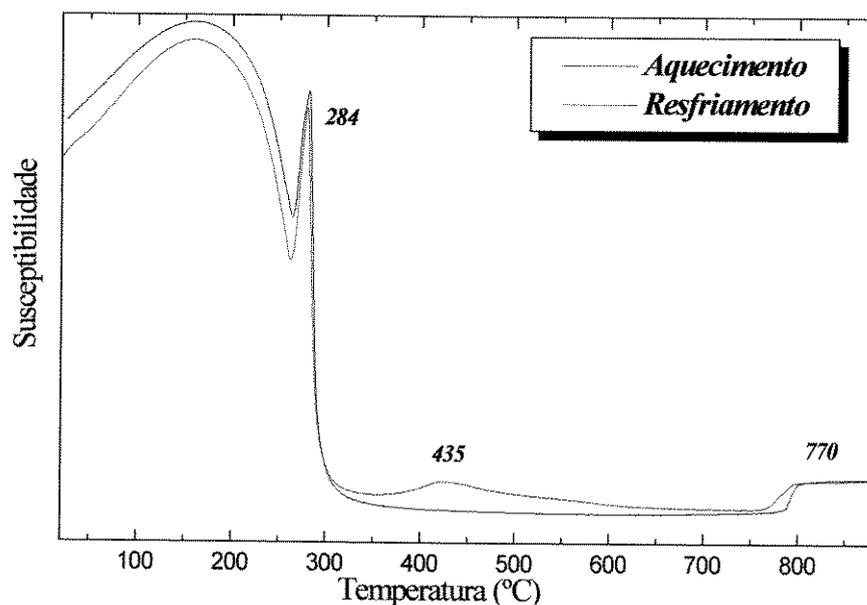


Figura 4.27: Curvas de TMA para a liga Fe<sub>74</sub>Nd<sub>9</sub>MM<sub>9</sub>B<sub>8</sub> homogeneizada: segundo ciclo.

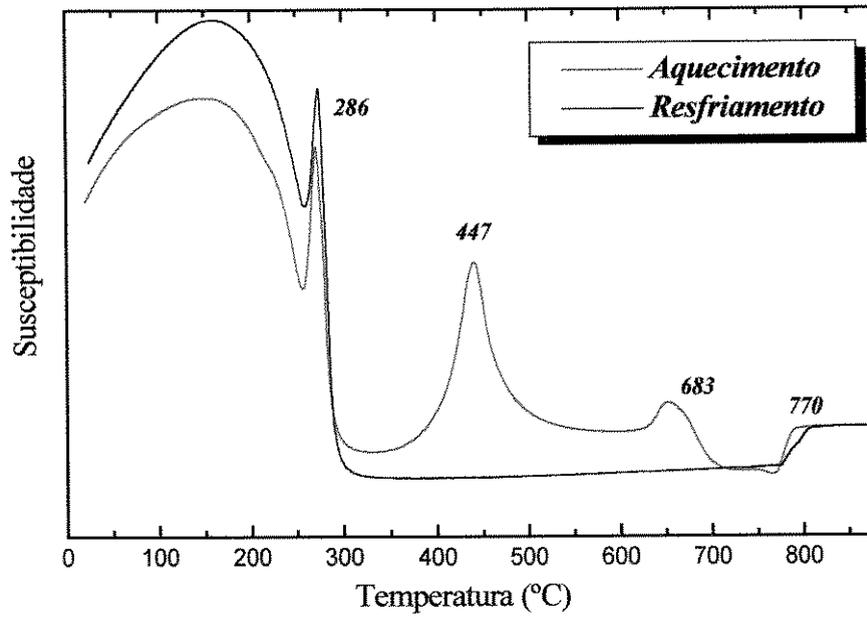


Figura 4.28: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{77}Nd_{7.5}MM_{7.5}B_8$  homogeneizada: primeiro ciclo.

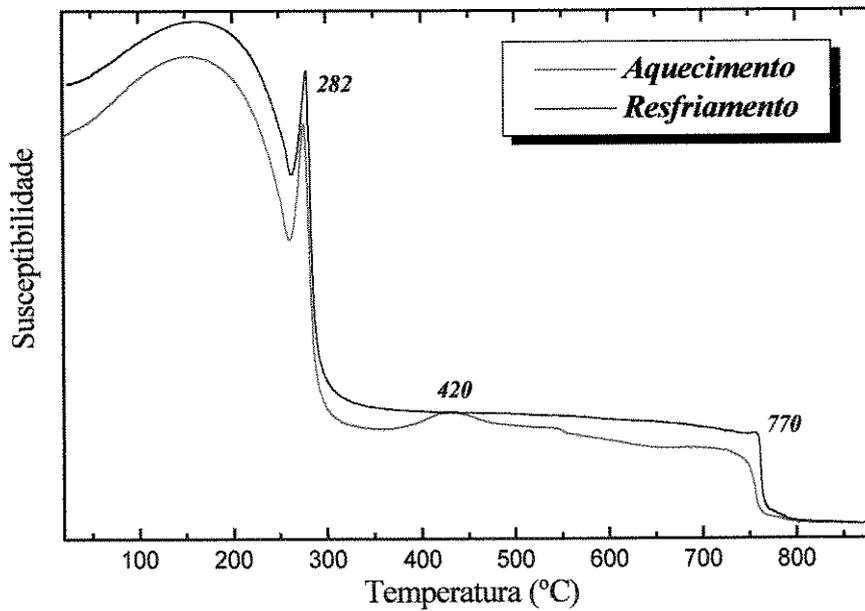


Figura 4.29: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{77}Nd_{7.5}MM_{7.5}B_8$  homogeneizada: segundo ciclo.

Buschow et al. (1986) e Stadelmaier et al. (1987), apresentaram em seus trabalhos a formação de uma fase de composição  $Fe_{23}Nd_2B_3$ , com  $T_c = 283^\circ C$ , que é bem próxima da  $T_c$  verificada para as ligas estudadas. No entanto, pelas próprias características da curva de transição magnética, como por comparação com as demais análises realizadas, pode-se garantir que se trata de uma fase do tipo 14:2:1.

Observou-se que as curvas obtidas no primeiro e no segundo ciclos de medidas para as ligas homogeneizadas apresentaram valores para as temperaturas de Curie do composto  $Fe_{14}Nd_2B$  muito próximas das verificadas para as ligas como fundidas. Um resumo dos valores obtidos para esse composto em todas as ligas é mostrado na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Valores das temperaturas de Curie do composto 14-2-1 para as ligas com mischmetal como fundidas e homogeneizadas.

Liga	Temperatura de Curie ( $^\circ C$ )	
	<i>Fundida</i>	<i>homogeneizada</i>
$Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$	280	282
$Fe_{75}Nd_9MM_9B_7$	285	280
$Fe_{74}Nd_9MM_9B_8$	287	284
$Fe_{77}Nd_{7,5}MM_{7,5}B_8$	285	286

Essa tabela revela que a  $T_c$  da fase  $Fe_{14}RR_2B$ , tanto para as ligas fundidas, quanto para as homogeneizadas está em torno de  $285^\circ C$ , ou seja,  $30^\circ C$  menor que a  $T_c$  do  $Fe_{14}Nd_2B$ . Essa diferença é relativamente pequena, considerando-se que houve uma substituição de 50% do Nd pelo MM. Esses valores estão de acordo com os reportados por Gong e Hadjipanayis (1988), que mediram  $T_c$ 's entre  $280$  e  $305^\circ C$  para ligas do tipo Fe-Nd-MM-B. Yang et al. (1985), reportaram uma  $T_c = 205^\circ C$  pra uma liga de composição  $Fe_{78}MM_{15}B_7$ .

Os gráficos apresentados revelam que a intensidade do sinal em torno de 445°C é muito alta, chegando a se igualar à do composto 14-2-1 para a liga  $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$ , como mostrado na figura 4.22.

Quando essas transições surgiram para as ligas como fundidas, pensava-se que eram devidas à formação de compostos metaestáveis de terras raras provenientes do mischmetal, uma vez que num segundo ciclo de medidas esses sinais desapareciam. No entanto, se esses sinais estivessem realmente relacionados à formação de compostos metaestáveis de terras raras, eles não deveriam ter sido detectados após tratamento de homogeneização aplicado àquelas ligas. Outra suposição era a de que o pó dessas amostras estaria absorvendo hidrogênio a partir da umidade do ar, em alguma etapa de preparação das ligas. Essa hipótese foi reprovada após termos feito testes com amostras da liga de composição comercial, dopadas com hidrogênio, como será mostrado a seguir (ver item 4.3.1).

## **4.2 – Influência do Tempo de Moagem Sobre a Microestrutura das Ligas do Sistema Fe-(Nd,MM)-B.**

Com base nos resultados obtidos das medidas de  $T_c$  para as ligas homogeneizadas, iniciou-se um estudo da estabilidade térmica da fase  $\phi_1$ . Para tanto, foram realizadas uma série de medidas termomagnéticas com uma mesma amostra, até uma temperatura bem próxima da  $T_c$  dessa fase.

A figura 4.30 apresenta os resultados obtidos para a liga  $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$  ao longo de 7 ciclos de medidas até 455°C.

Observa-se que, à medida que os ciclos se sucedem, a  $T_c$  da fase  $\phi_1$  diminui, assim como a intensidade com que o seu respectivo sinal é registrado, enquanto o sinal do composto 14:2:1 aumenta, como confirmado pelo aumento do sinal da susceptibilidade magnética em cada ciclo de medidas mostrado. Esses resultados fortalecem a hipótese de que a fase  $\phi_1$  deve estar relacionada

à formação de um composto metaestável, resultante da deformação da fase 14-2-1, devido a tensões acumuladas na estrutura cristalina do composto 14-2-1, quando a liga é triturada manualmente. No entanto, mesmo ligas não trituradas apresentam os sinais de transição característicos da fase  $\phi_1$ . Isso nos leva a crer que o aparecimento dessa fase pode estar também relacionado com a velocidade de resfriamento da liga, tanto após o processo de fusão, onde o cacinho é refrigerado com água gelada, quanto após o tratamento térmico, quando a ela é rapidamente resfriada da temperatura de tratamento até a temperatura ambiente, o que explicaria o fato dela aparecer inclusive para as ligas homogeneizadas. Quando aquecidas, as ligas sofrem um processo de alívio das tensões retidas na estrutura cristalina da matriz, o que gera o desaparecimento da fase  $\phi_1$  e, conseqüentemente, a regeneração da fase 14-2-1. Buschow et al. (1986) relataram a formação de fases como  $\text{Fe}_3\text{B}$ ,  $\text{Fe}_{12}\text{NdB}_6$  e  $\text{Fe}_{23}\text{Nd}_2\text{B}_3$  em ligas de Fe-Nd-B produzidas por solidificação rápida, mas as análises dos padrões de difração obtidos não constata a formação de nenhuma dessas fases para as ligas desse trabalho.

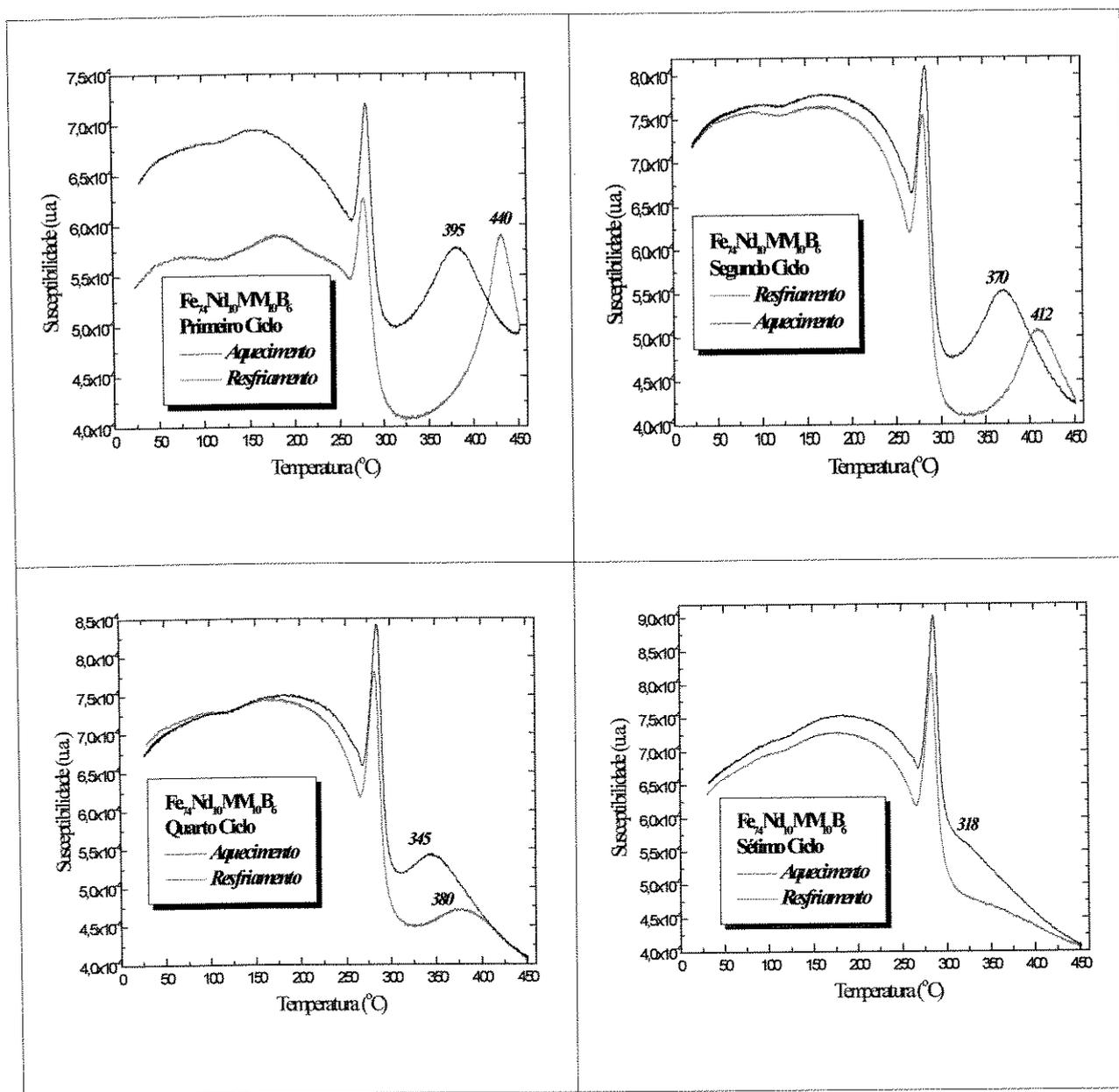


Figura 4.30: TMA em vários ciclos para a liga  $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$  como fundida, tritura manualmente.

Foram então obtidas curvas para essas ligas moídas por 30 e 80 minutos a 2.400 rpm e verificou-se que, independentemente do tempo de moagem, as curvas de aquecimento do primeiro ciclo de medidas sempre apresentaram um comportamento que indica a existência de uma microestrutura fora do equilíbrio, passando à estabilidade após aquecimento até 850°C. A partir do se-

gundo ciclo de medidas, as curvas de resfriamento e aquecimento apresentam-se com comportamento semelhante.

Quando essas ligas são moídas por 30 minutos a 2.400 rpm, nota-se no primeiro ciclo de medidas, na curva de aquecimento, que o sinal correspondente ao composto 14:2:1 desaparece, num processo semelhante ao verificado nas ligas produzidas por mecano-síntese ou na moagem mecânica de alta energia de ligas do tipo Fe-Nd-B, enquanto que o sinal de transição do ferro mostra-se alargado (Harada e Kuji, 1992; Alonso et al. 1992; Gong et al., 1994; Jurczyk et al., 1995; Zeng et al., 1999; Miao et al, 1996 a,b,c). No entanto, ao contrário do que é relatado para ligas de Fe-Nd-B preparadas sob condições menos severas de moagem, ou seja, com um relação massa de bolas:massa de amostra menor que 850:1, observou-se que após os pós serem aquecidos acima de 650°C, surge uma nova fase com  $T_c$  em torno de 500°C, que chamaremos a partir de agora de  $\phi_2$ , e a fase 14-2-1 não se regenera. Na curva de resfriamento do primeiro ciclo de medidas, observa-se que o sinal relativo à fase com  $T_c = 500^\circ\text{C}$  é muito intenso e o sinal de transição do ferro diminui abruptamente, indicando que uma quantidade razoável desse elemento é consumida para a formação dessa nova fase, sendo verificada uma pequena diminuição na inclinação da curva de resfriamento para o sinal da fase  $\phi_2$  como mostrado nas figuras 4.31 a 4.38. Esse comportamento foi observado para todas as ligas moídas por 30 minutos a 2.400 rpm e aquecidas acima de 830°C.

Através dessas figuras, também é possível observar o aparecimento bastante discreto de um sinal de transição estrutural (verificar análises ATD – 4.3.1.4) em torno de 670°C, nas curvas de resfriamento dessas ligas. Uma análise mais detalhada a respeito da fase responsável por essa transição será mostrada a seguir.

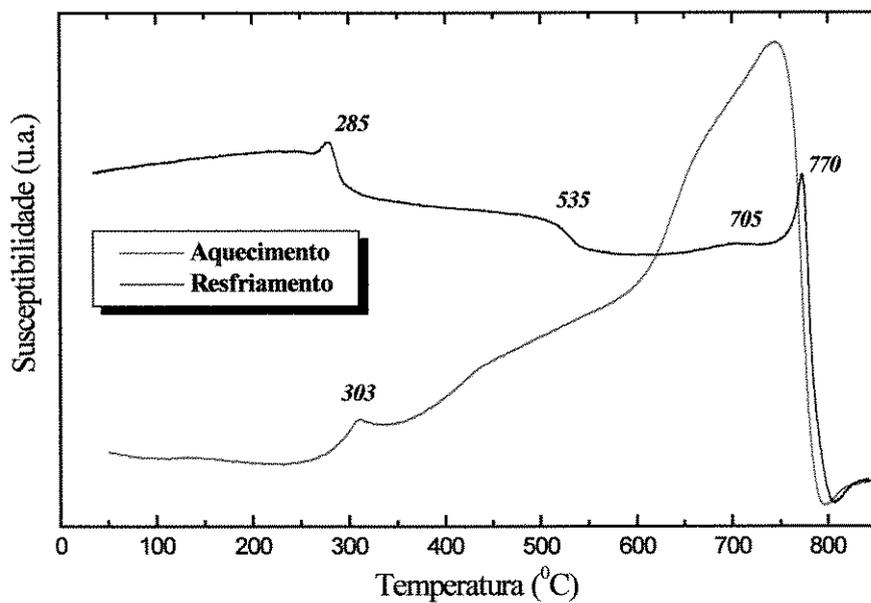


Figura 4.31: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$  moída por 30 minutos a 2.400 rpm: primeiro ciclo.

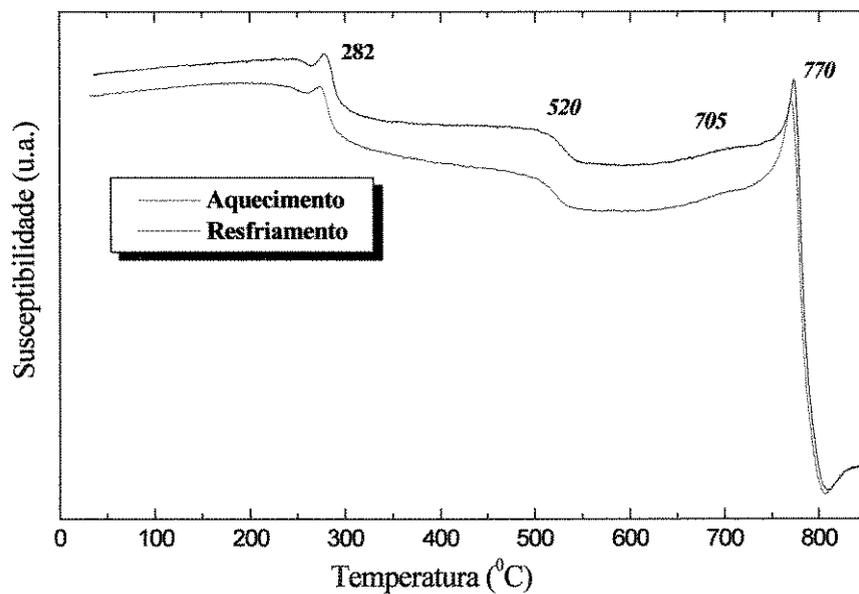


Figura 4.32: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$  moída por 30 minutos a 2.400 rpm: segundo ciclo.

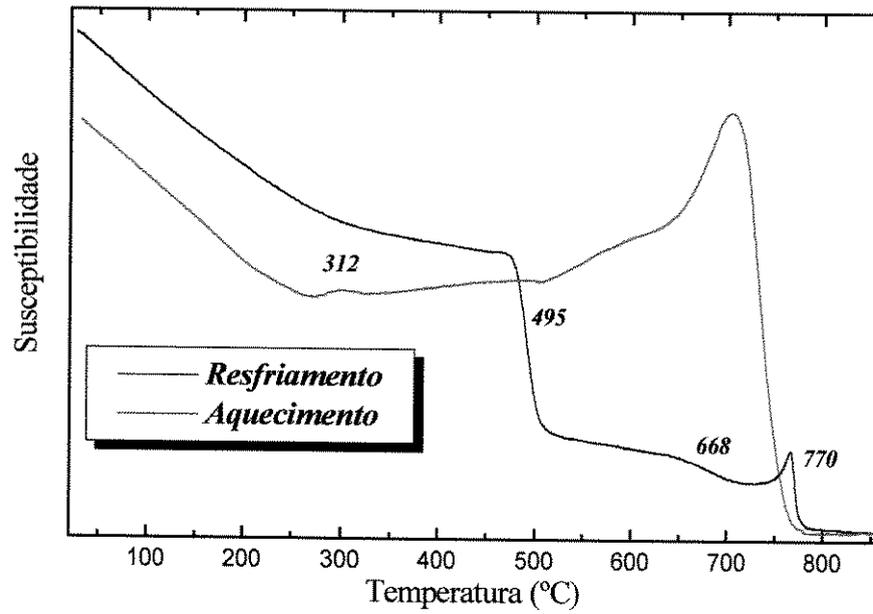


Figura 4.33: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{75}Nd_9MM_9B_7$  moída por 30 minutos a 2.400 rpm: primeiro ciclo.

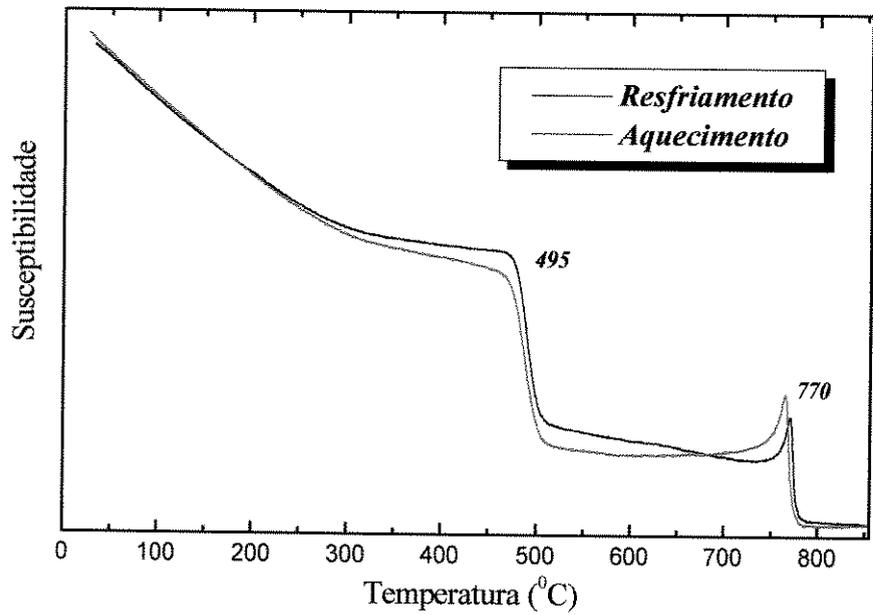


Figura 4.34: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{75}Nd_9MM_9B_7$  moída por 30 minutos a 2.400 rpm: segundo ciclo.

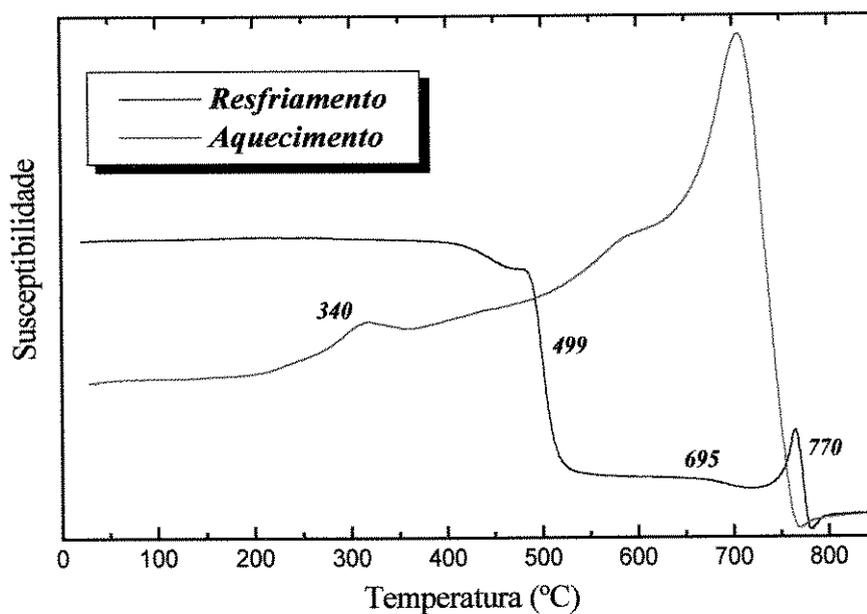


Figura 4.35: Curvas de TMA para a liga Fe<sub>74</sub>Nd<sub>9</sub>MM<sub>9</sub>B<sub>8</sub> moída por 30 minutos a 2.400 rpm: primeiro ciclo.

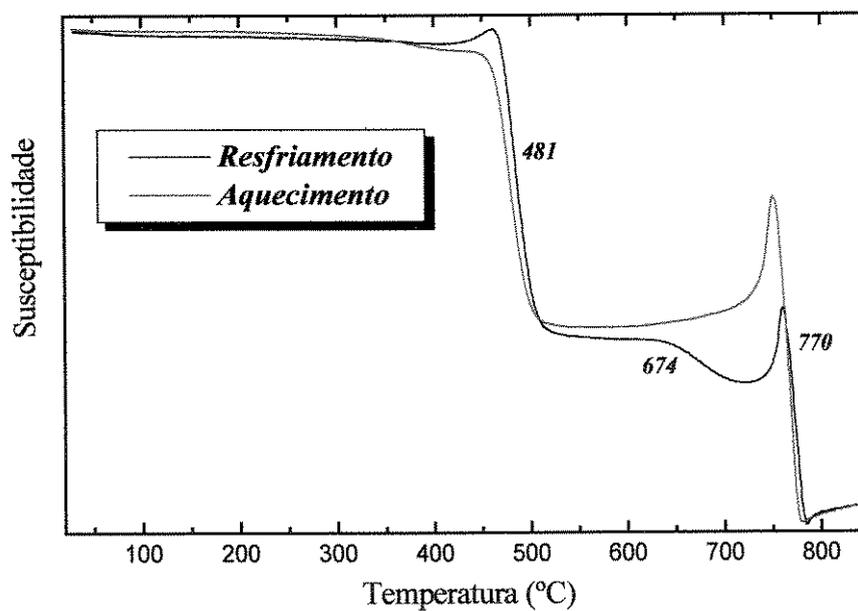


Figura 4.36: Curvas de TMA para a liga Fe<sub>74</sub>Nd<sub>9</sub>MM<sub>9</sub>B<sub>8</sub> moída por 30 minutos a 2.400 rpm: segundo ciclo.

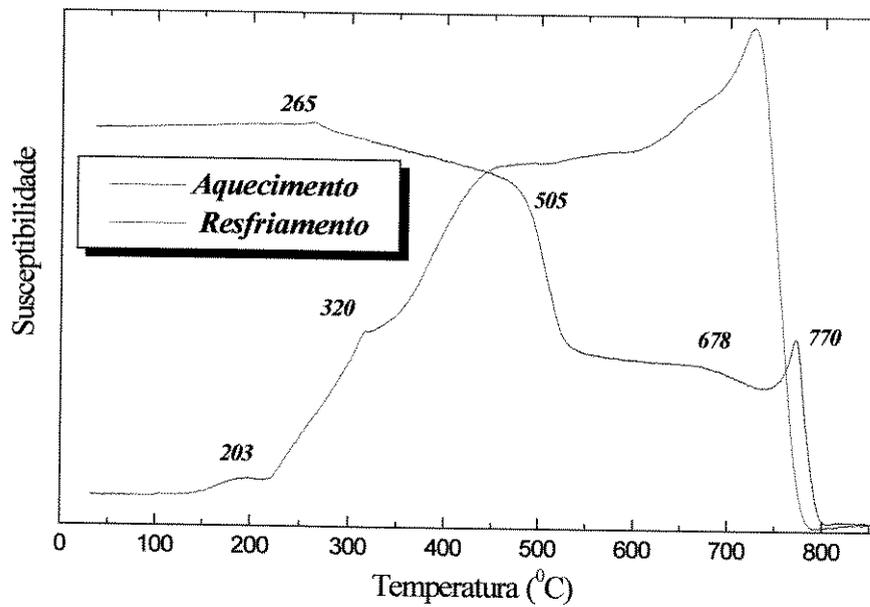


Figura 4.37: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{77}Nd_{7.5}MM_{7.5}B_8$  moída por 30 minutos a 2.400 rpm: primeiro ciclo.

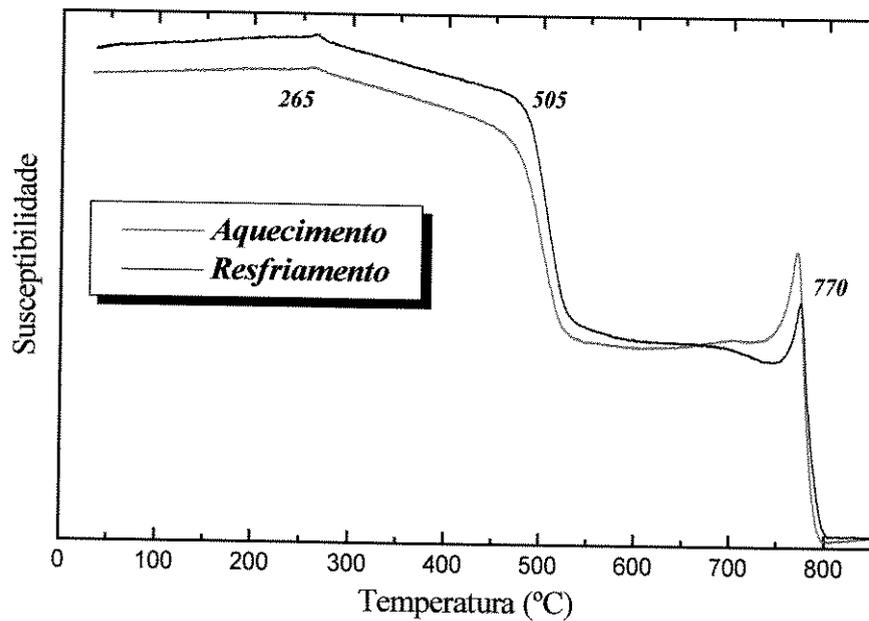


Figura 4.38: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{77}Nd_{7.5}MM_{7.5}B_8$  moída por 30 minutos a 2.400 rpm: segundo ciclo.

Com o objetivo de testar a estabilidade térmica dessa nova fase, submeteu-se uma das amostras a uma série de ciclos de medidas, mostrada nas figuras 4.39 a 4.41. Nessas curvas observa-se que, apesar do sinal de transição da fase  $\phi_2$  ficar cada vez mais estreito e bem definido, sua  $T_c$  não varia com os sucessivos ciclos.

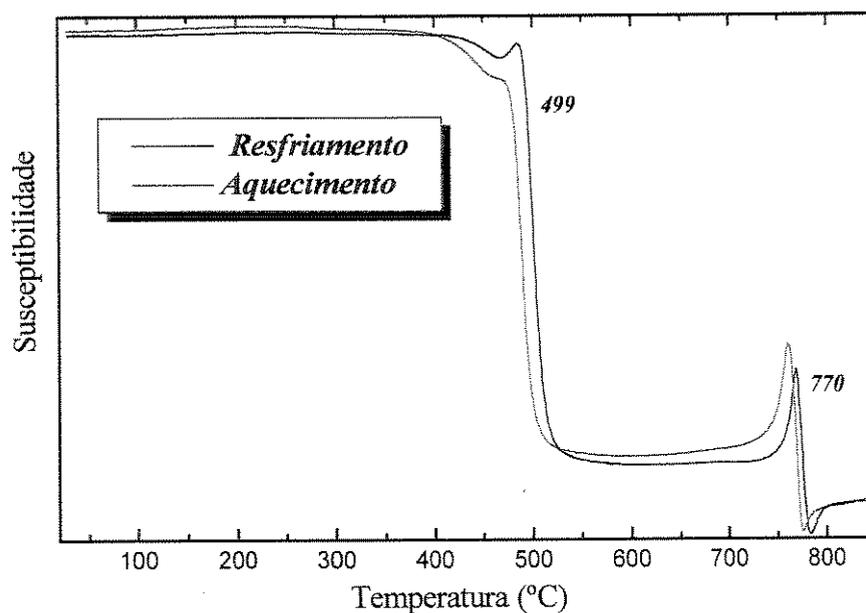


Figura 4.39: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{74}Nd_9MM_9B_8$  moída por 30 minutos a 2.400 rpm: terceiro ciclo.

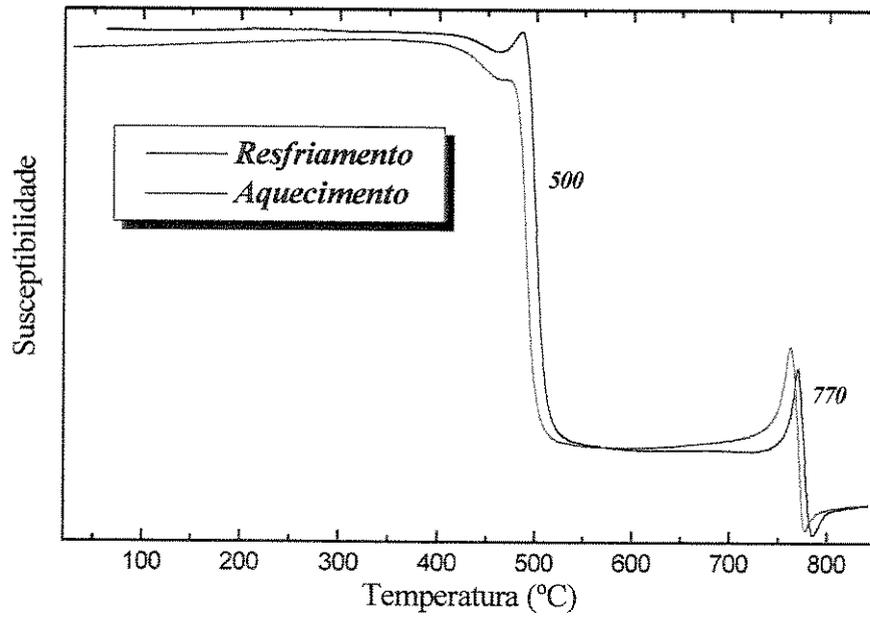


Figura 4.40: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{74}Nd_9MM_9B_8$  moída por 30 minutos a 2.400 rpm: quarto ciclo.

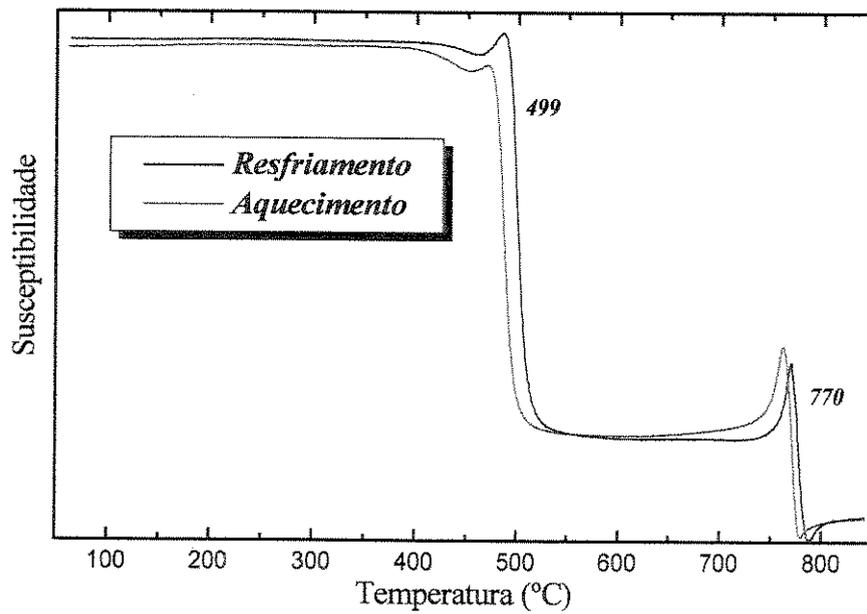


Figura 4.41: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{74}Nd_9MM_9B_8$  moída por 30 minutos a 2.400 rpm: quinto ciclo.

Na tabela 4.4 são mostradas as Tc's determinadas para todas as ligas moídas por 30 minutos a 2.400 rpm.

Tabela 4.4: Valores das Tc's da fase  $\phi_2$ , obtidos a partir do segundo ciclo de medidas para as ligas com mischmetal moídas a 2.400 rpm por 30 minutos.

<i>Liga</i>	<i>Tc (°C)</i>
<b>Fe<sub>74</sub>Nd<sub>10</sub>MM<sub>10</sub>B<sub>6</sub></b>	<b>530</b>
<b>Fe<sub>75</sub>Nd<sub>9</sub>MM<sub>9</sub>B<sub>7</sub></b>	<b>490</b>
<b>Fe<sub>74</sub>Nd<sub>9</sub>MM<sub>9</sub>B<sub>8</sub></b>	<b>508</b>
<b>Fe<sub>77</sub>Nd<sub>7,5</sub>MM<sub>7,5</sub>B<sub>8</sub></b>	<b>510</b>

Os padrões de difração obtidos para as amostras moídas por 30 minutos a 2.400 rpm, tratadas a 850°C por 90 minutos são apresentados nas figuras 4.42 a 4.45.

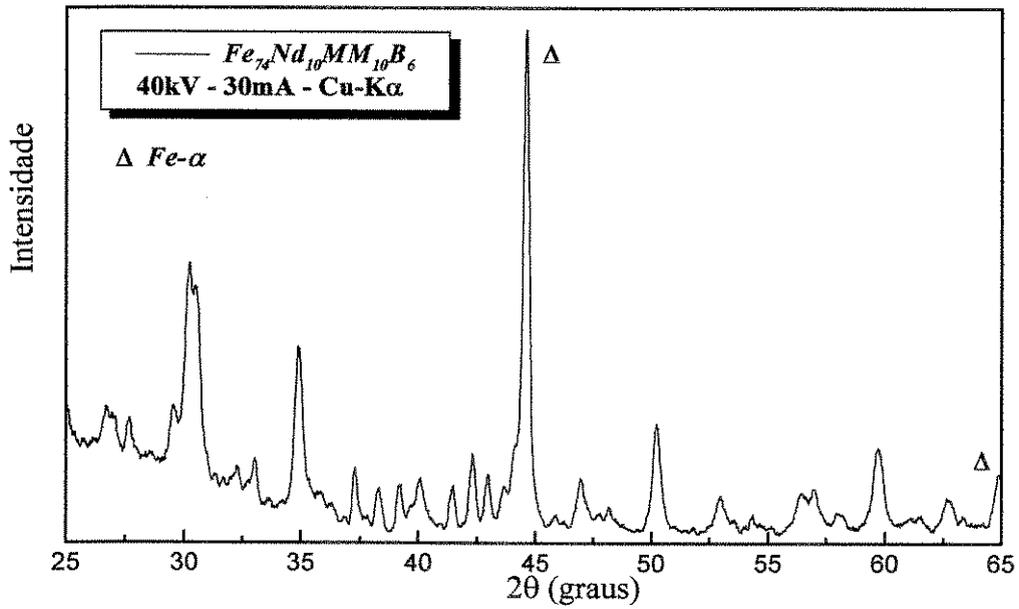


Figura 4.42: Padrão de difração para a liga  $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$  moída por 30 minutos a 2.400 rpm e tratada.

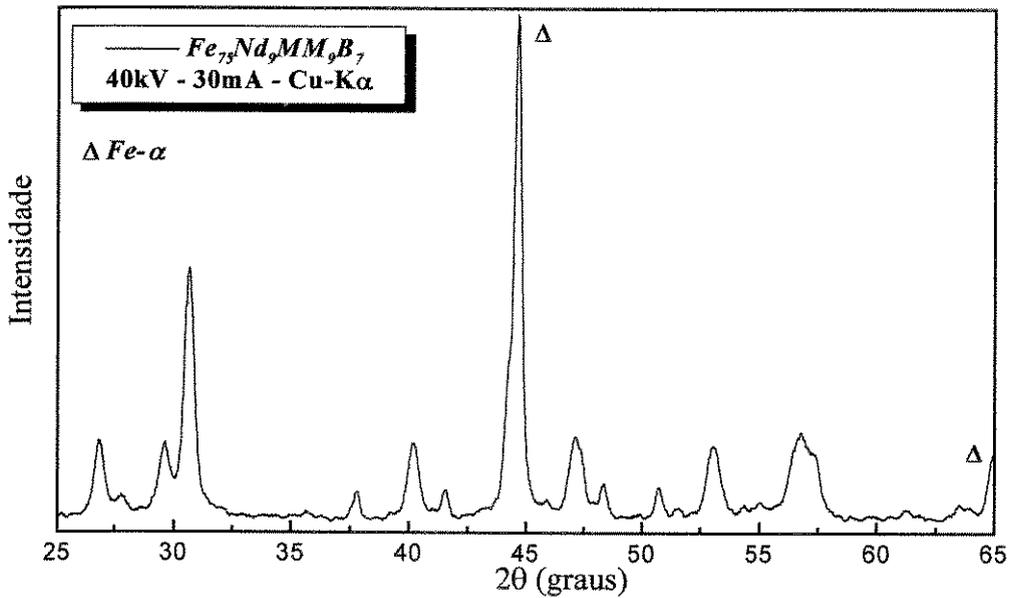


Figura 4.43: Padrão de difração para a liga  $Fe_{75}Nd_9MM_9B_7$  moída por 30 minutos a 2.400 rpm e tratada.

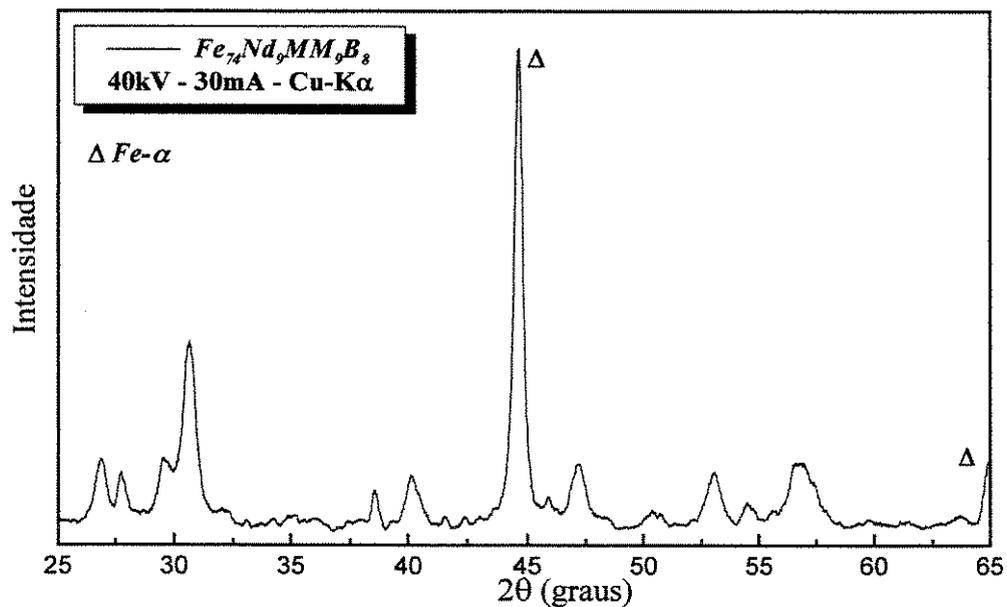


Figura 4.44: Padrão de difração para a liga  $Fe_{74}Nd_9MM_9B_8$  moída por 30 minutos a 2.400 rpm e tratada.

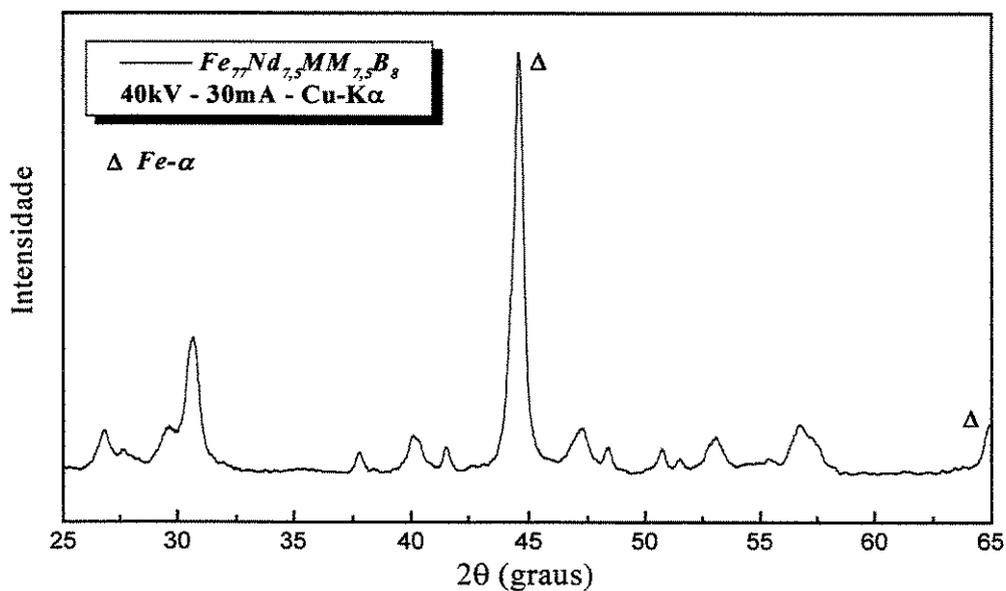


Figura 4.45: Padrão de difração para a liga  $Fe_{77}Nd_{7.5}MM_{7.5}B_8$  moída por 30 minutos a 2.400 rpm e tratada.

Como esperado, essas ligas não apresentam um espectro característico do composto 14-2-1. Ao invés disso, os picos de ferro aparecem bem definidos, comprovando a presença desse elemento em grande quantidade nessas ligas, assim como aparecem picos não observados nas análises anteriores, que devem corresponder à fase  $\phi_2$ .

As figuras 4.46 a 4.49 mostram as curvas obtidas para as ligas de composição  $Fe_{74}Nd_9MM_9B_8$  e  $Fe_{77}Nd_{7,5}MM_{7,5}B_8$  moídas por 80 minutos a 2.400 rpm. Elas revelam que, junto com  $\phi_2$ , a formação de um novo composto estável, com Tc em torno de 200°C, que passaremos a chamar de fase  $\phi_3$ . Como se pode notar, é também verificado um sinal a 670°C, que só aparece nas curvas de resfriamento, mesmo no segundo ciclo de medidas (até vários ciclos após, como será visto a seguir), e o sinal do ferro praticamente desaparece.

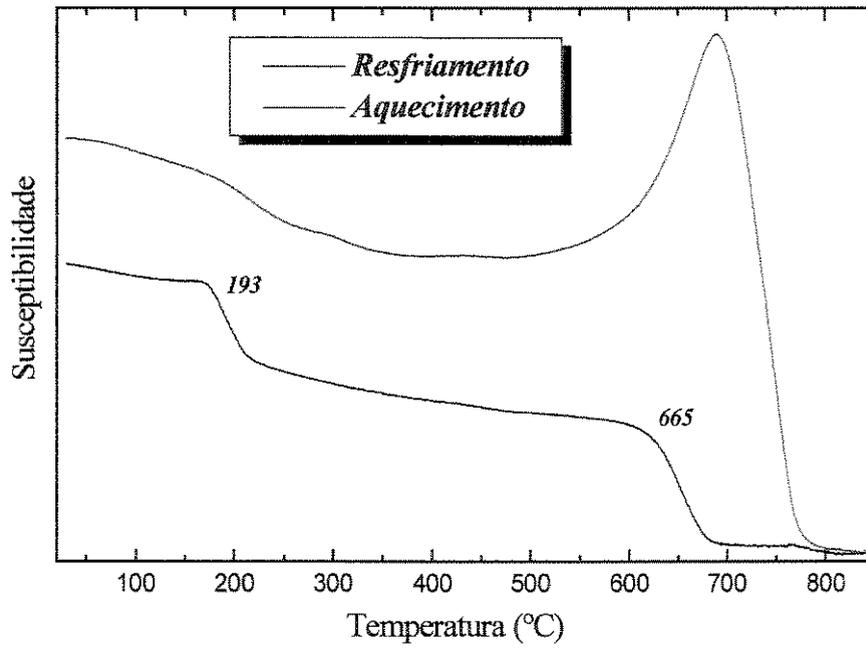


Figura 4.46: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{74}Nd_9MM_9B_8$  moída por 80 minutos a 2.400 rpm primeiro ciclo.

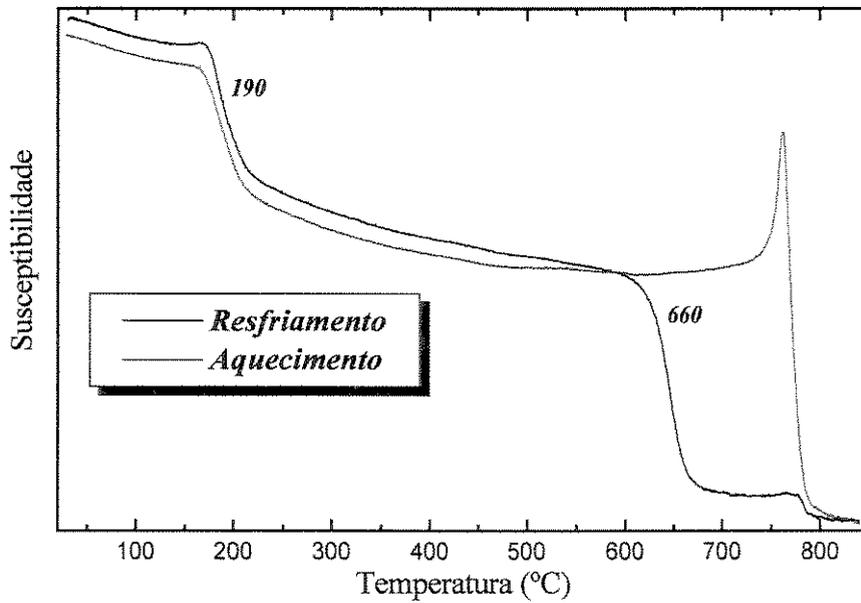


Figura 4.47: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{74}Nd_9MM_9B_8$  moída por 80 minutos a 2.400 rpm segundo ciclo.

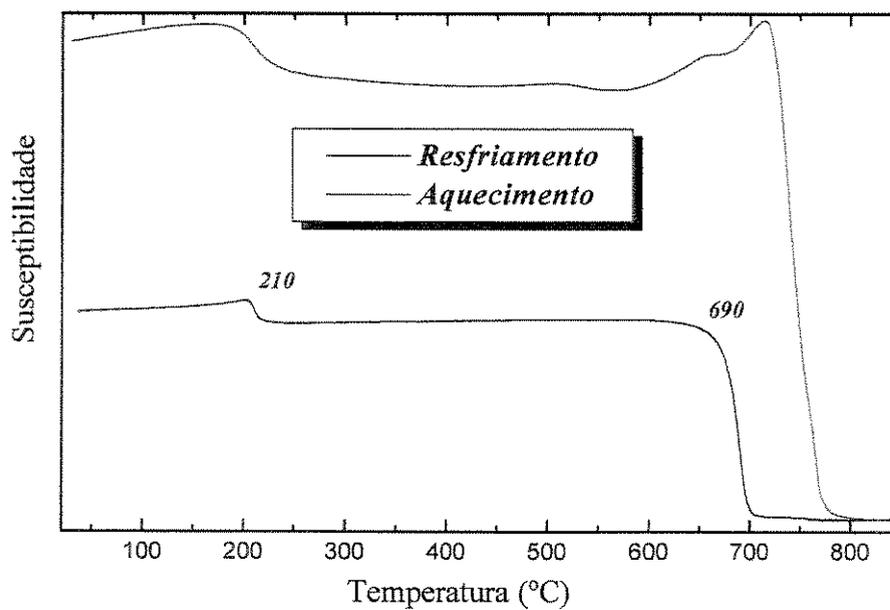


Figura 4.48: Curvas de TMA para a liga  $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{7.5}\text{MM}_{7.5}\text{B}_8$  moída por 80 minutos a 2.400 rpm: primeiro ciclo.

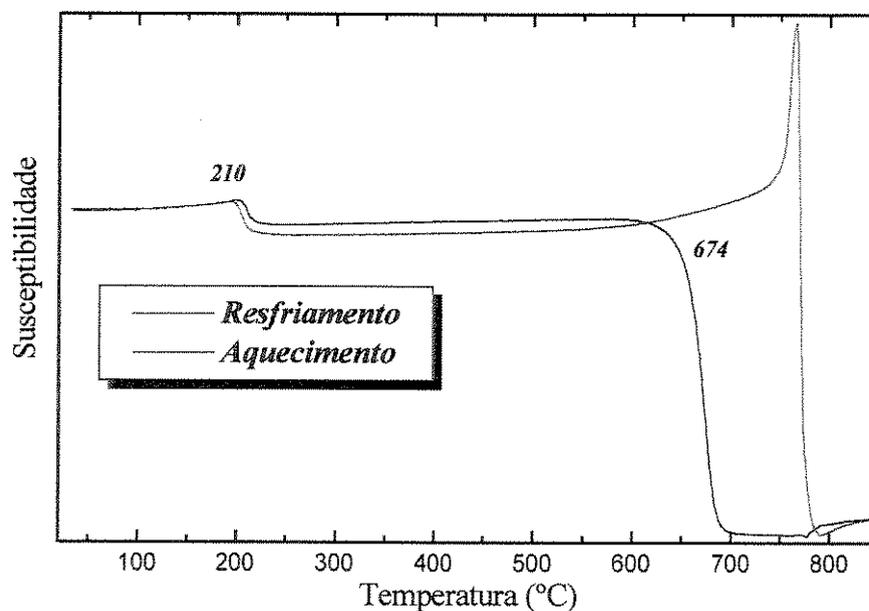


Figura 4.49: Curvas de TMA para a liga  $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{7.5}\text{MM}_{7.5}\text{B}_8$  moída por 80 minutos a 2.400 rpm: segundo ciclo.

Através desses resultados, é possível concluir que o ferro livre presente na microestrutura dessas ligas, e cujo sinal é bastante intenso nas curvas de aquecimento das amostras moídas por 80 minutos, é completamente consumido quando elas são aquecidas acima de 830°C, para formar uma nova fase, doravante chamada  $\phi_4$ , que se decompõe em torno de 670°C, liberando novamente o ferro consumido para a sua formação. O estudo sobre a formação e decomposição dessa fase será mostrado a seguir, para a liga de composição comercial  $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$ .

Também veremos a seguir, que o surgimento dessas novas fases e a decomposição definitiva da fase 14-2-1, presente na liga no estado bruto de fusão, são também verificadas para a liga de composição comercial submetida aos mesmos parâmetros de moagem aplicados para as ligas com mischmetal.

### **4.3– Decomposição Irreversível da Fase 14-2-1 e Formação de Novas Fases na Liga $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$ Submetida a Moagem de Alta Energia.**

#### **4.3.1 – Influência do Tempo de Moagem**

##### **4.3.1.1 – Análise Termomagnética**

As curvas de TMA para a liga de composição comercial, fundida e triturada à mão são mostradas nas figuras 4.50 e 4.51. Como se pode ver, para essa liga no estado bruto de fusão, manualmente triturada, os sinais de transição a 315°C, 435°C e 670°C, presentes na curva de aquecimento do primeiro ciclo de medidas, são similares aos sinais obtidos para as ligas com mischmetal. Havia ainda a suspeita de que esses sinais pudessem ser devidos à formação de uma fase 14-2-1 hidretada, uma vez que o sinal a 670°C é próximo da temperatura limite de desorção do hidrogênio em processos de pulverização de ligas de Fe-Nd-B por hidrogenação (HDDR), que ocorre até cerca de 650°C, como mostrado na figura 2.27 (Verdier et al., 1994; Gutfleisch e Harris, 1995). Para esclarecermos essa dúvida, foram feitas medidas de TMA usando

fluxo de hidrogênio. Primeiro, o pó da liga comercial no estado bruto de fusão foi aquecido sob argônio até 840°C, resultando uma curva semelhante à da figura 4.51. Sem retirar o pó de dentro do forno do TMA, o argônio foi trocado por hidrogênio e a amostra foi novamente aquecida até 190°C, que é a temperatura em que o hidrogênio é absorvido pela liga, de acordo com a análise de ATD, como mostra a figura 4.52. As curvas obtidas com a dopagem são mostradas nas figuras 4.53 a 4.57.

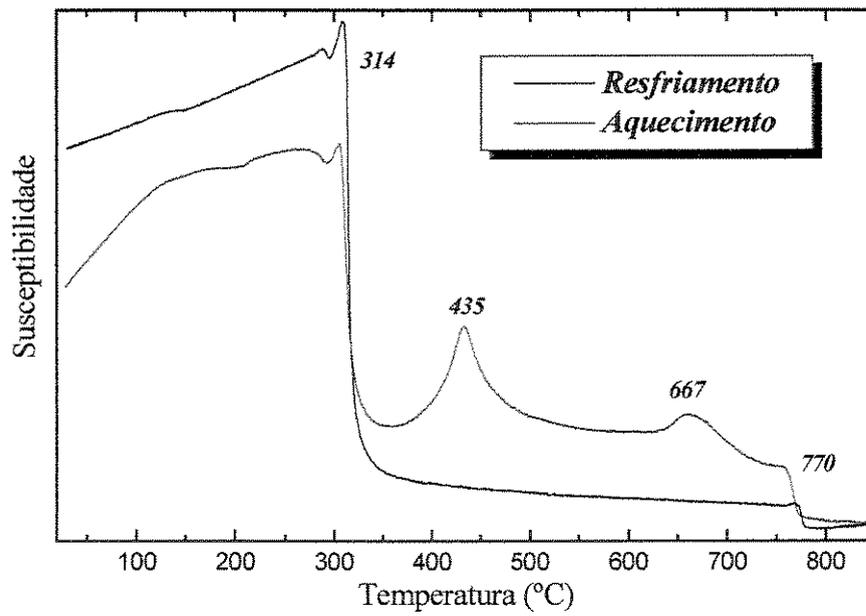


Figura 4.50: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ , manualmente triturada: primeiro ciclo.

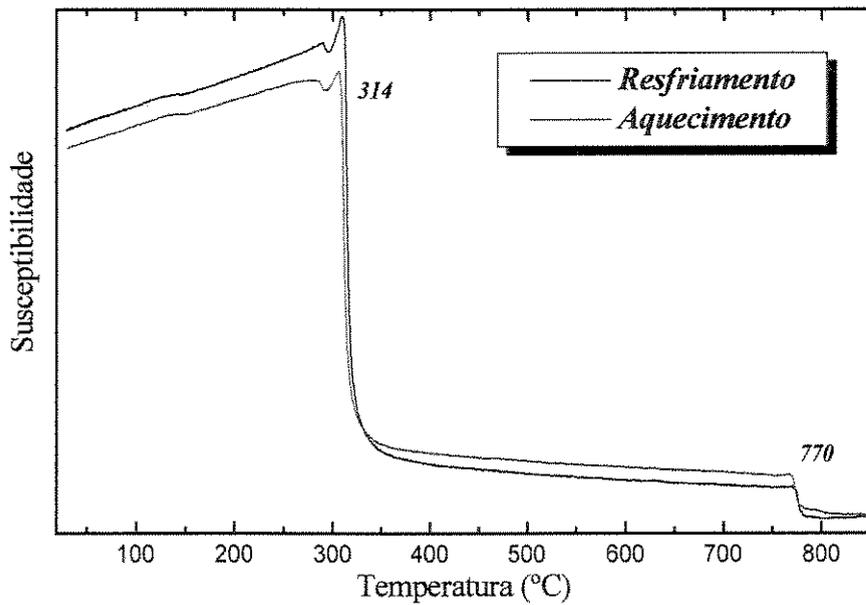


Figura 4.51: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ , manualmente triturada: segundo ciclo.

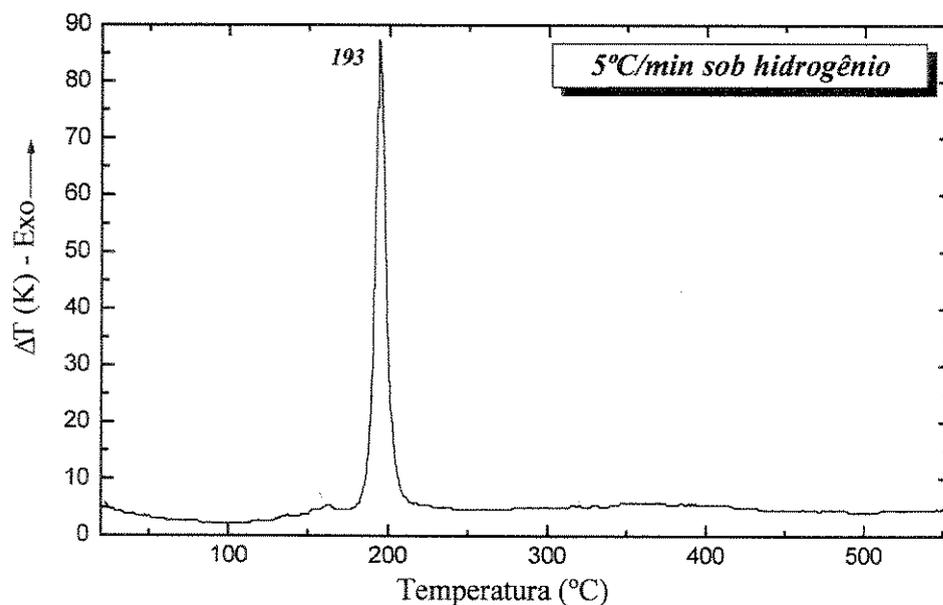


Figura 4.52: Curva de ATD para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  como fundida, aquecida até 600°C a uma razão de 5°C por minuto, sob atmosfera de hidrogênio.

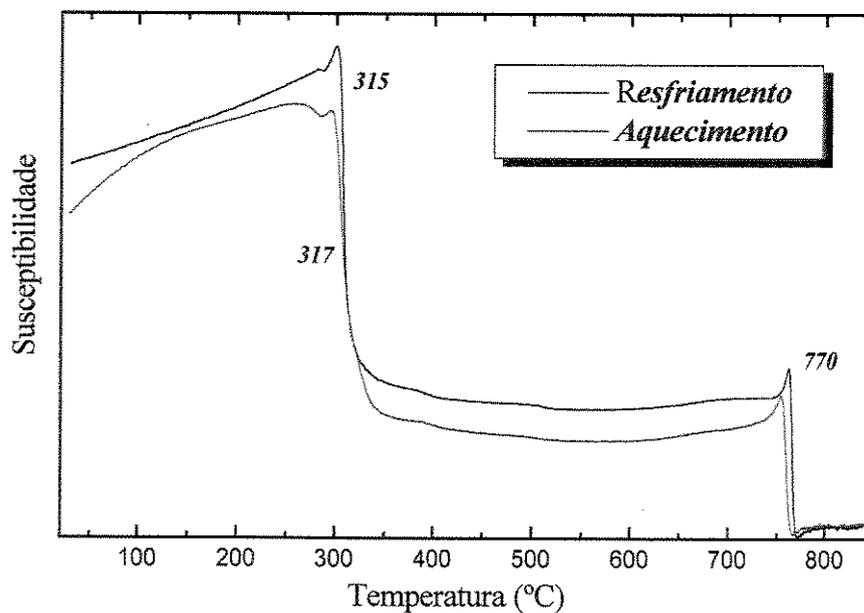


Figura 4.53: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  fundida e triturada à mão, após permanência sob atmosfera de hidrogênio a 190°C por 1 minuto.

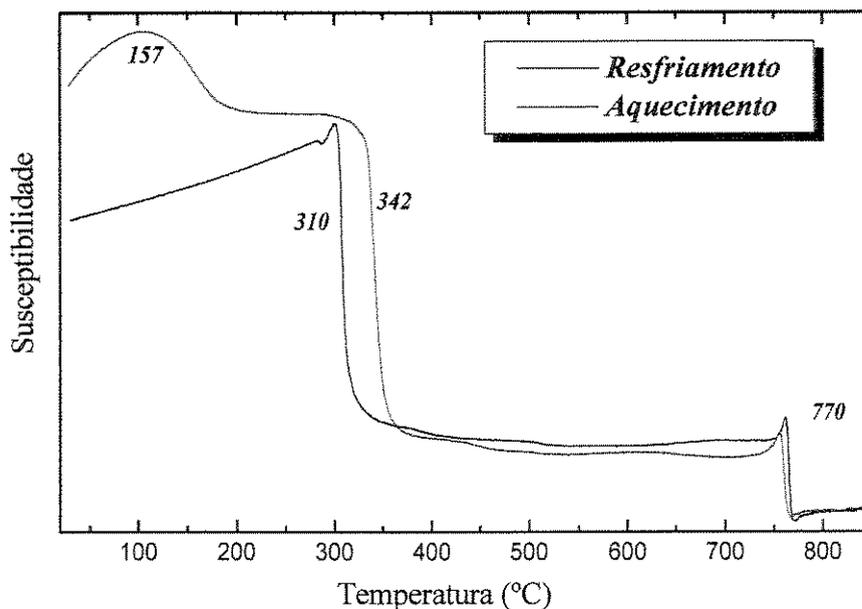


Figura 4.54: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  fundida e triturada à mão, após permanência sob atmosfera de hidrogênio a  $190^{\circ}C$  por 5 minutos.

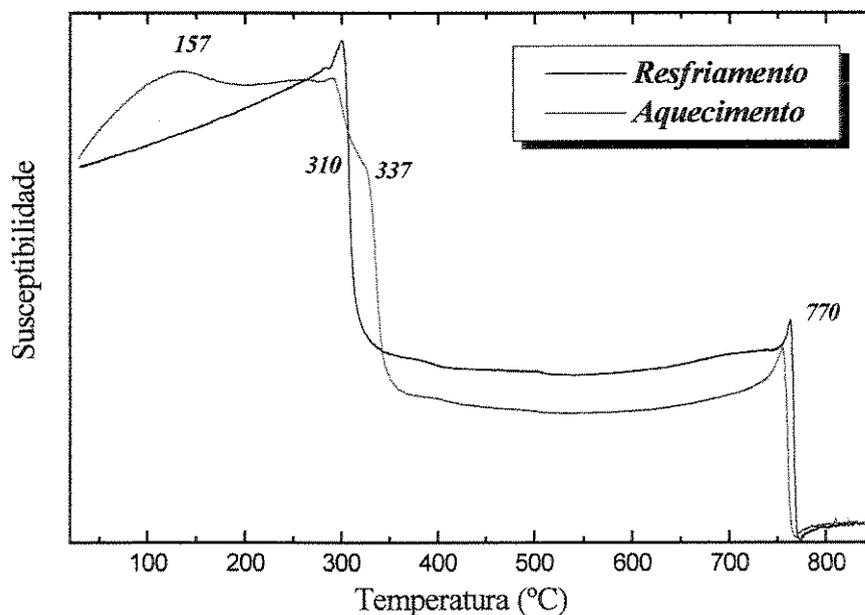


Figura 4.55: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  fundida e triturada à mão, após permanência sob atmosfera de hidrogênio a  $190^{\circ}C$  por 8 minutos.

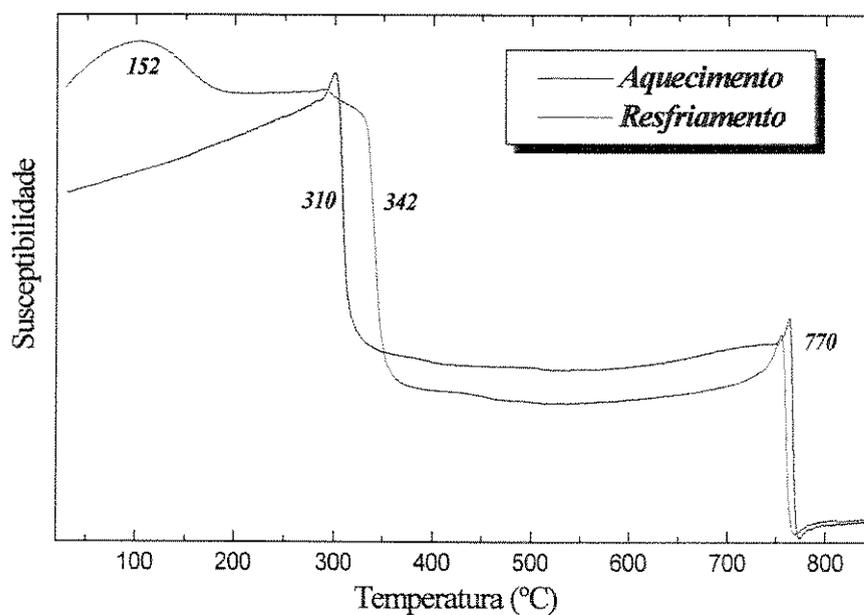


Figura 4.56: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  fundida e triturada à mão, após permanência sob atmosfera de hidrogênio a  $190^{\circ}C$  por 15 minutos.

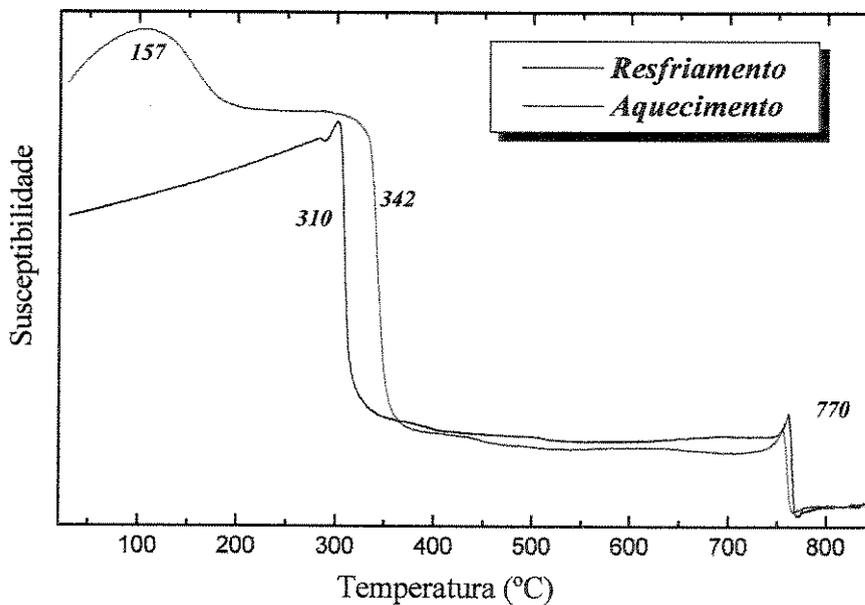
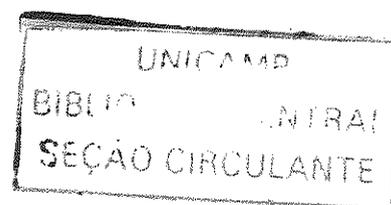


Figura 4.57: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  fundida e triturada à mão, após permanência sob atmosfera de hidrogênio a  $190^{\circ}C$  por 30 minutos.

Essas curvas demonstram claramente que os efeitos causados pela presença de hidrogênio nessas ligas são um súbito aumento da Tc do composto 14-2-1 para cerca de 340°C e o surgimento de uma “corcova” próximo a 155°C. Com esse resultado podemos dizer que os sinais de transição de  $\phi_1$  e do sinal de transição a 670°C, não estão relacionados à formação de uma fase hidreto de 14-2-1.

Submetemos o pó manualmente triturado da liga de composição comercial a uma moagem de 30 minutos, sob as mesmas condições usadas para as ligas com mischmetal, a fim de compararmos os resultados obtidos para ambas as ligas. As figuras 4.58 e 4.59 exibem as curvas obtidas, onde se verifica que a Tc da nova fase estável  $\phi_2$  é bem próximo da Tc observada para a liga com mischmetal de composição semelhante:  $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{7,5}\text{MM}_{7,5}\text{B}_8$ . Surpreendentemente, as curvas resultantes são semelhantes às curvas obtidas para as ligas com mischmetal. Assim como verificado para as ligas com MM, a curva de aquecimento do primeiro ciclo de medidas apresenta um sinal alargado, mas bastante intenso do Fe- $\alpha$ . Depois do primeiro aquecimento, o sinal do Fe- $\alpha$  diminui visivelmente, surgindo no lugar do composto 14-2-1, a fase  $\phi_2$ . Harada e Kuji (1992) relatam em um trabalho com a mesma liga produzida por mecano-síntese, usando uma relação massa de bolas:massa de amostras igual a 40:1, que com o aumento da intensidade de moagem, a fase 14:2:1 torna-se amorfa e em seguida começa a surgir uma quantidade cada vez maior de ferro livre.



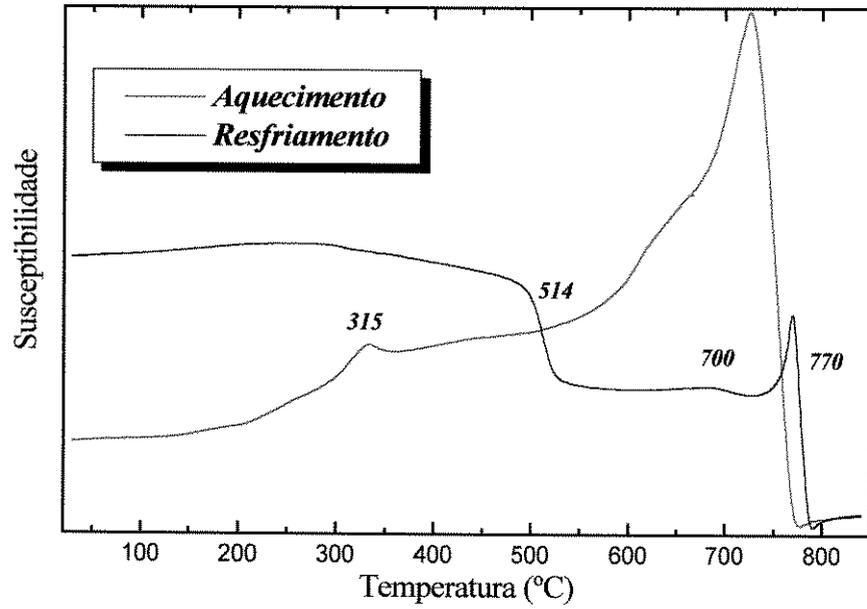


Figura 4.58: Curvas de TMA para a liga Fe<sub>77</sub>Nd<sub>15</sub>B<sub>8</sub> moída por 30 minutos a 2.400 rpm: primeiro ciclo.

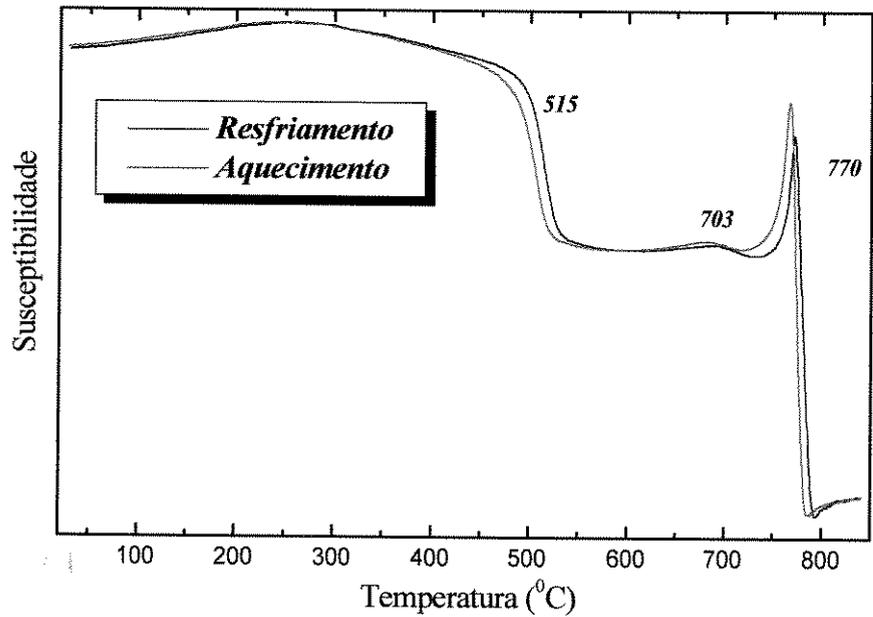


Figura 4.59: Curvas de TMA para a liga Fe<sub>77</sub>Nd<sub>15</sub>B<sub>8</sub> moída por 30 minutos a 2.400 rpm: segundo ciclo.

Trabalhos de outros autores também relatam o mesmo caminho de amorfização desse tipo de ligas submetidas ao processo de moagem (Harada e Kuji, 1996; Miao et al., 1996a, b, c; Alonso et al., 1992). No entanto, Miao et. al. (1996a), verificaram que para moagens menos intensas (4:1), mesmo após longos tempos de moagem (80 horas), a fase 14:2:1 continua sendo observada nas medidas de difração de raios-x, ainda que os picos apareçam numa intensidade menor do que a observada antes do processo de moagem. Mesmo assim, todos os trabalhos citados relatam que após um curto tratamento térmico, em torno de 30 minutos, a partir de 550°C, toda a fase amorfa se recristaliza formando a fase  $Fe_{14}Nd_2B$ , o que não se verifica para as condições de moagem utilizadas neste trabalho. Ainda assim, pode-se estender a interpretação feita pelos autores mencionados ao efeito aqui apresentado, ou seja, devido ao intenso processo de moagem realizado para as ligas desse trabalho, o ferro livre presente na liga amorfa (moída) está sendo consumido para a formação de uma ou mais fases, quando a amostra é aquecida acima de 850°C. Essas fases são mais estáveis que a fase amorfa formada sob condições menos severas de moagem.

Partindo desses resultados e para nos certificarmos definitivamente de que o aparecimento dessa nova fase ( $\phi_2$ ) não tinha relação com o mischmetal, moemos a liga de composição comercial também por 70 minutos, uma vez que observando algumas curvas obtidas para as ligas com mischmetal, por ocasião dos testes para se ajustar os parâmetros de moagem, percebemos que com esse tempo (70 minutos), tanto os sinais correspondentes às fase  $\phi_2$  e  $\phi_3$ , cujas Tc's médias para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  são 515°C e 215°C, como a transição verificada somente nas curvas de resfriamento (670°C), apareciam nas mesmas curvas de análise. Os resultados são apresentados nas figuras 4.60 a 4.63.

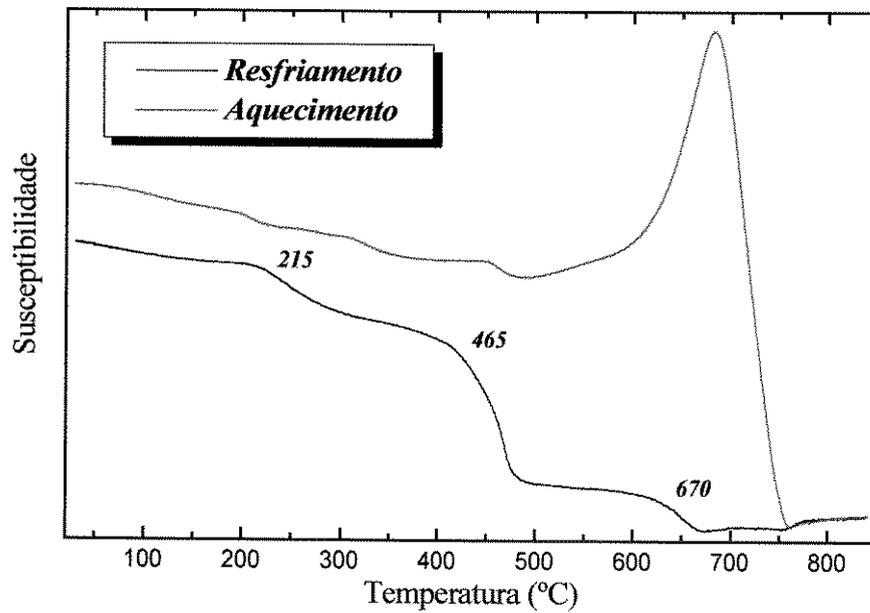


Figura 4.60: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  moída por 70 minutos, a 2.400 rpm: primeiro ciclo.

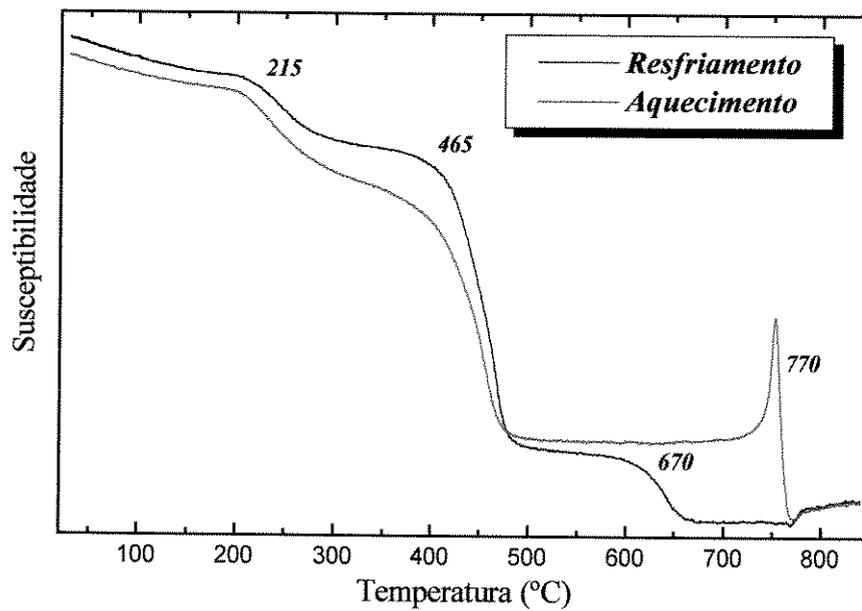


Figura 4.61: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  moída por 70 minutos, a 2.400 rpm; segundo ciclo.

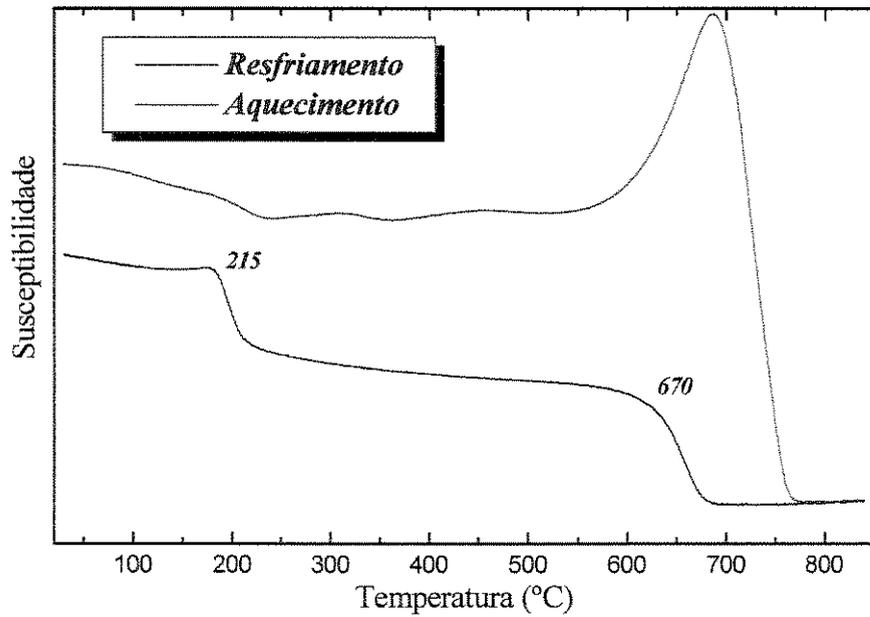


Figura 4.62: Curvas de TMA para a liga Fe<sub>77</sub>Nd<sub>15</sub>B<sub>8</sub> moída por 80 minutos, a 2.400 rpm: primeiro ciclo.

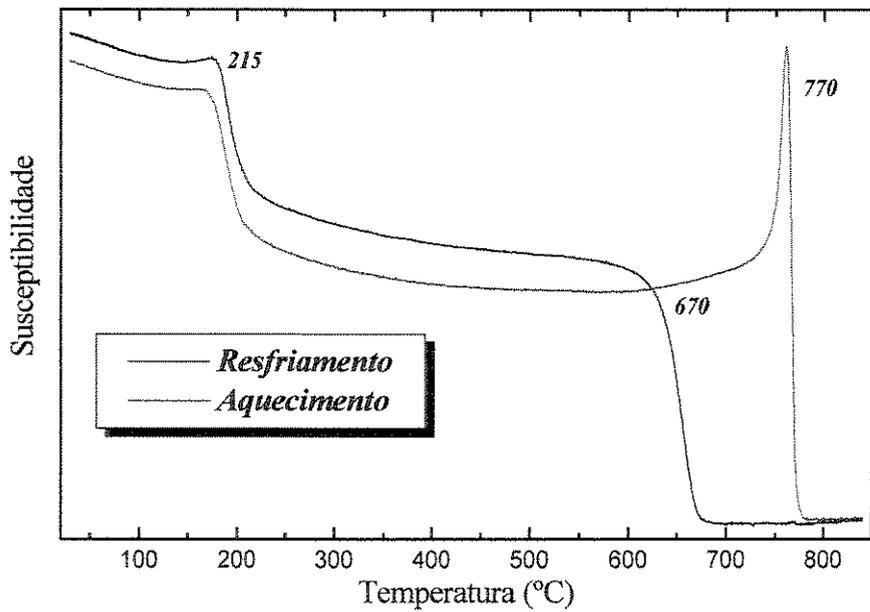


Figura 4.63: Curvas de TMA para a liga Fe<sub>77</sub>Nd<sub>15</sub>B<sub>8</sub> moída por 80 minutos, a 2.400 rpm: segundo ciclo.

Analisando todas essas curvas, confirma-se que o sinal a 670°C aparece somente nas curvas de resfriamento, da mesma forma que verificado nas ligas com mischmetal. Para comprovarmos esse fato, fizemos uma série de ciclagens até 830°C, com o mesmo pó de uma amostra moída por 70 minutos. As curvas obtidas são mostradas nas figuras 4.64 e 4.65.

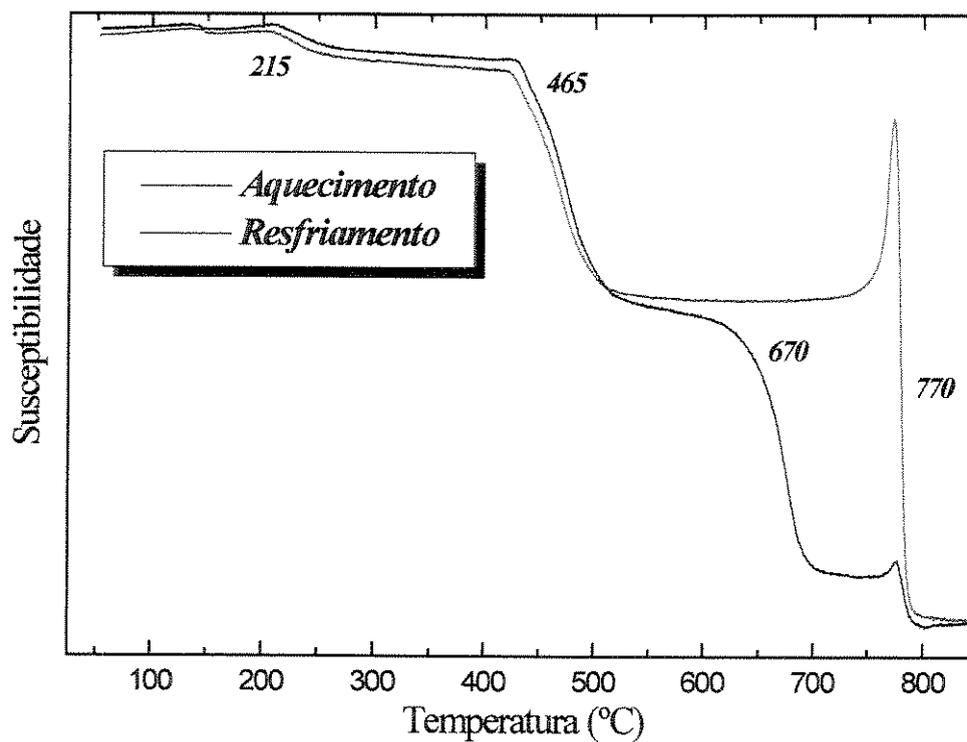


Figura 4.64: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  moída por 70 minutos, a 2.400 rpm: terceiro ciclo.

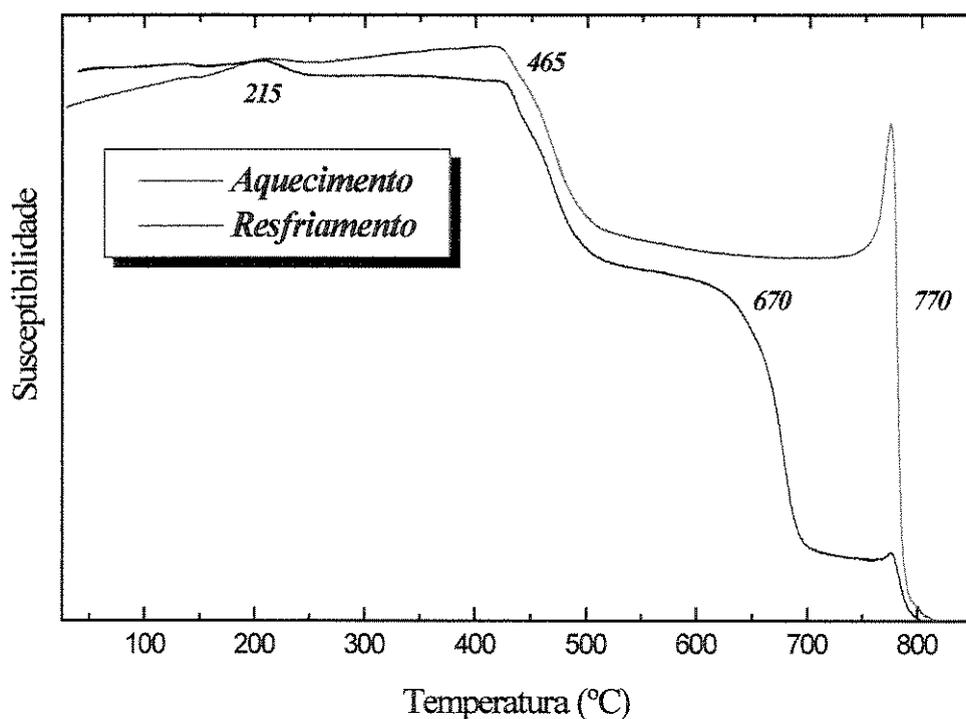


Figura 4.65: Curvas de TMA para a liga Fe<sub>77</sub>Nd<sub>15</sub>B<sub>8</sub> moída por 70 minutos, a 2.400 rpm: quinto ciclo.

Observa-se que o sinal da fase  $\phi_2$  apresenta uma tendência a ficar cada vez mais estreito e bem definido, à medida que a amostra é submetida a diversos ciclos de aquecimento. Submetemos essa liga, a tratamentos térmicos mais longos, para testar a estabilidade térmica dessas fases. Os resultados são mostrados nas figuras 4.66 a 4.69.

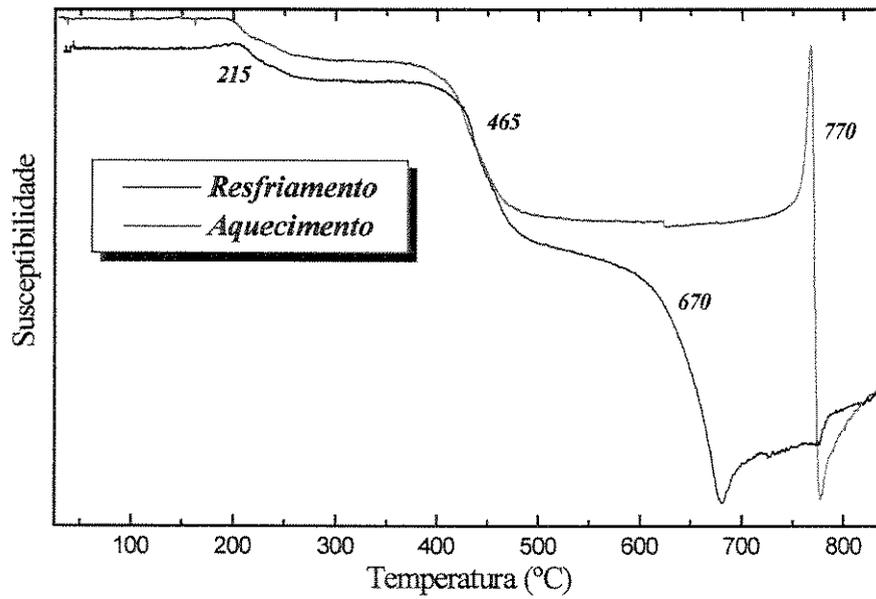


Figura 4.66: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  moída por 70 minutos a 2.400 rpm, após permanência de 60 minutos a 830°C.

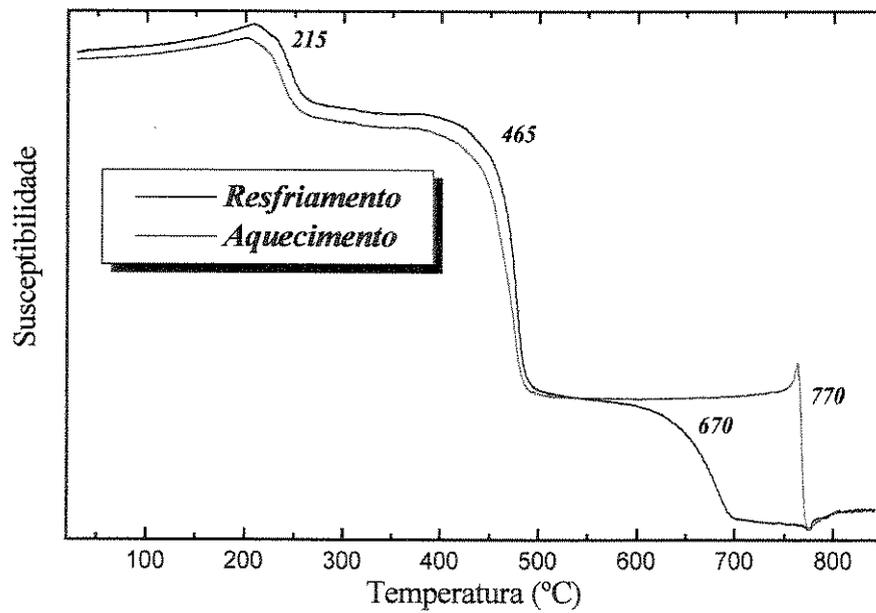


Figura 4.67: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  moída por 70 minutos a 2.400 rpm, após permanência de 120 minutos a 830°C.

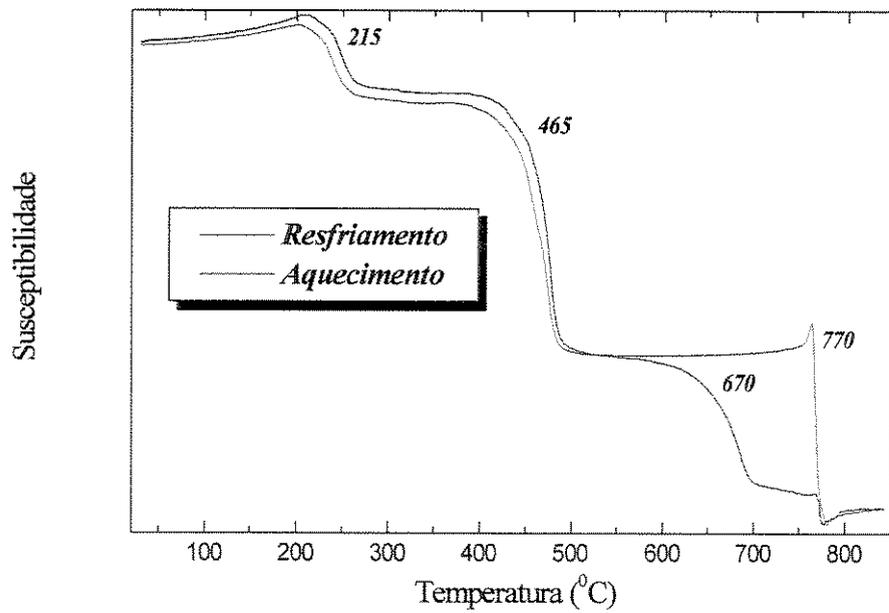


Figura 4.68: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  moída por 70 minutos a 2.400 rpm, após permanência de 180 minutos a  $830^{\circ}C$ .

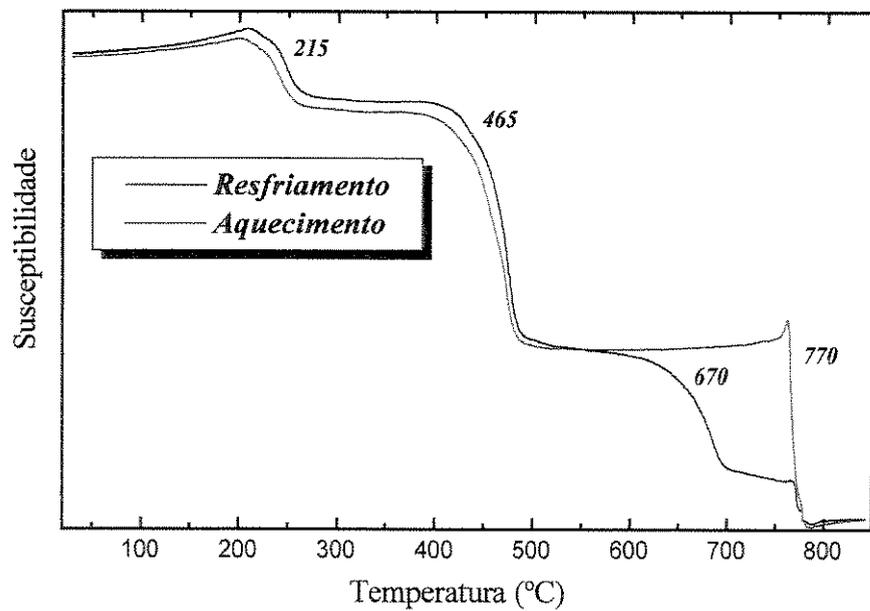


Figura 4.69: Curvas de TMA para a amostra da liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  moída por 70 minutos a 2.400 rpm, após permanência de 240 minutos a  $830^{\circ}C$ .

Após a liga permanecer aquecida por 60 minutos a 830°C, o sinal da fase  $\phi_2$  aumenta bastante. Depois de 120 minutos, a curva da fase  $\phi_3$  fica ainda menos inclinada e mantém sua  $T_c$  constante. Mesmo após 4 horas de tratamento, as curvas obtidas não apresentam diferenças significativas quanto ao aspecto de suas curvas de TMA realizadas a tempos mais curtos, o que indica a estabilidade térmica dessas novas fases e a comprovação da irreversibilidade da decomposição da fase 14-2-1 para essa liga, moída sob as condições utilizadas. Essa estabilidade pode estar relacionada com a quantidade de energia estocada na microestrutura da liga durante o processo de moagem. Isso implica dizer que a restauração da estrutura cristalina original da liga deve exigir tratamentos térmicos a temperaturas mais elevadas e/ou mais longos.

Como já foi dito para as ligas com MM em relação ao sinal de transição a 670°C, o que deve estar acontecendo é que, quando a amostra é aquecida a temperaturas próximas de 850°C, o ferro presente na microestrutura dessa liga é praticamente todo consumido para formar a fase  $\phi_4$ , que só é estável a altas temperaturas. Quando a amostra é resfriada, essa fase se decompõe liberando novamente o ferro e gerando o sinal de transição em 670°C. A fim de determinarmos com precisão a temperatura de formação e de decomposição dessa fase metaestável, pó de uma liga moída por 70 minutos foi submetido a dois ciclos de aquecimento sucessivos numa mesma medida, tendo como temperatura mínima de início do segundo ciclo de aquecimento, um valor próximo da temperatura do sinal de transição da fase  $\phi_4$ . As curvas para essas medidas são mostradas nas figuras a 4.70 a 4.73.

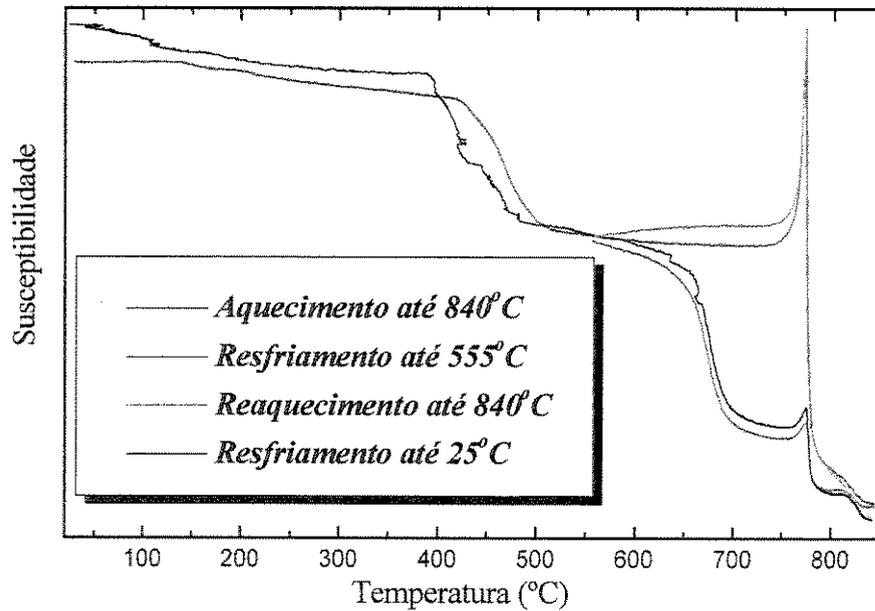


Figura 4.70: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  moída por 70 minutos a 2.400 rpm e tratada, com segundo ciclo de medidas iniciado a 555°C.

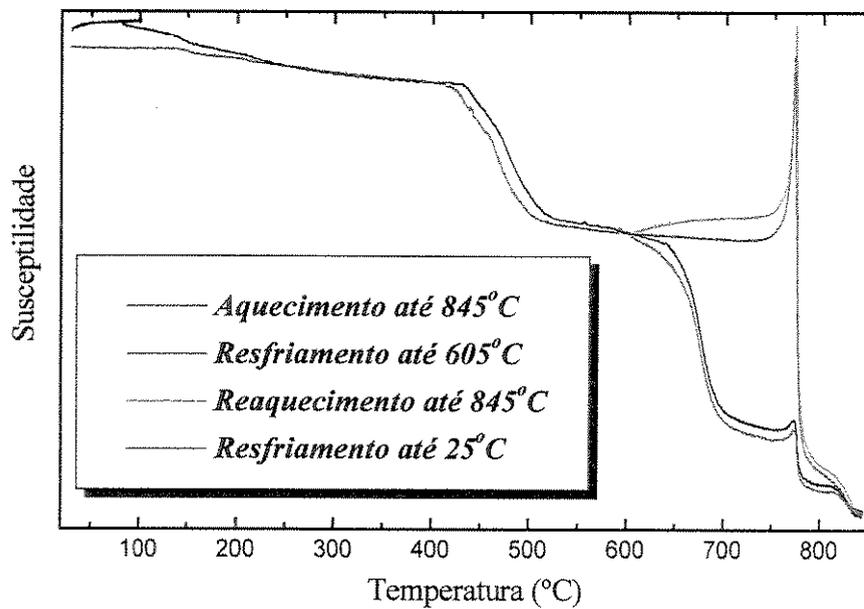


Figura 4.71: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  moída por 70 minutos a 2.400 rpm e tratada, com segundo ciclo de medidas iniciado a 605°C.

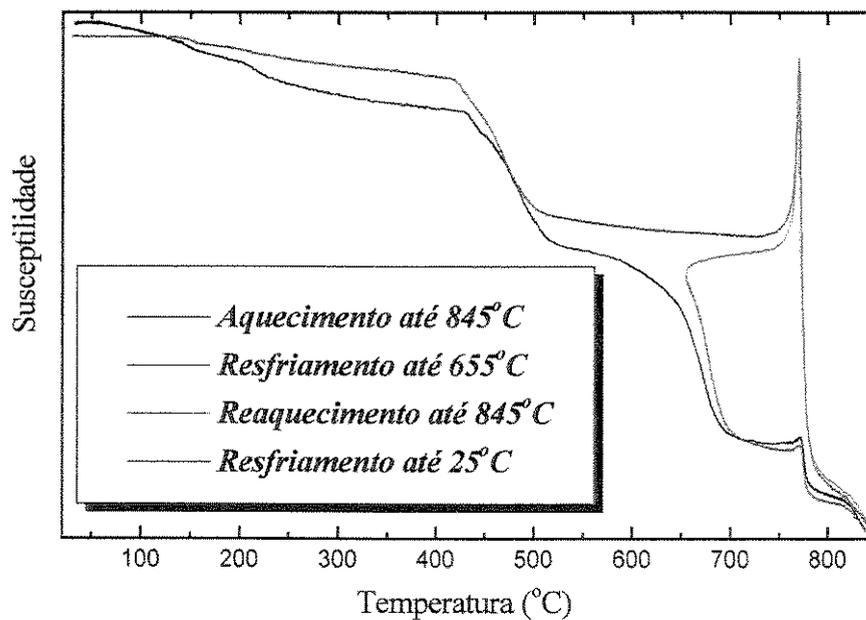


Figura 4.72: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  moída por 70 minutos a 2.400 rpm e tratada, com segundo ciclo de medidas iniciado a 655°C.

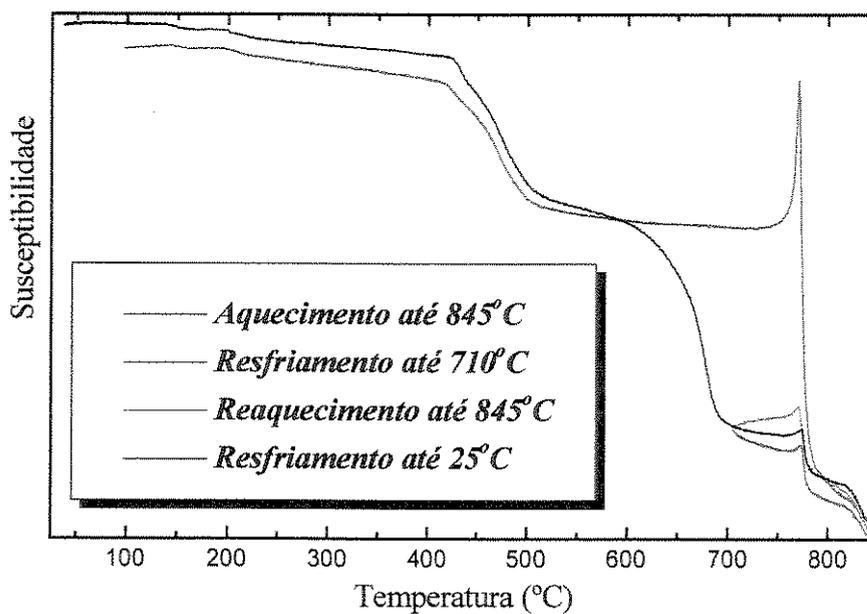


Figura 4.73: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  moída por 70 minutos a 2.400 rpm e tratada, com segundo ciclo de medidas iniciado a 710°C.

Observa-se que, se aquecida até 845°C e resfriada até cerca de 660°C, que é uma temperatura muito próxima da temperatura de transição da fase  $\phi_4$  registrada pelo TMA, a liga apresenta uma curva de reaquecimento com o mesmo comportamento apresentado pela sua primeira curva de aquecimento (figuras 4.70 e 4.72). No entanto, quando o resfriamento é feito até temperaturas um pouco mais altas, ou seja, antes da temperatura de início do sinal da decomposição da fase  $\phi_4$  (figura 4.73), a sua curva de reaquecimento apresenta-se muito mais parecida com a curva de resfriamento, ou seja, sem apresentar o sinal de transição do ferro com a intensidade que ele aparece nas curvas de reaquecimento mostradas nas figuras anteriores.

Foram feitas tentativas de se tratar alguns pós amorfos a 850°C, em um forno resistivo por cerca de 90 minutos e depois resfriá-los em água à temperatura ambiente, buscando-se “congelar” a microestrutura dessa liga àquela temperatura com a finalidade de estudá-la mais detalhadamente. As ampolas de quartzo, onde os pós estavam lacrados sob argônio, foram quebradas dentro da água para promover um resfriamento mais rápido dos pós, mas mesmo assim não conseguimos obter o que desejávamos. A velocidade com que essa transformação estrutural ocorre é muito alta, sendo maior que a taxa de resfriamento obtida na realização da têmpera na amostra.

Outro fator que também foi determinado foi a taxa ideal de aquecimento para que o módulo de potência do equipamento permitisse que a amostra fosse aquecida até que se alcançasse a temperatura de formação de  $\phi_4$ . Isso foi feito porque percebeu-se que, mesmo programando o forno para aquecer até determinada temperatura, a amostra não conseguia ser aquecida na mesma taxa. As curvas mostradas nas figuras 4.68 e 4.69, por exemplo, foram obtidas a uma taxa de aquecimento de  $70^\circ\text{C}$  por minuto, e por isso ainda foi detectado um pequeno sinal do ferro nas curvas de resfriamento mostradas. Foi padronizada a taxa de aquecimento para as análises de TMA em  $50^\circ\text{C}$  por minuto, uma vez que em testes anteriores, para esse valor, a diferença entre o valor da temperatura registrado para a amostra e o valor programado no controlador de temperatura era de cerca de  $2^\circ\text{C}$ . Bastava agora determinar qual a temperatura em que todo o ferro era consumido para a formação da fase  $\phi_4$ . As figuras 4.74 a 4.76 mostram os resultados obtidos.

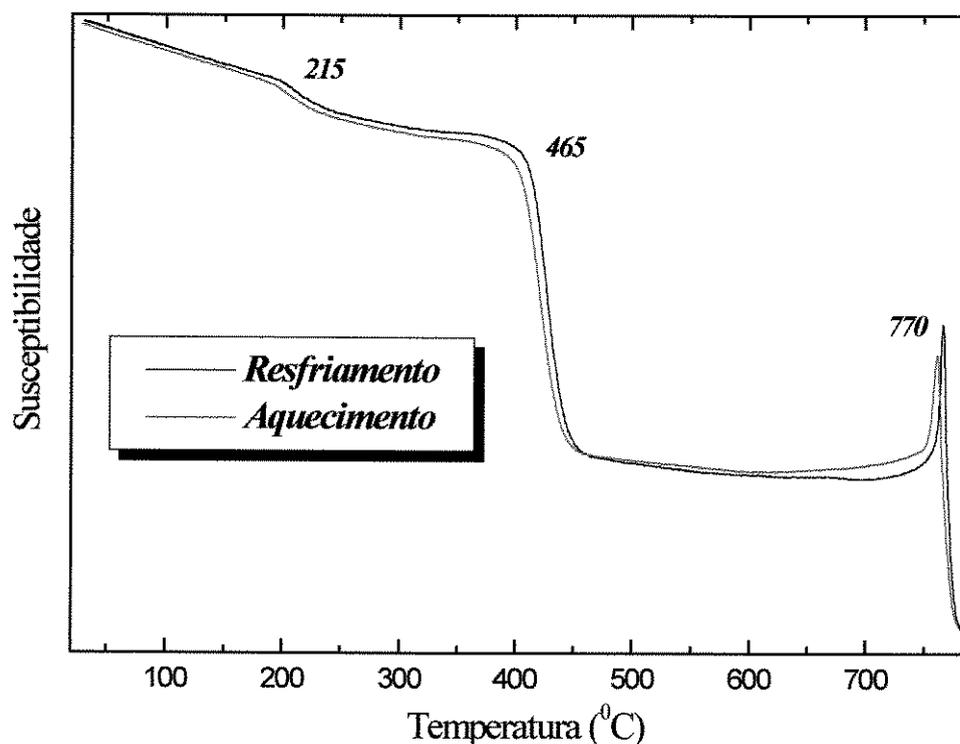


Figura 4.74: Curvas de TMA para a liga  $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$  moída por 70 minutos a 2.400 rpm e tratada, aquecida até  $780^\circ\text{C}$ .

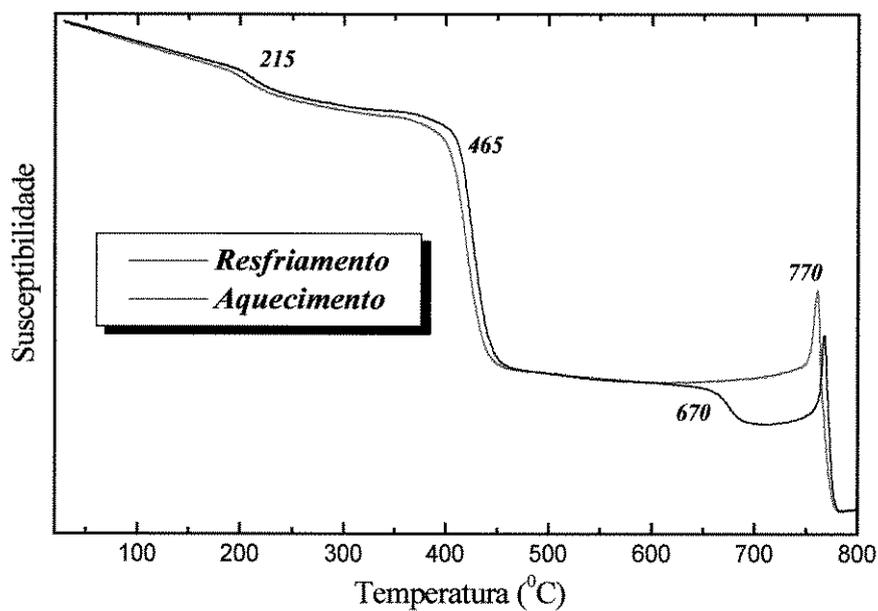


Figura 4.75: Curvas de TMA para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  moída por 70 minutos a 2.400 rpm e tratada, aquecida até 800°C.

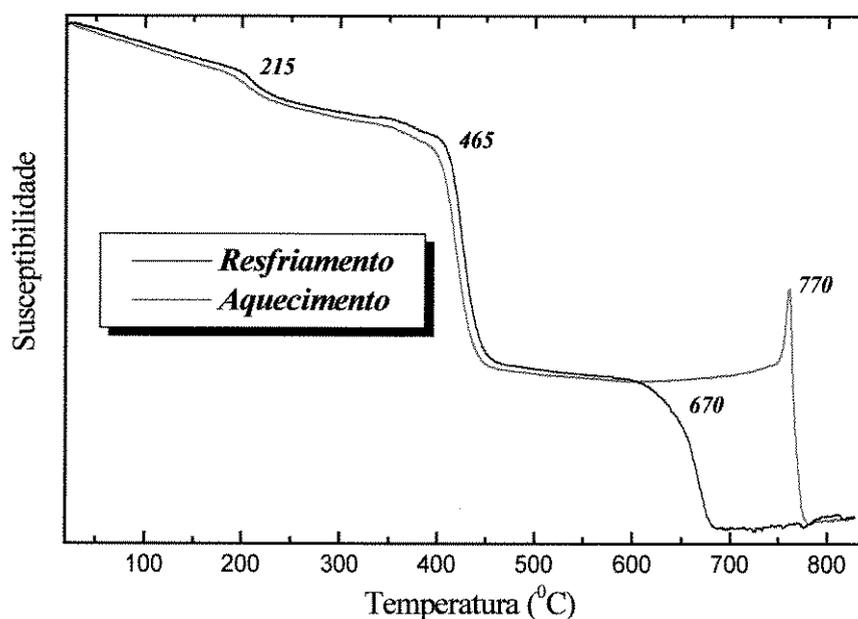


Figura 4.76 : Curvas de TMA para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  moída por 70 minutos a 2.400 rpm e tratada, aquecida até 835°C.

Também observa-se que a fase  $\phi_4$  é formada apenas quando a liga é aquecida acima da temperatura de Curie do ferro. De fato, segundo os dados obtidos a partir das curvas acima, o ferro é completamente consumido em torno de 835°C para formar a fase metaestável  $\phi_4$ , e a sua formação não tem absolutamente nenhuma relação com a presença das fases  $\phi_2$  ou  $\phi_3$ , uma vez que, tanto a presença dessas fases, quanto a intensidade dos seus respectivos sinais de transição, não se alteram com a presença de  $\phi_4$ .

Partindo dos resultados obtidos acima, determinamos como parâmetros para as medidas de TMA a taxa de aquecimento de 55°C por minuto e a temperatura mínima programada como sendo de 835°C. Para garantir bons resultados, adotamos como temperatura de trabalho o valor de 850°C.

### 4.3.1.2 – Análise de Difração de Raios-X

O padrão de difração obtido para a liga de composição comercial, moída por 30 minutos após tratamento térmico a 850°C por 90 minutos é apresentado na figura 4.77.

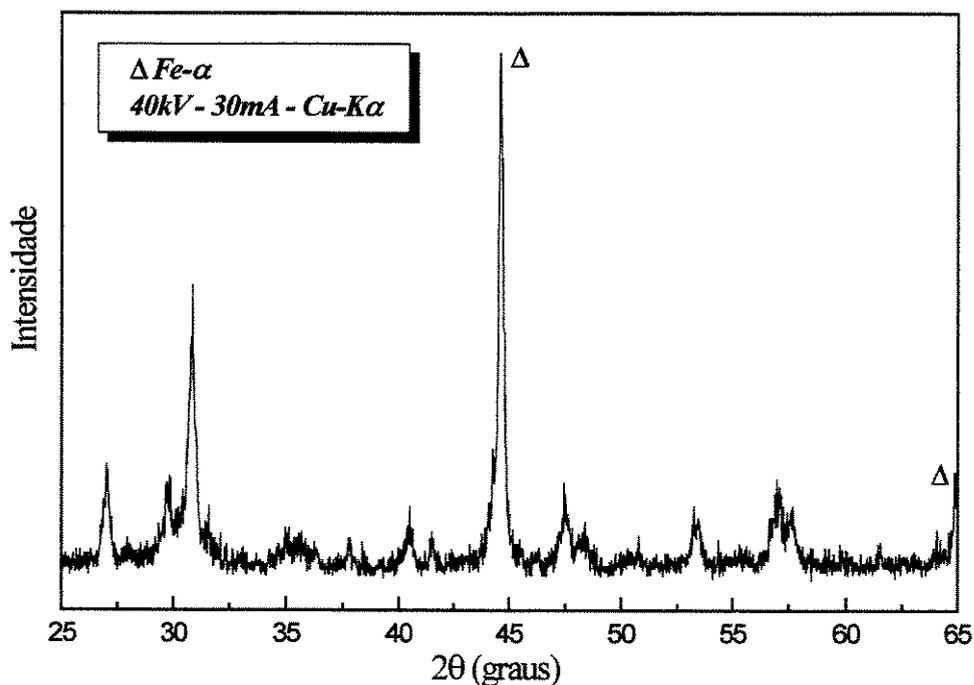


Figura 4.77: Padrão de difração para a amostra da liga Fe<sub>77</sub>Nd<sub>15</sub>B<sub>8</sub>, moída por 30 minutos a 2.400 rpm, tratada.

Comparando esse padrão de difração com aqueles obtidos para as ligas com mischmetal moídas sob as mesmas condições, verifica-se que os novos picos detectados para as ligas com MM possuem ângulos de difração próximos dos novos picos detectados para a liga Fe<sub>77</sub>Nd<sub>15</sub>B<sub>8</sub>, indicando que pode se tratar de uma fase com a mesma estrutura cristalina. Também se confirma a decomposição do composto 14-2-1, o que será verificado também para os demais tempos de moagem aplicados. Outro aspecto que deve ser considerado, é o da formação de um tipo de 14-2-1 com estrutura modificada. Esses resultados, combinados com os obtidos para as amostras

trituras manualmente indicam essa possibilidade, uma vez que as Tc's das fases  $\phi_1$  e  $\phi_2$  são muito próximas, assim como alguns dos picos extras observados nas análises de raios-X para as ligas trituradas manualmente também possuem ângulos de reflexão bem próximos dos ângulos de reflexão registrados para as ligas moídas. Esses novos picos extras, detectados nos padrões de difração das ligas moídas, podem ser indicadores de uma evolução estrutural dessa nova fase estável, ou seja,  $\phi_2$  pode ser a mesma fase  $\phi_1$ , mas com uma microestrutura mais estável.

É possível observar que os padrões de raios-x obtidos para todas as amostras moídas por 70 e 80 minutos a 2.400 rpm e tratadas a 850°C por 90 minutos também apresentam novos picos, além do ferro- $\alpha$ , indicando a formação de novas fases em função do tempo de moagem utilizado. Esses resultados estão de acordo com os obtidos para as análises termomagnéticas, e não correspondem aos registrados na literatura. Miao et al. (1996a), que moeram ligas de Fe-Nd-B usando uma relação massa de bolas:massa de amostra igual a 4:1, relataram, através de suas análises de raios-x, que à medida que o tempo de moagem aumenta, os picos relacionados à fase 14:2:1 diminuem, enquanto que os picos referentes ao ferro- $\alpha$  aumentam, mas nunca é observado o desaparecimento completo da fase 14:2:1, mesmo após 80 horas de moagem. Miao et al. (1996), utilizando uma relação de 10:1 no processo de moagem, não registraram picos de 14:2:1 após 20 horas de moagem, mas quando a amostra foi submetida a um tratamento térmico de 30 minutos a 600°C, a fase 14:2:1 foi restaurada. Neste trabalho, também foi observada a presença de picos relacionados a uma fase paramagnética, que julgou-se ser a fase 4:1:4, por comparação com os resultados obtidos com a análise Mössbauer. Finalmente, Miao et al. (1996c), também observaram a presença de uma nova fase paramagnética, além da provável existência da fase 4:1:4, para ligas moídas e tratadas a 500°C por 30 minutos. Em todos os casos, após um curto tratamento térmico, a fase 14:2:1 volta a ser a fase majoritária na microestrutura dessas ligas, o que não foi observado para as amostras moídas no trabalho aqui apresentado.

Os padrões de difração obtidos para as ligas de composição comercial moídas por 70 e 80 minutos a 2.400 rpm são apresentados nas figuras 4.78 a 4.81.

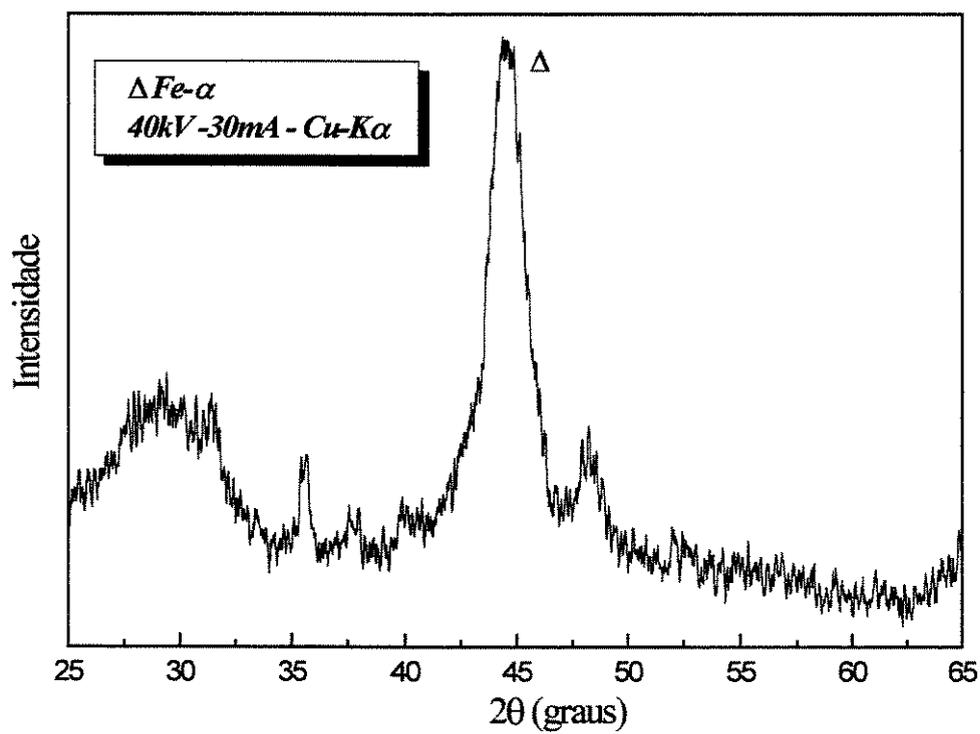


Figura 4.78: Padrão de difração para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  moída por 70 minutos a 2.400 rpm.

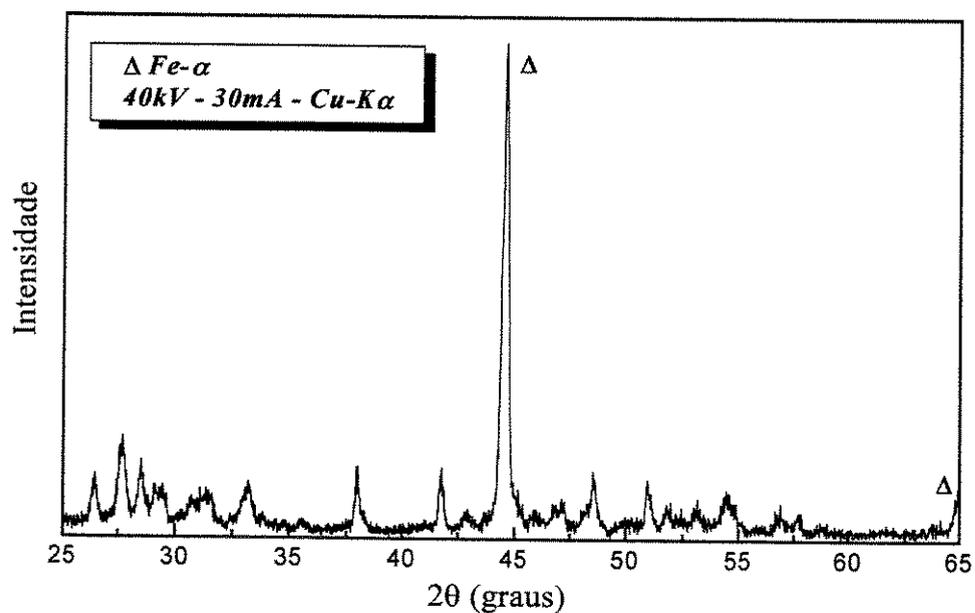


Figura 4.79: Padrão de difração para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ , moída por 70 minutos a 2.400 rpm, tratada.

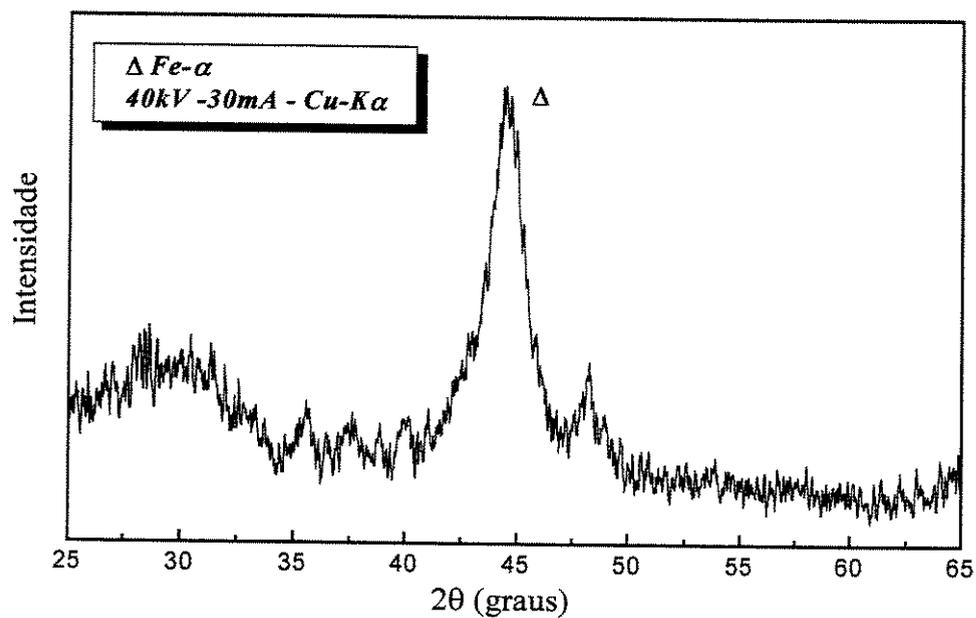


Figura 4.80: Padrão de difração para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  moída por 80 minutos a 2.400 rpm.

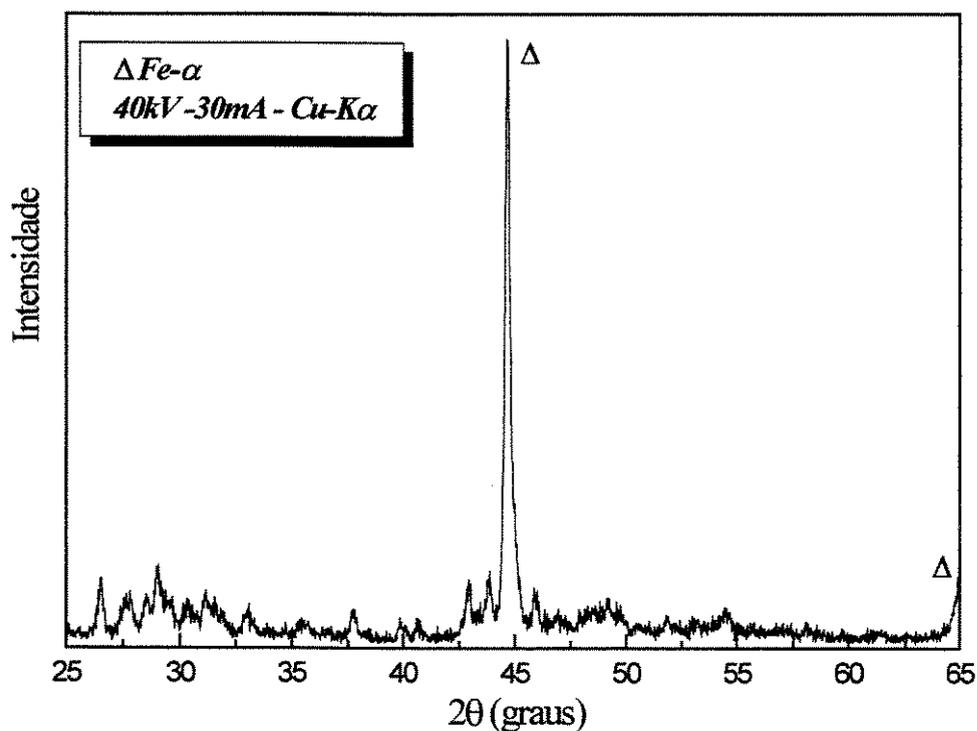


Figura 4.81: Padrão de difração para a amostra da liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ , moída por 80 minutos a 2.400 rpm, tratada.

Como esperado, as ligas no estado bruto de fusão, moídas, apresentam um padrão de difração com bandas muito largas, caso típico de materiais amorfos. Após tratadas, as ligas apresentam um padrão de difração mais definido, com os picos característicos do ferro bem evidentes, além de alguns outros picos extras, que correspondem às fases  $\phi_2$  e  $\phi_3$ .

#### 4.3.1.3 – Microanálises EDS e WDS

Nas análises de MEV-EDS apresentadas a seguir, detectamos a presença de uma fase através da intensidade de tons cinzas que são mostrados pelas imagens geradas pelo microscópio. No entanto, essa variação pode ser consequência da topografia do grão ou até mesmo da presença de agentes contaminantes, como o cobre da resina

usada para o embutimento dos pós. Na figura 4.82, podemos notar que o ponto A corresponde a uma região do grão com um tom cinza claro e o ponto B possui um tom cinza próximo do branco. Observa-se que para as ligas moídas por 30 e 70 minutos quase não há diferença entre os espectros EDS obtidos para as prováveis fases presentes em suas microestruturas, sendo muito difícil dizer que se tratam de fases distintas. No entanto, para a amostra da liga moída por 80 minutos a fase de tom mais escuro, segundo os espectros obtidos, corresponde ao ferro, enquanto que as outras fases revelam-se como compostos de Fe-Nd, da mesma forma que os pós moídos por 30 e 70 minutos. É muito interessante o fato de não ter sido verificada a presença de ferro livre nas amostras, o que está de acordo com os resultados reportados por Miao et al. (1996b), com tempo de moagem menor que 80 minutos, assim como a existência de óxidos, o que era uma de nossas expectativas. Outra observação interessante é a presença de tungstênio e cromo dispersos na matriz (pontos brancos menores). Esses elementos estão presentes na composição do cadinho e das bolas do moinho e a quantidade deles nas ligas aumenta proporcionalmente ao tempo de moagem a que elas foram submetidas. A hipótese desses elementos terem se combinado aos elementos da liga está descartada, uma vez que para que isso acontecesse seria necessário que os pós fossem aquecidos a temperaturas maiores das que foram usadas nos tratamentos térmicos realizados.

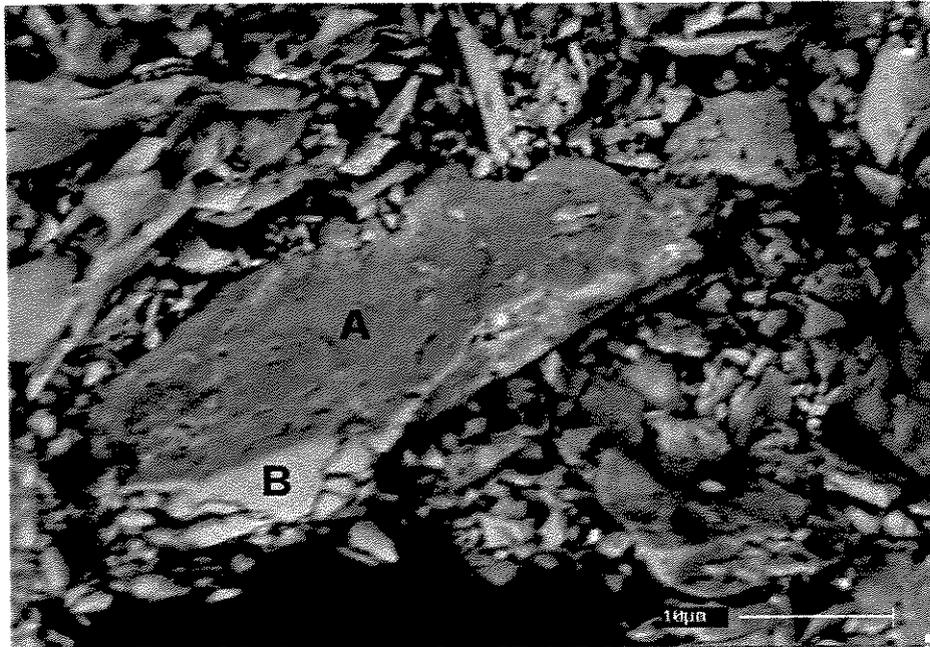


Figura 4.82: Micrografia de elétrons secundários para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ , moída por 30 minutos a 2.400 rpm, tratada.

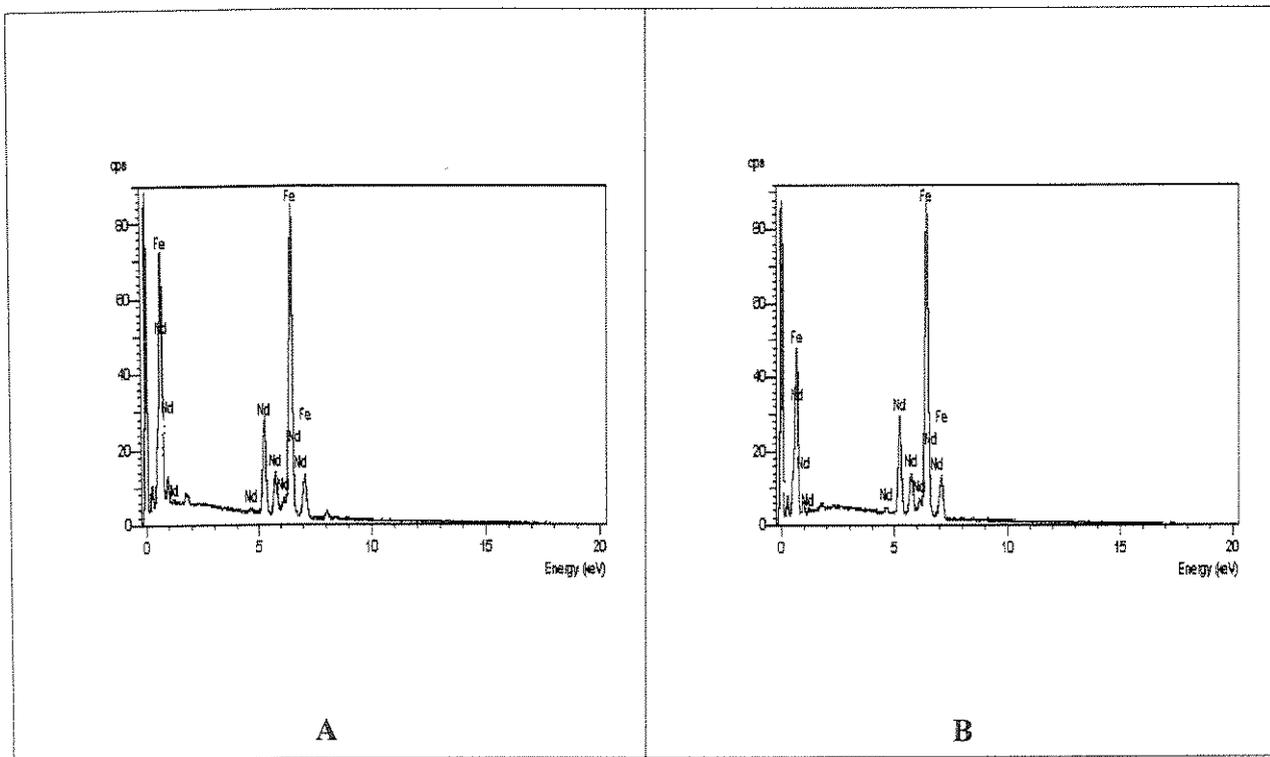


Figura 4.83: Espectro EDS obtido para pontos das regiões A e B.

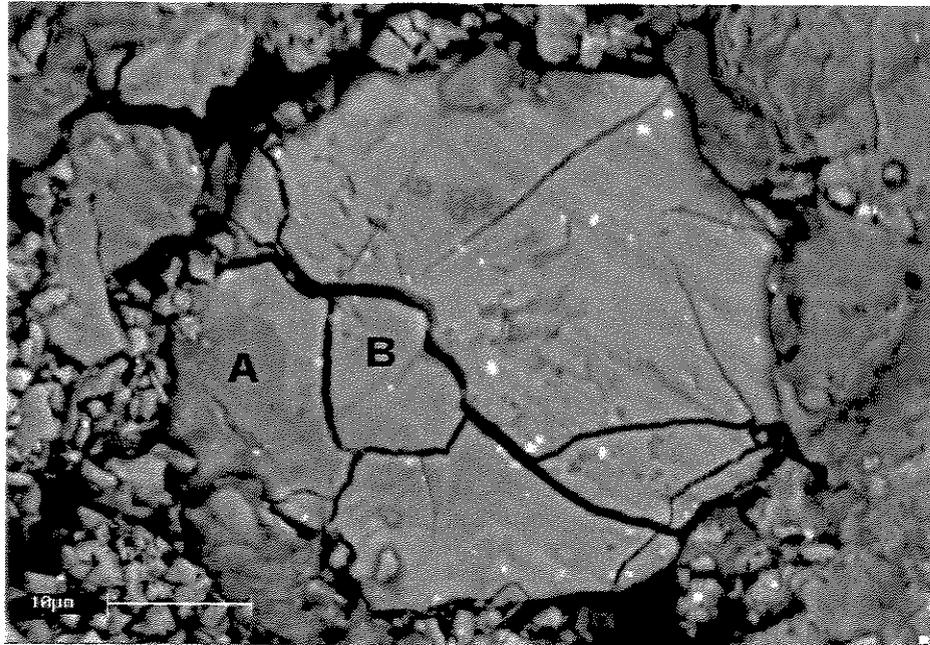


Figura 4.84: Micrografia de elétrons secundários para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ , moída por 70 minutos a 2.400 rpm, tratada.

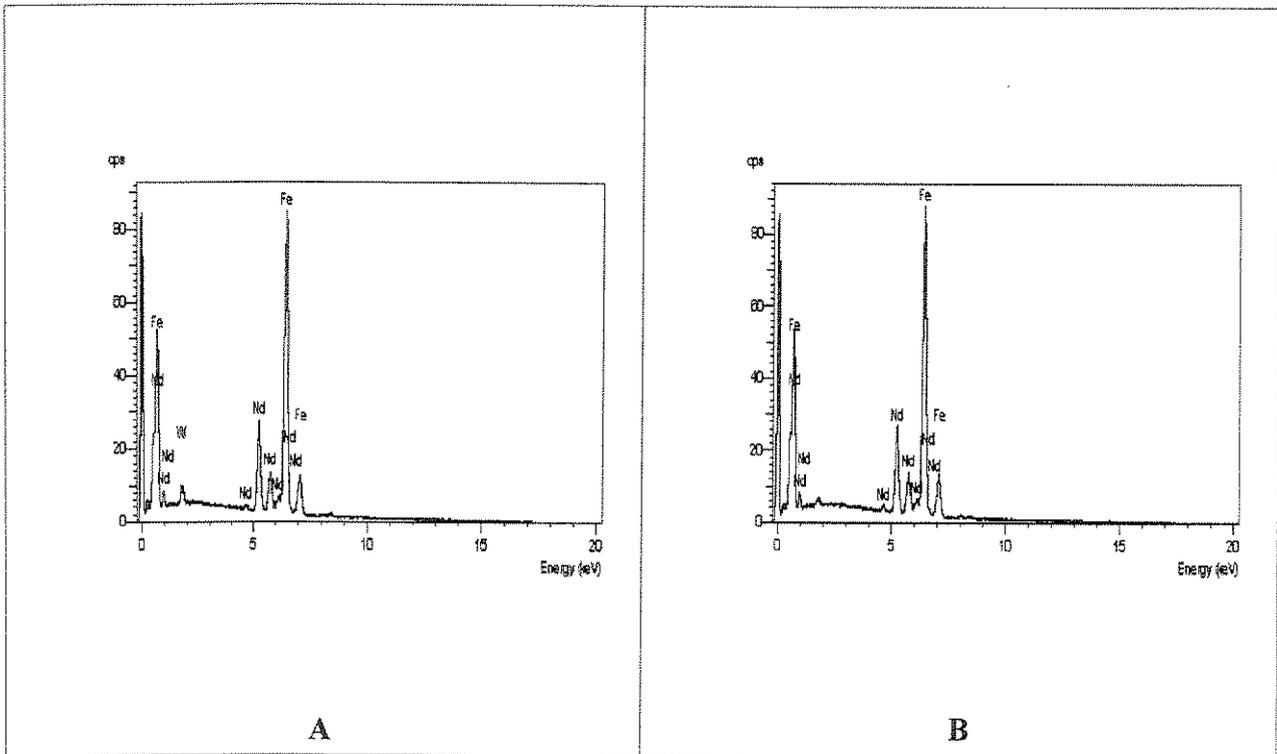


Figura 4.85: Espectro EDS obtido para pontos das regiões A e B.

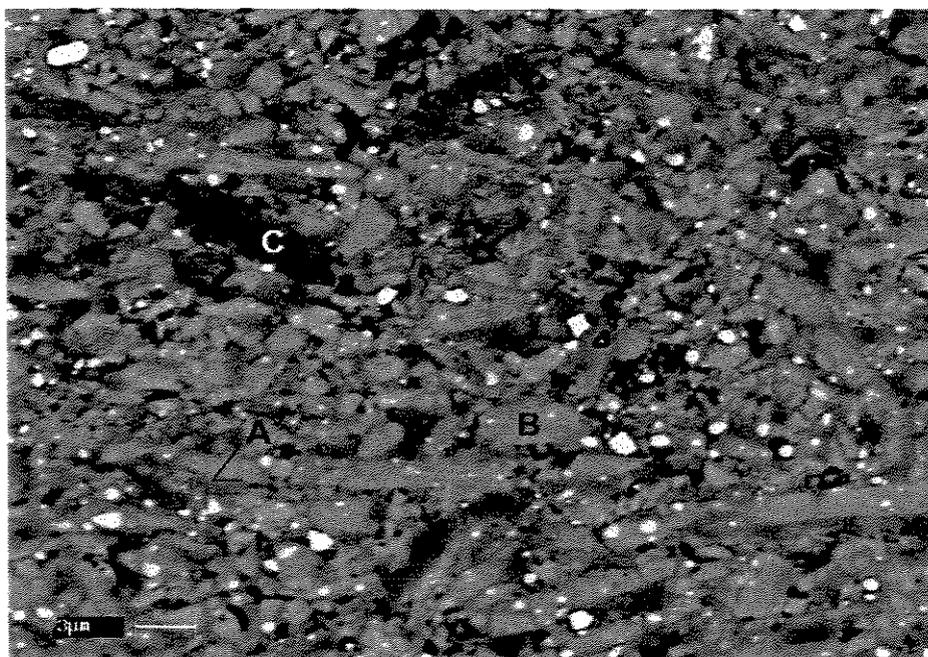
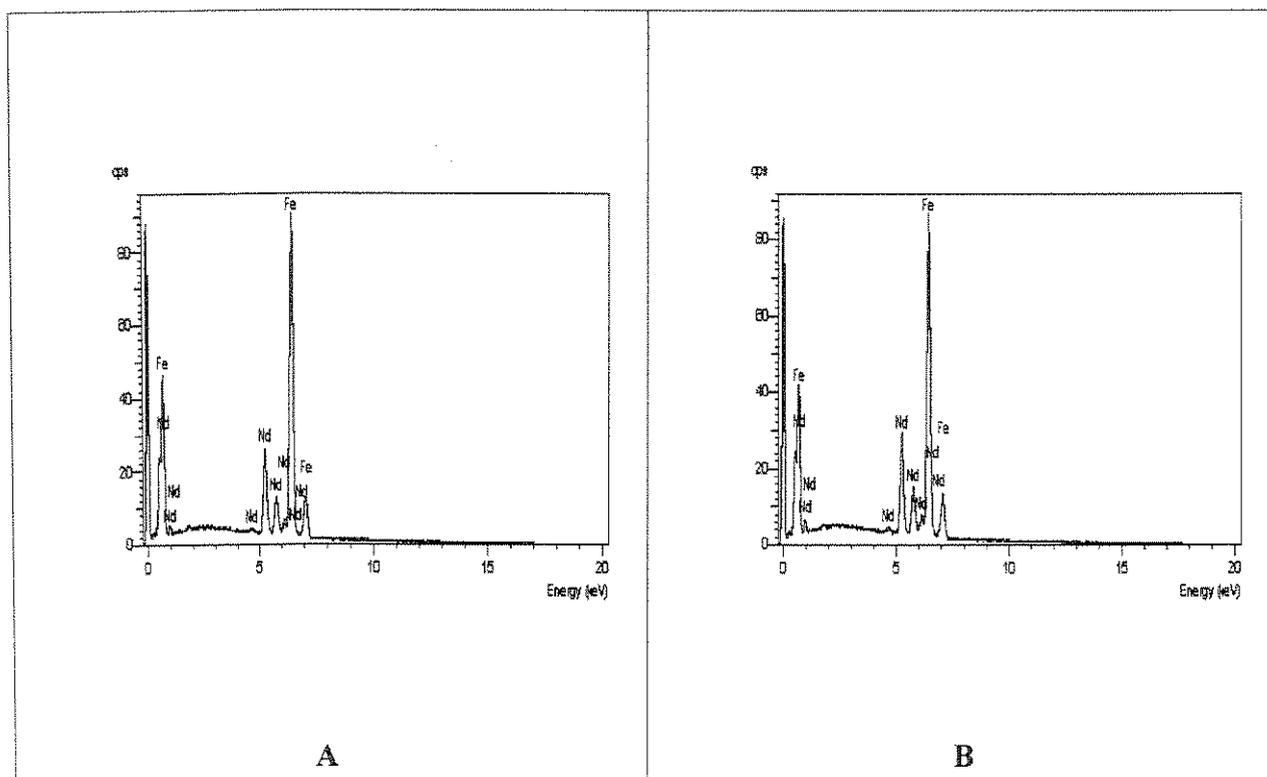
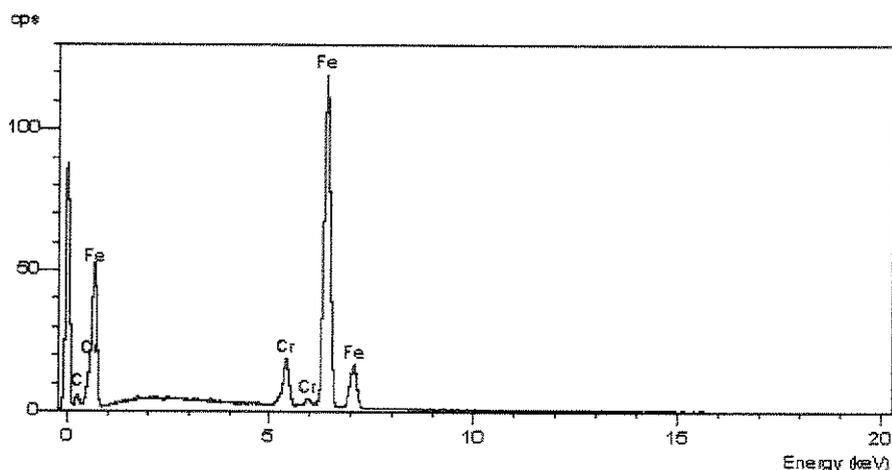


Figura 4.86: Micrografia de elétrons secundários para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ , moída por 80 minutos a 2.400 rpm, tratada.



Figuras 4.87: Espectro EDS obtido para pontos das regiões A e B.



Figuras 4.88: Espectro EDS obtido para pontos da região C.

As análises de MEV-WDS apresentadas a seguir são referentes às ligas puras de composição comercial, trituradas manualmente e moídas por 30, 70 e 80 minutos a 2.400 rpm. Da mesma forma que foi feita a análise MEV-EDS, escolhemos as regiões a serem analisadas a partir dessa diferença de tonalidade ou de textura apresentadas pela superfície dos grãos das amostras. Como as diferenças de composição são muito sutis, foram feitos mapeamentos de regiões onde fosse possível observar se essa diferença de textura poderia ser devida à presença de fases diferentes (figura 4.89). Para as ligas trituradas manualmente e também para as moídas por 30 minutos a 2.400 rpm quase não há diferença entre as microestruturas observadas, assim como na análise estequiométrica. Esses resultados não correspondem ao que as outras análises têm revelado. No entanto, quando são comparadas com as análises pontuais, feitas para cada fase presente na liga, observa-se que a liga moída por 30 minutos apresenta fases em sua microestrutura com composições semelhantes à do composto 14:2:1, o que reforça a idéia de que a fase  $\phi_2$ , que se forma após a liga ser recristalizada, deve possuir uma estrutura cristalina semelhante à da fase 14-2-1, mais simples. Verifica-se, através da observação da variação de tonalidade apresentada nas micrografias, a existên-

cia de pelo menos 3 fases distintas para essas ligas, sendo que a composição de duas delas é muito parecida, como as análises pontuais confirmaram. Para ambas as ligas, a composição dessas duas fases **A** e **B** corresponde à estequiometria do composto 14:2:1. Já para as ligas moídas por 70 minutos e 80 minutos, não foi possível realizar medidas confiáveis, uma vez que essas amostras estavam muito oxidadas, apesar de termos conseguido fazer o equipamento medir boro. No entanto, são mostrados os resultados obtidos para ambas as ligas, onde percebe-se que, desconsiderando-se a presença do oxigênio, a composição das fases presentes é praticamente a mesma das fases observadas para as ligas submetidas a deformações menores, assim como já havia sido verificado nas análises EDS. Para uma orientação quanto à leitura da tabela 4.5, as fases **A** e **B** das ligas moídas por 70 e 80 minutos, correspondem às regiões **A** e **B** mostradas nas figuras 4.84 e 4.86, respectivamente.

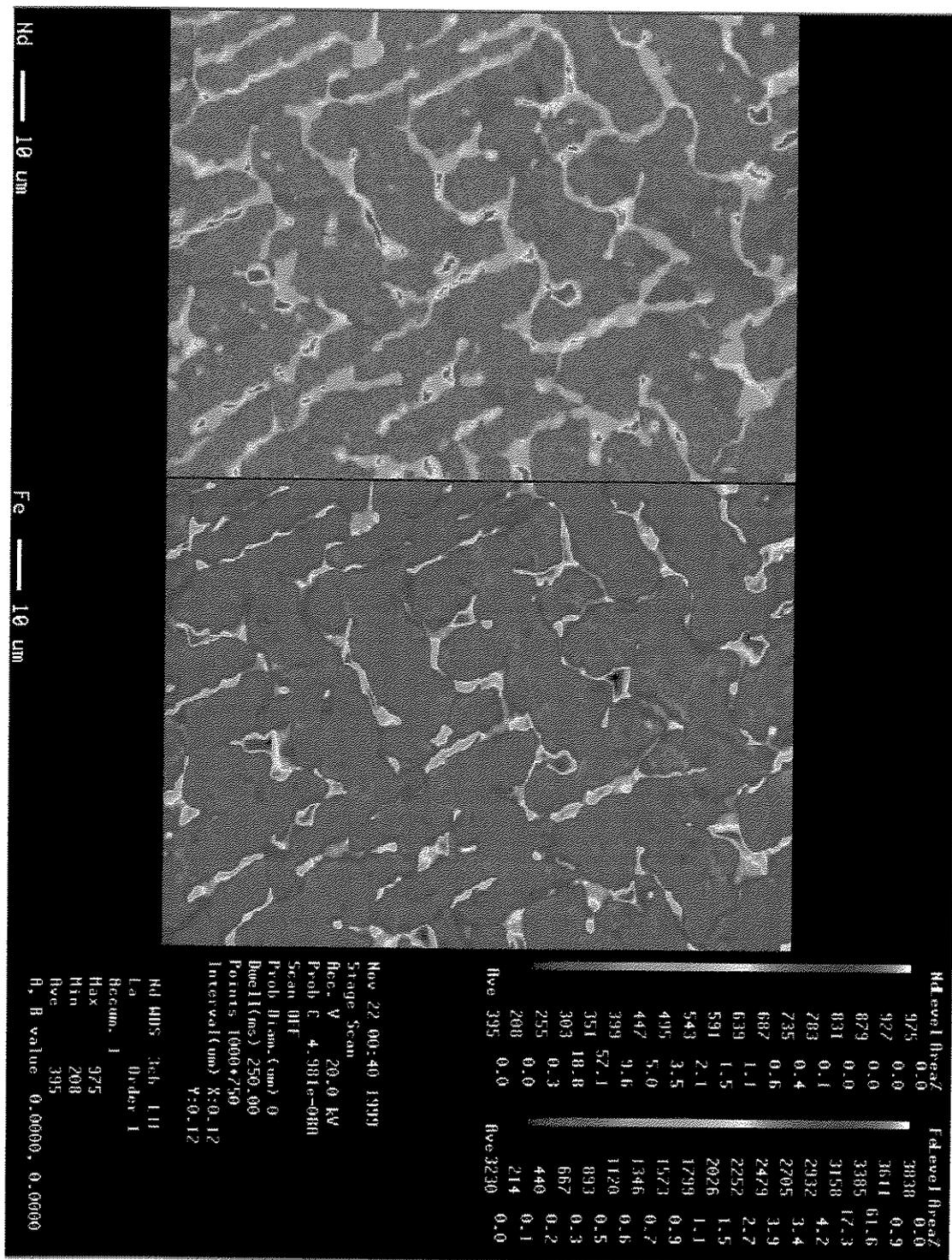


Figura 4.89: Mapeamento eletrônico por contagem de fótons espalhados para a amostra da liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ , moída por 30 minutos a 2.400 rpm.

Tabela 4.5: Resultados das medidas MEV/WDS para as amostras da liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  moídas por 30, 70 e 80 minutos a 2.400 rpm e tratadas (valores expressos em % atômica).

<i>Amostra</i>	<i>Fase</i>	<i>Ferro</i>	<i>Neodímio</i>	<i>Boro</i>
<i>30 min por 2.400rpm*</i>	<b>Vermelho</b>	<b>87,00</b>	<b>12,98</b>	-
	<b>Rosa Escuro</b>	<b>88,00</b>	<b>12,00</b>	-
	<b>Rosa Claro</b>	<b>88.60</b>	<b>11.40</b>	-
<i>70 min por 2.400rpm**</i>	<b>B</b>	<b>56,10</b>	<b>10,13</b>	<b>5,68</b>
	<b>A</b>	<b>58,66</b>	<b>9,95</b>	<b>9,65</b>
<i>80 min por 2.400 rpm***</i>	<b>B</b>	<b>55,01</b>	<b>9,95</b>	<b>9,65</b>
	<b>A</b>	<b>59,91</b>	<b>10,38</b>	<b>7,31</b>

\* *Figura 4.89*

\*\* *Figura 4.84*

\*\*\* *Figura 4.86*

Como se observa nessa tabela, para a amostra moída por 30 minutos foi possível detectar a possível presença de 3 fases em sua microestrutura, sendo que duas delas possuem composições muito próximas à da fase  $Fe_{17}Nd_2$ , com uma um pouco mais rica em Nd que a outra. Por isso acreditamos que, apesar de apresentarem tonalidades diferentes (rosa escuro e rosa claro), na verdade elas são a mesma fase. Já a fase com tonalidade mais escura (vermelho), corresponde a um composto que pode ser o 14:2:1. Apesar dessa fase não se fazer presente em nenhuma das outras análises, a não ser na análise de espectroscopia Mössbauer, que será mostrada a seguir, acreditamos que possa haver uma pequena quantidade dessa fase presente nas amostras moídas por 30 minutos. Para as amostras moídas por tempos mais longos, desconsiderando a maciça quantidade de oxigênio observada nesses pós, os resultados indicam a presença de ferro- $\alpha$  e mais uma fase com composição  $Fe_{19}Nd_3B_2$ , que equivale à composição global da liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ . No entanto, sabe-se que há pelo menos duas fases na amostra moída por 70 minutos, como demonstram as análises termomagnéticas, em conjunto com as análises de raios-x realizadas para essa amostra.

#### 4.3.1.4 – Análise Térmica Diferencial (ATD)

Os resultados das medidas de ATD para as amostras da liga de composição comercial moídas por 30, 70 e 80 minutos são mostrados nas figuras 4.90 a 4.92. Os gráficos de TMA são mostrados junto com as curvas de ATD para que se possa comparar os resultados de ambas as análises.

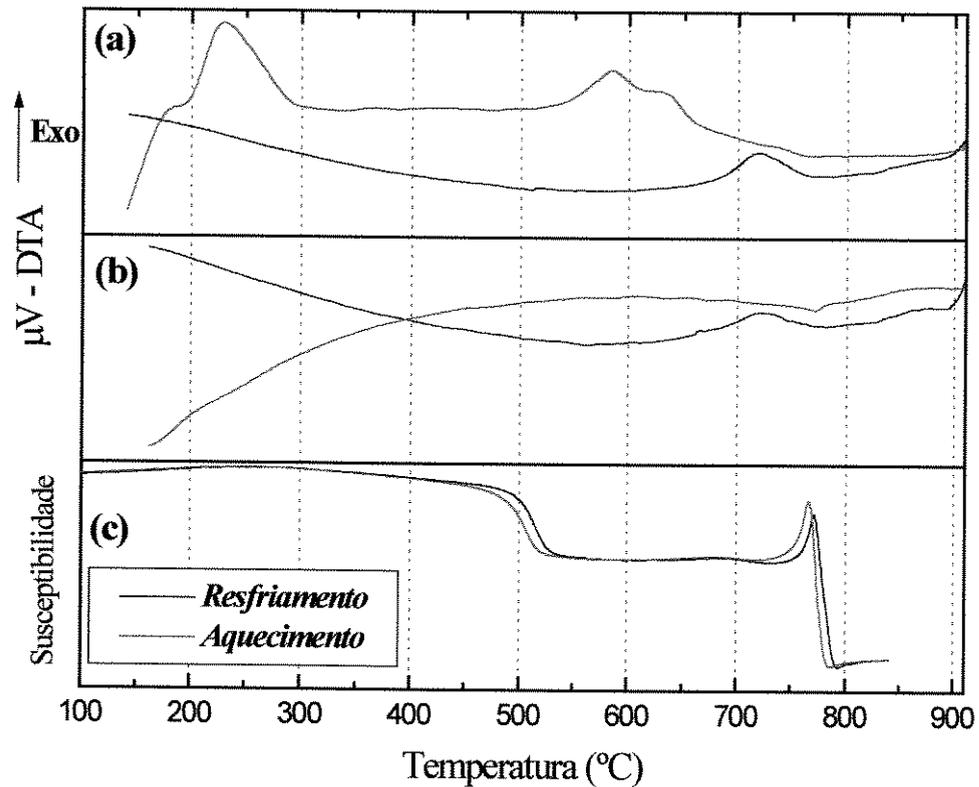


Figura 4.90: Curvas de análise ATD para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  moída por 30 min a 2.400 rpm, onde (a) primeiro ciclo de medidas para a liga amorfa; (b) segundo ciclo de medidas e (c) curva de TMA para a liga tratada a 850°C por 90 minutos.

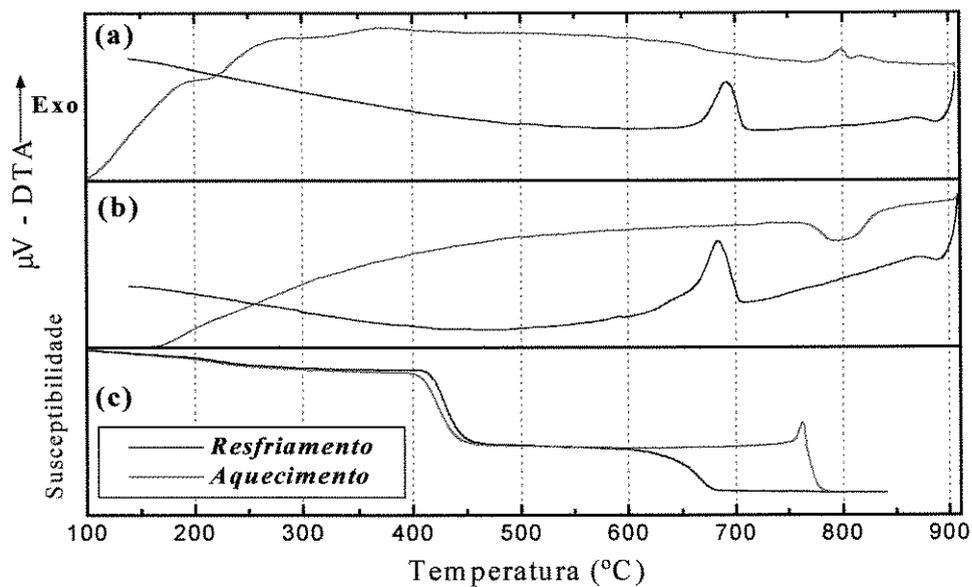


Figura 4.91: Curvas de análise ATD para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ , moída por 70 min a 2.400 rpm, onde (a) primeiro ciclo de medidas para a liga amorfa; (b) quarto ciclo de medidas e (c) curva de TMA para a liga tratada a  $850^{\circ}C$  por 90 minutos.

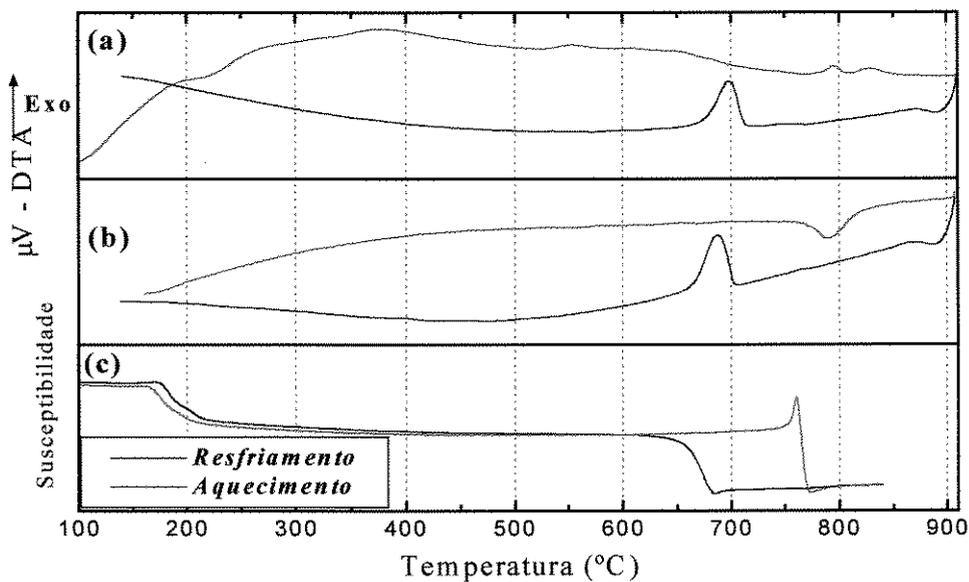


Figura 4.92: Curvas de análise ATD para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ , moída por 80 min a 2.400 rpm, onde (a) primeiro ciclo de medidas para a liga amorfa; (b) quarto ciclo de medidas e (c) curva de TMA para a liga tratada a  $850^{\circ}C$  por 90 minutos.

Para todas as amostras, a primeira curva de medidas apresenta uma série de sinais que estão relacionados à recristalização de fases amorfas do sistema, assim como verificado nas análises de TMA.

Para a amostra moída por 30 minutos a 2.400 rpm nota-se que há um sinal muito pequeno relativo ao ferro puro nas curvas de ATD, especialmente nas curvas de aquecimento. No entanto, observa-se um sinal em torno de 670°C, que, segundo as curvas de TMA para amostras moídas por tempos mais longos, corresponde à temperatura de decomposição da fase metaestável  $\phi_4$ . Porém, para a amostra moída por 30 minutos, as curvas de TMA exibem um sinal praticamente imperceptível a essa temperatura, se comparado aos picos de transição magnética do ferro e da fase  $\phi_2$ , o que indica que realmente existe uma quantidade muito pequena dessa fase para essas ligas. Alguns autores verificaram, por meio de análise DSC, um pico exotérmico a uma temperatura que varia entre 520 e 600°C, dependendo das condições de moagem utilizadas, que é descrita como sendo a temperatura de cristalização da fase 14:2:1, uma vez que esse pico não é verificado nas curvas de resfriamento dessas análises e em sequência é observada a regeneração daquela fase na microestrutura das ligas (Miao et al., 1996a, b, c; Harada e Kuji, 1992; Harada e Kuji, 1996). No caso em estudo, não se pode confirmar essas afirmações, uma vez que mesmo sendo detectado um pico exotérmico, muito sutil, em torno de 530°C, na primeira curva de aquecimento dessas amostras, não foi detectado nenhum sinal da presença da fase 14:2:1 mesmo após os pós terem sido submetidos a mais de um ciclo de aquecimento, durante a tomada de medidas na análise ATD.

Para as amostras moídas por 70 minutos e 80 minutos a 2.400 rpm, foram realizados quatro ciclos de medidas, a fim de se verificar o comportamento da fase metaestável  $\phi_4$ . Observa-se que, apesar de não ser verificado nenhum sinal evidente que possa estar relacionado à fase  $\phi_2$  ou ao sinal que seria correspondente à fase  $\phi_3$ , há a confirmação da presença de uma fase que se forma acima de 850°C, consumindo todo o ferro livre presente na amostra, e se decompõe em torno de 670°C, liberando nova-

mente ferro livre, como observado nas medidas de TMA. Não foi detectada a existência de alguma transformação cristalina relacionada a fases não magnéticas para essas ligas, apesar das análises Mössbauer terem detectado picos da fase 4:1:4 nessas amostras, o que comprova que essa fase pode estar presente numa quantidade muito pequena nesses pós. Alguns autores também citam a presença de um pico em torno de 650°C em curvas de análise DSC, sobre o qual não existe consenso. Harada e Kuji (1996), sugerem a existência desse pico a estágios intermediários de cristalização de fases metaestáveis, tomando como base o fato de que ligas produzidas por resfriamento rápido também apresentam o mesmo pico e o de que após tempos muito longos de moagem (20 horas, com uma relação de moagem igual a 40:1), o pico exotérmico em torno de 570°C não é mais observado, estando presente somente o pico a 650°C. Para moagens menos intensas (relação de moagem igual a 4:1), o pico a 650°C não foi detectado (Miao et al., 1996a). Ainda, Holc et al. (1990) sugerem que esse pico deva estar relacionado com a fase rica em Nd, e sua não reprodutibilidade seria devida a reação dessa fase com o oxigênio ou com outras fases presentes na liga. No caso das amostras aqui apresentadas, fica evidente que está acontecendo uma evolução microestrutural, com o surgimento de novas fases à medida que o tempo de moagem aumenta, o que concorda com a afirmação de Harada e Kuji (1996). Isso também está de acordo com resultados obtidos por Miao et al. (1996b), que afirma que após a formação da fase amorfa, continuando-se o processo de moagem, essa fase muda sua composição, o que também pode estar acontecendo para as condições de moagem aqui apresentadas.

#### 4.3.1.5 – Espectroscopia Mössbauer

A figura 4.93 mostra os espectros das amostras da liga comercial: a) pedaço de amostra tratada a 1.000°C por uma semana; b) triturada manualmente; c) moída por 30 minutos a 2.400 rpm; d) moída por 70 minutos a 2.400 rpm e (e) moída por 80 minutos a 2.400 rpm. Os gráficos das figuras f, g e h são os espectros teóricos referentes às distribuições de campos hiperfinos. Os espectros das figuras a e b foram ajustados com seis subspectros com parâmetros hiperfinos idênticos aos da literatura

para a fase 14:2:1. A análise revela, para o pedaço de amostra no estado bruto de fusão e para a amostra manualmente triturada, a presença das fases características para essas ligas, ou seja, as fases 14:2:1 e 4:1:4, e o máximo de 5% de ferro puro para a amostra apenas triturada, confirmando que nossas ligas estão sendo preparadas com a estequiometria correta, eliminando qualquer possibilidade das novas fases observadas serem consequência de erros de preparação (pesagem dos elementos e fusão).

Para as amostras moídas da liga comercial, confirmam-se os resultados verificados nas demais análises: o desaparecimento dos sítios correspondentes ao composto 14:2:1, resultando na formação de novos compostos ferromagnéticos e do aumento considerável da quantidade de ferro puro (em torno de 50%). Para a amostra moída por 30 minutos a 2.400 rpm, o espectro obtido apresenta uma configuração muito complexa de ser interpretada, uma vez que a quantidade de ferro livre nessa amostra é muito grande, interferindo na obtenção de um espectro mais bem definido para as demais fases presentes na liga. Apesar de alguns picos de campos hiperfinos serem identificados como prováveis picos do composto 14:2:1, nós podemos garantir, por meio das demais análises, que essa possibilidade pode ser descartada. O mesmo não se pode dizer quanto a formação de um óxido de Fe-Nd. Chen et al. (1993), relataram a formação de uma fase de composição  $\text{Fe}_2\text{NdO}_x$  ( $x \approx 0,3$ ), que se formaria em torno de  $650^\circ\text{C}$  e teria uma  $T_c = 145^\circ\text{C}$ . No entanto, nenhuma transição magnética foi observada perto da  $T_c$  dessa fase nas análises termomagnéticas. Se ela está presente, deve ser em uma quantidade muito pequena, uma vez que não foi detectada em nenhuma outra análise realizada. A liga moída por 70 minutos a 2.400 rpm apresenta um espectro ainda mais complexo, visto que a quantidade de ferro livre é bem maior do que na liga moída por 30 minutos. Além disso, estão presentes ao menos mais 2 fases ferromagnéticas nessa liga. Por isso, o programa de ajuste identificou como provável a presença da fase  $\text{FeNd}_5$ . No entanto, ela possui uma distribuição de campos hiperfinos com um valor de desvio isomérico muito grande, o que aumenta demasiadamente a probabilidade de erro quando ela é indexada a esses espectros e por isso o programa de ajuste determinou alguns picos como sendo devidos à presença dessa fase, o que nós sabemos que não é verdade.

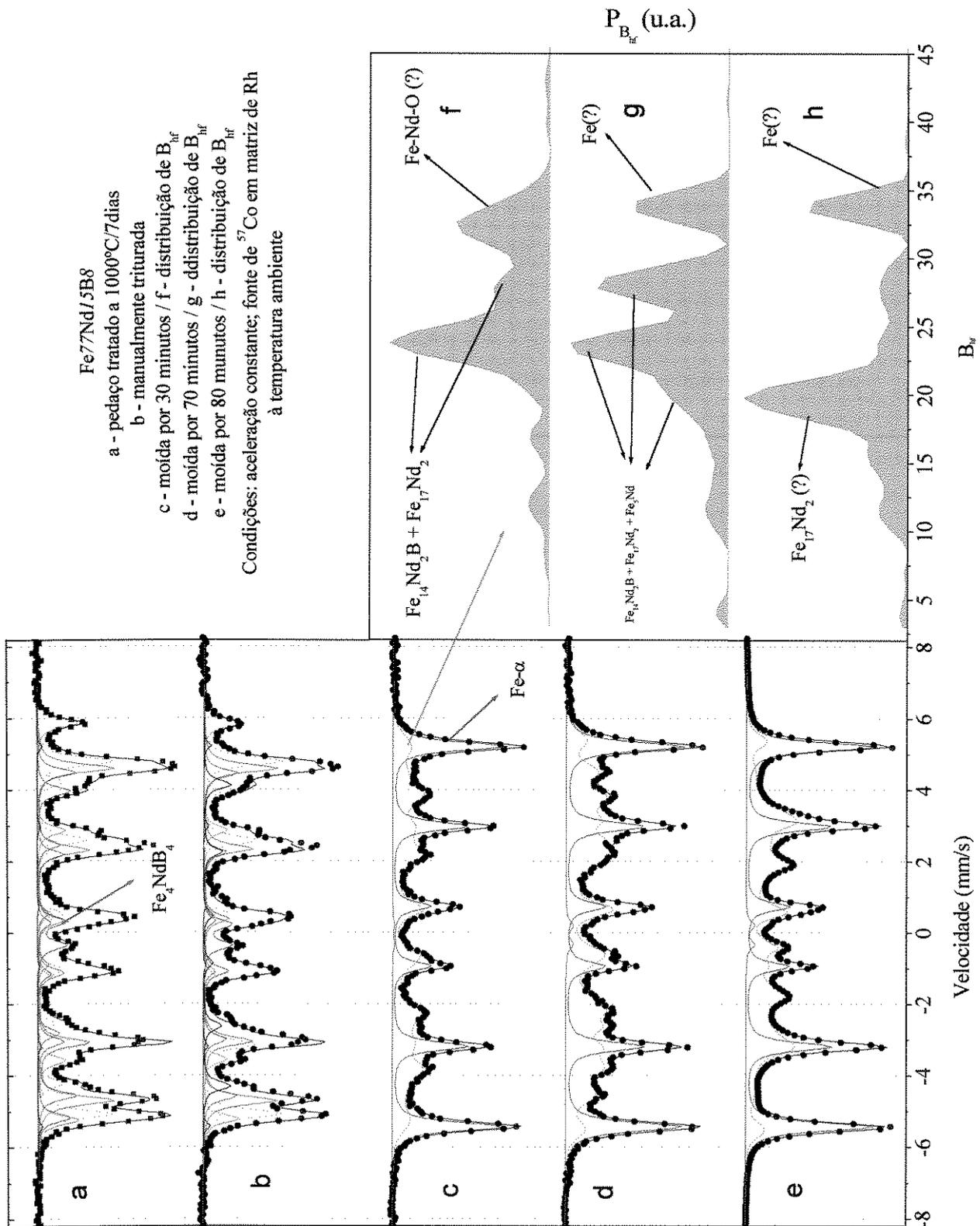


Figura 4.93: Espectros Mössbauer para as amostras tratadas da liga Fe<sub>77</sub>Nd<sub>15</sub>B<sub>8</sub>, antes e após moagem por 30, 70 e 80 minutos a 2.400 rpm.

A figura 4.94 mostra o espectro da amostra da liga comercial moída por 80 minutos: (a) como obtido e (b) o mesmo espectro, subtraído 50% de ferro-alfa. O espectro da figura (a) mostra apenas duas fases: Fe- $\alpha$  e uma segunda fase que foi ajustada com 4 subspectros com parâmetros hiperfinos da fase Fe<sub>17</sub>Nd<sub>2</sub>. De fato, os picos de campo hiperfino são muito próximos dos picos característicos da fase 17:2, especialmente para essa liga, para a qual a análise termomagnética registra a presença de ferro e da fase  $\phi_2$ . Apesar disso, tendo em vista que as análises termomagnéticas não detectaram a presença da fase 17:2, cujo sinal de transição magnética é bem característico, com Tc em torno de 57°C, nós podemos afirmar que o espectro Mössbauer mostrado na figura 4.94 não corresponde a essa fase. Esses espectros também indicam a existência da fase 4:1:4 para as ligas moídas, mas numa quantidade muito pequena. Em vista disso, é prudente considerar que alguns picos de reflexão registrados para essas amostras nas análises de difração de raios-X, possam corresponder a essa fase.

Os resultados apresentados estão parcialmente de acordo com os relatados por outros autores. Miao et al. (1996a), verificaram a presença das fases 14:2:1 e 4:1:4 em amostras moídas com uma relação de moagem de 4:1. Com o aumento do tempo de moagem, a fase 14:2:1 desaparece, dando lugar a uma fase amorfa e ao ferro. Quando essas amostras são tratadas, no entanto, voltam a aparecer os espectros característicos das fases 14:2:1, 4:1:4 e Fe- $\alpha$ , além de uma outra fase intermediária. Miao et al. (1996b), utilizando uma relação de moagem de 10:1, revela somente a presença de uma fase amorfa e Fe- $\alpha$  em ligas moídas, não tendo sido citada a presença da fase paramagnética 4:1:4. Quando tratadas, as análises revelam a presença das fases 14:2:1, Fe- $\alpha$  e de uma fase paramagnética que eles julgam ser a fase 4:1:4. Miao et al. (1996c), supõem uma microestrutura com as fases 14:2:1, Fe- $\alpha$ , uma fase paramagnética e provavelmente a fase 4:1:4. Como se observa, em todos os casos houve degradação da fase 14:2:1, mesmo que parcial, quando as ligas foram moídas, mas com a aplicação de tratamentos térmicos geralmente curtos (em torno de 600°C por 30 minutos), ela se regenera ao lado de outras fases minoritárias, o que não ocorre sob as

condições de moagem aqui empregadas. No entanto, observou-se a formação de pelo menos uma nova fase paramagnética, cuja composição não foi encontrada. Nesse ponto, o trabalho aqui apresentado pode ter alguma semelhança, uma vez que as análises Mössbauer revelaram a possibilidade da presença de uma fase paramagnética, mesmo após 80 minutos de moagem a 2.400 rpm, que provavelmente deve ser a fase 4:1:4, além de outras fases intermediárias, cujas composições ainda não são conhecidas.

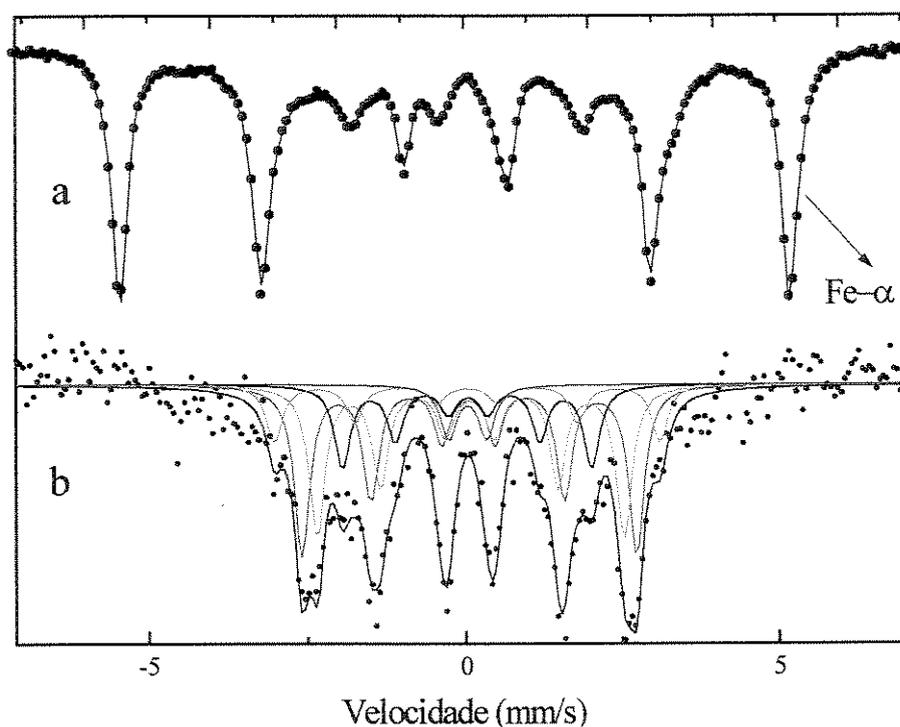


Figura 4.94: Espectro Mössbauer para a liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ , moída por 80 minutos a 2.400 rpm: (a) como obtido e (b) o mesmo espectro, subtraído 50% de  $Fe-\alpha$ .

#### 4.3.1.6 – Medidas de Magnetização de Saturação

As curvas de magnetização obtidas para a amostra  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  moída por 70 minutos, após tratamento térmico, são apresentadas na figura 4.95. Nelas pode-se veri-

ficar que, quando a temperatura de análise é maior que a temperatura de transição da fase  $\phi_3$  ( $T_c = 215^\circ\text{C}$ ), o valor da magnetização de saturação cai, e essa queda é bem mais acentuada quando essa temperatura é próxima da  $T_c$  da fase  $\phi_2$  ( $T_c = 515^\circ\text{C}$ ). Tendo em vista os resultados obtidos pelas demais técnicas de análise utilizadas, esse resultado confirma o fato de que  $\phi_2$  e  $\phi_3$  são fases magneticamente ordenadas. Uma vez que a temperatura da medida é maior que a  $T_c$  dessas fases, sendo essas fases ferromagnéticas, o valor global da magnetização de saturação da liga deve cair, como foi observado.

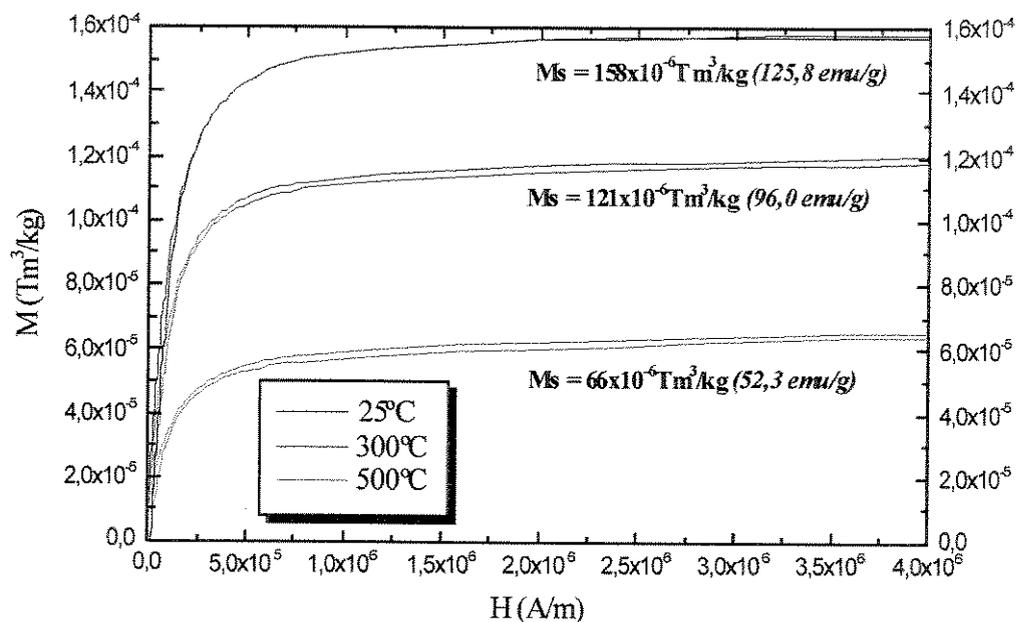


Figura 4.95: Curvas de magnetização obtidas para a liga  $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$ , moída por 70 minutos a 2.400 rpm, tratada.

Observa-se na figura 4.95 que o valor de  $M_s$  da liga à temperatura ambiente é de aproximadamente 126 emu/g. Yang et al. (1988), mediram o valor de  $M_s = 142,7$  emu/g para a liga sinterizada de composição  $\text{Fe}_{76}\text{Nd}_{15}\text{B}_7$ , à temperatura ambiente. Miao et al. (1996a,b) relatam que o valor de  $M_s$  tende a diminuir com o aumento do tempo de moagem, até começar a se formar  $\text{Fe-}\alpha$ , que tem influência significativa sobre essa propriedade, fazendo-o aumentar à medida que a sua quantidade aumenta. Essa pode ser a justificativa para os valores obtidos para a liga apresentada,

pois a quantidade de ferro livre presente em sua microestrutura, mesmo após tratamento térmico a 850°C por 90 minutos, valores muito superiores aos normalmente utilizados para o tratamento desse tipo de liga submetida a moagem, é muito grande.

## 4.3.2 – Influência da Velocidade de Moagem

### 4.3.2.1 – Análise Termomagnética A/C

Medidas de temperatura de Curie da fase  $\phi_2$  para pós das amostras moídas por 30 minutos nas velocidades de moagem de 1.600, 2.000 e 2.400 rpm foram realizadas. O objetivo dessa análise era o de comprovar o fato de que, quanto maior a velocidade, maior a deformação sofrida pela amostra e conseqüentemente, maior a quantidade de fase  $\phi_2$  formada, uma vez que essa fase se forma a partir da amorfização da fase 14:2:1. As curvas obtidas são mostradas na figura 4.96. Nela são exibidos somente os trechos obtidos para as medidas de resfriamento, uma vez que as curvas de aquecimento são semelhantes para todas as amostras. Como se percebe, o sinal da susceptibilidade magnética relacionado à fase  $\phi_2$  aumenta à medida que a velocidade de moagem aumenta, como previsto. Esse fato, combinado com os resultados das análises de raios-x, indicam que essa fase é resultado da intensidade de deformação cristalina da fase 14:2:1 presente nas ligas trituradas manualmente, ou seja, quanto maior a velocidade empregada, maior a quantidade de fase amorfa formada e, na recristalização, maior a quantidade de fase  $\phi_2$ , que seria uma fase “descendente” da fase 14:2:1. Essa interpretação pode ser estendida às demais amostras, onde parece ocorrer um processo semelhante de evolução microestrutural, sendo que no caso da liga moída por 70 minutos, ela ocorre em relação à fase  $\phi_2$  se transformando em  $\phi_3$  e para a liga moída por 80 minutos, da fase  $\phi_3$  se transformando em  $\phi_4$ .

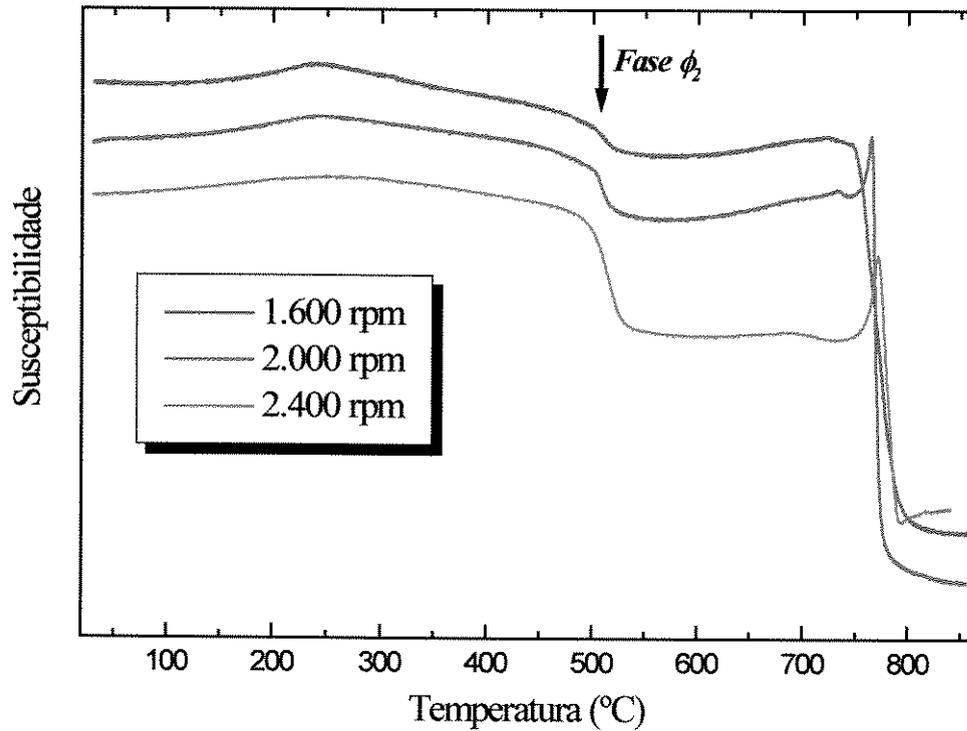


Figura 4.96: Curvas de TMA para amostras da liga  $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$  moídas por 30 minutos nas diferentes velocidades de moagem, tratadas.

#### 4.3.2.2 – Difractometria de Raios-X

Os padrões de difração obtidos para as ligas de composição comercial moídas por 30 minutos a 1.600 rpm, 2.000 rpm e 2.400 rpm após o tratamento térmico a  $850^\circ\text{C}$  por 90 minutos são apresentados na figura 4.97.

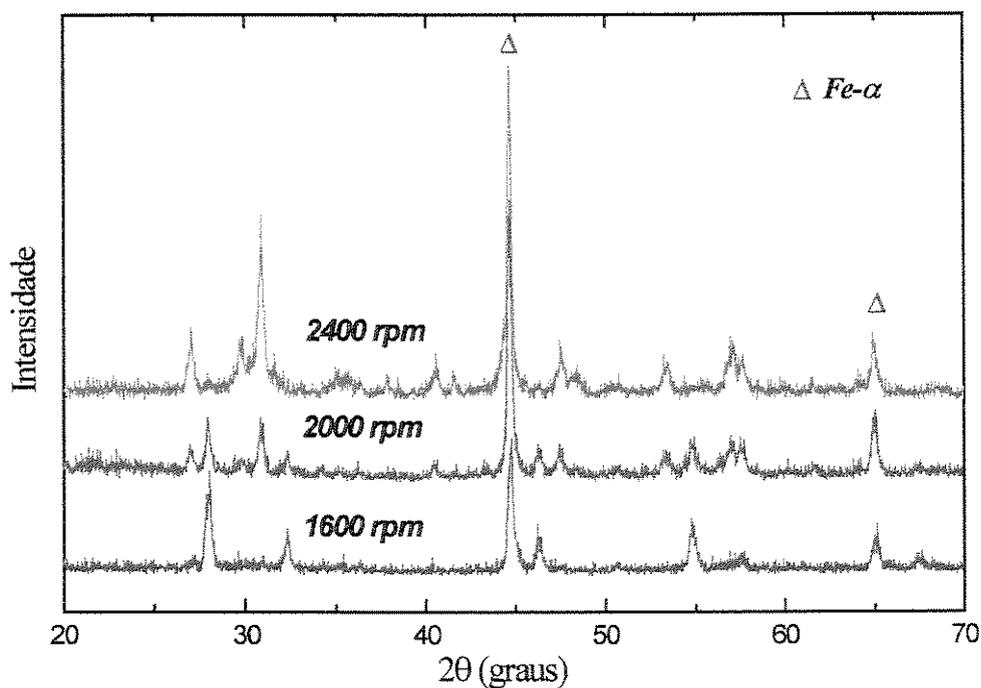


Figura 4.97: Padrões de difração para amostras da liga Fe<sub>77</sub>Nd<sub>15</sub>B<sub>8</sub> moídas por 30 minutos nas diferentes velocidades de moagem, tratadas.

Como esperado, após tratadas, as ligas apresentam os principais picos característicos do ferro, além de alguns novos picos, que não correspondem aos picos de difração das fases presentes na microestrutura típica da liga com essa composição. Alguns desses picos aumentam de intensidade e outros diminuem com velocidades de moagem maiores, o que está relacionado com o fato de que a fase  $\phi_2$  é resultado da deformação da fase 14-2-1, resultando em um composto com estequiometria semelhante à dela, mas com uma estrutura cristalina modificada e bem menos complexa, uma vez que a quantidade de picos observados é bem menor que os característicos para a fase 14:2:1. Outro fator a ser considerado é a presença, além dessas fases ferromagnéticas, de uma ou mais fases paramagnéticas nessas ligas, que podem ser responsáveis por alguns desses picos extras, o que estaria de acordo com o que foi relatado em outros trabalhos (Miao et al. 1996a,b,c).

#### 4.3.2.3 – Medidas de Magnetização de Saturação

Para as amostras da liga comercial moídas por 30 minutos, verifica-se que à medida que a velocidade de moagem aumenta, o valor de  $M_s$  diminui, indicando que quanto maior a deformação sofrida pelo composto 14:2:1, maior a quantidade de fase  $\phi_2$  formada. O mesmo efeito é verificado quando a temperatura de análise aumenta. As figuras 4.98 a 4.103 mostram essas curvas.

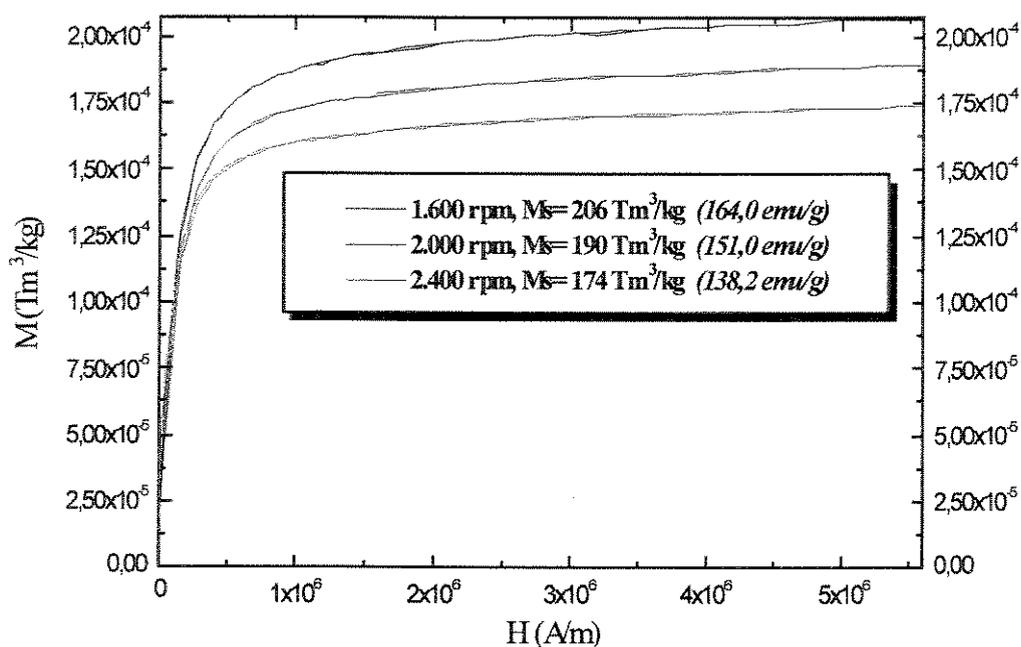


Figura 4.98: Curvas de magnetização, obtidas a  $-269^\circ\text{C}$  para amostras da liga  $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$ , moídas por 30 minutos nas diferentes velocidades de moagem, tratadas.

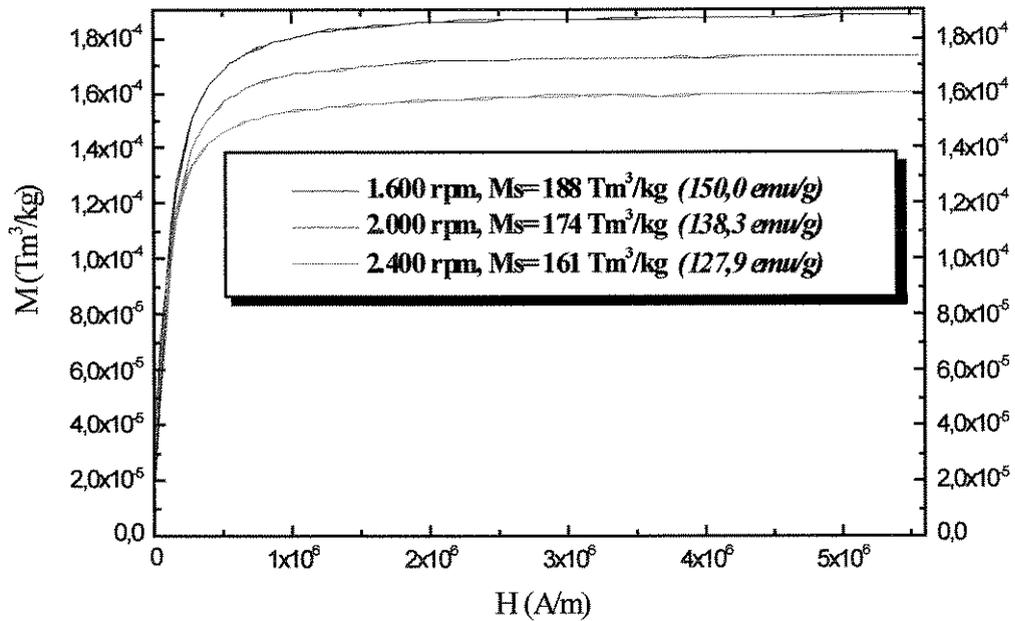


Figura 4.99: Curvas de magnetização a  $-173^{\circ}\text{C}$ , obtidas para amostras da liga  $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$ , moídas por 30 minutos nas diferentes velocidades de moagem, tratadas.

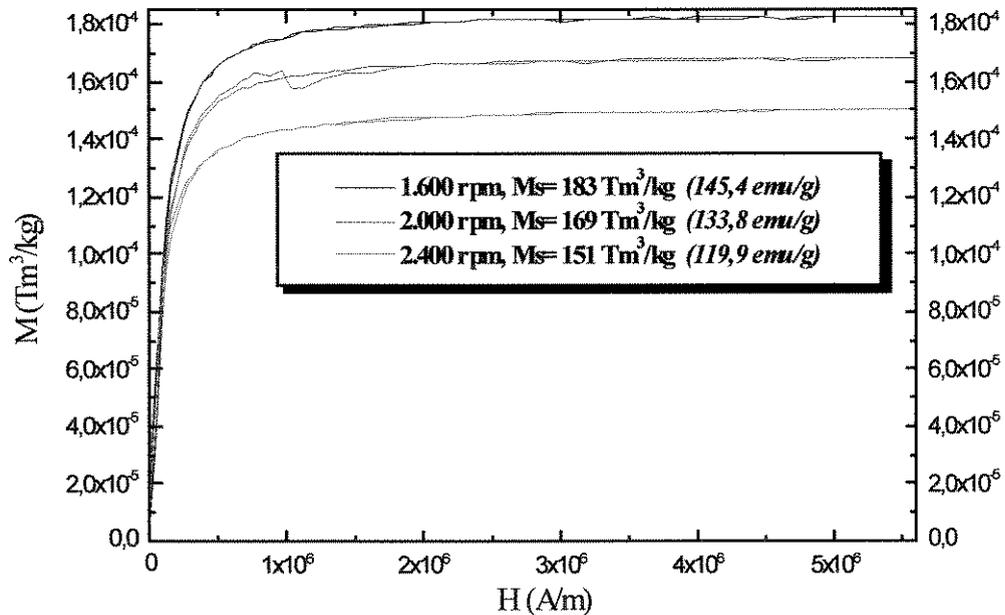


Figura 4.100: Curvas de magnetização a  $25^{\circ}\text{C}$ , obtidas para amostras da liga  $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$  moídas por 30 minutos nas diferentes velocidades de moagem, tratadas.

As medidas obtidas estão de acordo com os resultados de TMA.

A diminuição dos valores de  $M_s$  com o aumento da velocidade de moagem pode estar relacionado à quantidade de ferro livre nessas ligas, à formação de fases com valores de  $M_s$  mais baixos que os das fases presentes em ligas moídas por tempos menores, assim como à quantidade relativa com que essas fases são formadas nessas amostras (Harada e Kuji, 1996; Miao et al. 1996a,b, c).

#### 4.4 – Contaminação Durante a Moagem (Análise de Absorção Atômica)

Os resultados das análises de absorção atômica, realizados para determinar a quantidade de Cr, W e Co presentes nas amostras moídas da liga comercial, são apresentados na tabela 4.6.

Tabela 4.6: Resultado das análises de absorção atômica para as amostras da liga comercial moídas a 2.400 rpm .

<i>Tempo de Moagem</i>		<i>Tungstênio</i>	<i>Cromo</i>	<i>Cobalto</i>
30 minutos	Concentração (PPM)	56,5	2,50 ± 0,07	4,8 ± 0,01
	% em massa	1,4	0,15	0,2
70 minutos	Concentração (PPM)	176,2 ± 0,2	3,02 ± 0,09	6,23 ± 0,08
	% em massa	4,43	0,07	0,16
80 minutos	Concentração (PPM)	182,5 ± 0,6	8,95 ± 0,01	10,36 ± 0,04
	% em massa	4,56	0,22	0,26

Como se pode ver, à medida que o tempo de moagem aumenta, as quantidades dos metais contaminantes, provenientes do recipiente (aço com 12% de Cr) e das bolas (93% WC + 6% Co) utilizadas no processo de moagem, aumentam. Ainda assim, o contaminante de maior concentração nas amostras é o W, que aparece com menos de 5% do total da massa final da amostra, para as ligas moídas por 80 minutos a 2.400 rpm. Essa quantidade pode realmente influenciar de algum

modo na microestrutura das amostras, mas acreditamos que essas mudanças não possam ser tão intensas a ponto de mudarem tanto a microestrutura da liga em estudo. Ainda assim, os efeitos, tanto do W quanto do Cr sobre a Tc do composto 14-2-1 são de diminuição de seu valor, e não o contrário, como verificado nas amostras estudadas (Mello et al., 1996). Já o Co, tende a aumentar a Tc desse composto, mas para o efeito ser tal que a temperatura do composto seja em torno de 500°C, como verificado nas amostras estudadas, a quantidade de Co deve ser maior que 15 % at. (Kaszuwara et al., 1995; Mizoguchi et al., 1986), uma quantidade maior que a verificada nas amostras deste trabalho. Dessa forma, é pouco provável que os efeitos da contaminação sejam tão intensos a ponto de provocarem mudanças tão significativas na microestrutura das amostras submetidas ao processo de moagem sob as condições que foram utilizadas.

## Capítulo 5

### Conclusões

Em relação às ligas  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ ,  $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$ ,  $Fe_{75}Nd_9MM_9B_7$ ,  $Fe_{74}Nd_9MM_9B_8$  e  $Fe_{77}Nd_{7,5}MM_{7,5}B_8$ , onde MM é uma liga metálica de terras raras, rico em cério e produzido no Brasil, pode-se concluir que:

1 – As ligas com MM, no estado bruto de fusão e homogeneizadas a  $1.000^\circ C$  por 7 dias têm suas microestruturas semelhantes a da liga  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ , tanto antes, como após submetidas ao processo de moagem;

2 – Novas fases são formadas em função do tempo e da velocidade de moagem empregadas para todas as ligas estudadas. Algumas dessas fases são estáveis ( $\phi_2$  e  $\phi_3$ ) e outras metaestáveis ( $\phi_1$  e  $\phi_4$ ), sendo que para as ligas com MM,  $\phi_2$  tem um  $T_c$  médio igual a  $500^\circ C$ , e para a liga comercial esse valor é de  $515^\circ C$ . No caso da liga com MM, isso corresponde a um valor  $200^\circ C$  superior a da fase ferromagnética 14-2-1, o que torna essa fase potencialmente interessante do ponto de vista econômico, uma vez que o MM usado nesse trabalho é uma matéria-prima nacional, que custa cerca de 1% do valor do Nd, assim como do ponto de vista tecnológico, pois se comprovada a anisotropia magnetocristalina dessa fase, abre-se a possibilidade da fabricação de uma classe de ímãs permanentes intermediária a dos ímãs de Fe-Nd-B e Sm-Co, a um custo menor que o desses;

3 – Todas as fases formadas nas ligas com MM e na liga comercial após a moagem são acompanhadas da decomposição irreversível do composto 14-2-1, ao contrário do que é reportado na literatura (Gong et al., 1994; Handstein et al., 1996; Miao et al., 1996a, b, c; Alonso et al., 1992; Jurczyk e Collocott, 1995; Harada e Kuji, 1992; Harada e Kuji, 1996). Isso se deve a quantidade de energia empregada para a moagem dessas ligas, que pode ser qualitativamente medida a partir da relação entre a massa das bolas utilizadas no processo e a massa da amostra submetida a moagem, que nesse trabalho foi de 850:1, muito maior que a geralmente empregada (em torno de 30:1);

4 - Para as ligas de composição comercial e com mischmetal com composições semelhantes, ou seja, as ligas  $Fe_{77}Nd_{7,5}MM_{7,5}B_8$  e  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ , os valores da Tc para essas novas fases são muito próximos, sendo um pouco maior para a liga de composição comercial, o que é esperado, tendo em vista a presença de outros elementos terras raras na composição do mischmetal. As Tc's para as fases formadas nas ligas com MM são:  $\phi_1 = 445^\circ C$ ,  $\phi_2 = 500^\circ C$ ;  $\phi_3 = 200^\circ C$  e  $\phi_4 = 670^\circ C$  ;

5 - Surpreendentemente, a microestrutura da liga comercial é semelhante à microestrutura das ligas de Fe-(Nd,MM)-B, uma vez que apresentam os mesmos sinais de transição magnética e de mudança estrutural quando submetidas às mesmas condições de moagem. As Tc's medidas para as fases formadas na liga sem MM são:  $\phi_1 = 435^\circ C$ ,  $\phi_2 = 515^\circ C$ ;  $\phi_3 = 215^\circ C$  e  $\phi_4 = 670^\circ C$ , sendo que o valor de  $M_s$  para a liga moída por 30 minutos e tratada a  $850^\circ C$  por 90 minutos é de 145 emu/g, o que indica que esse tipo de material pode se tornar uma alternativa intermediária aos ímãs de Fe-Nd-B e de Sm-Co atualmente fabricados.

## Capítulo 6

### Sugestões Para Trabalhos Futuros

Para dar continuidade ao estudo das novas fases formadas a partir do processo de moagem de alta energia, sugere-se:

1 – Realizar medidas de difração de raios-X e de microscopia eletrônica de varredura a temperaturas mais altas que a ambiente, com a finalidade de caracterizar com precisão cada uma dessas fases, especialmente a fase  $\phi_4$ ;

2 – Medir as demais propriedades magnéticas desses materiais, particularmente da fase  $\phi_2$ , por possuir uma  $T_c$  maior que a da fase 14-2-1;

3 – Realizar a dopagem com intersticiais, como o C, N ou H nessas ligas, após moagem, medindo sua influência sobre suas propriedades magnéticas e estruturais;

4 – Estudar a evolução da decomposição da fase 14-2-1, acompanhada da formação das novas fases, utilizando tempos de moagem menores e intermediários aos utilizados nesse trabalho;

5 – Estudar o efeito de tratamentos térmicos mais longos que os utilizados nesse trabalho (850°C por 4 horas), sobre a microestrutura dessas ligas.

## Capítulo 7

### Referências Bibliográficas

- ABACHE, C., OESTERREICHER, H. Magnetic properties of compounds  $R_2Fe_{14}B$ . *J. Appl. Phys.*, v. 57, n. 1, p. 4112-4114, apr. 1985.
- ABRAHAM, T. Magnets and magnetic materials: a technical economic analysis. *Int. J. Powder Metall.*, v. 31, n. 2, p. 133-136, apr. 1995.
- ALONSO, T. et al. De-mixing of  $Nd_2Fe_{14}B$  during mechanical milling. *Appl. Phys. Lett.*, v. 60, n. 7, p. 833-834, feb. 1992.
- ALPERIN, H. A. et al. Magnetization and neutron scattering measurements amorphous  $NdFe_2$ . *J. Appl. Phys.*, v. 50, n. 3, p. 1985-1960, 1979.
- ALTOUNIAN, Z., RYAN, D. H., TU, G. H. A new metastable phase in the Nd-Fe-B system. *J. Appl. Phys.*, 64 (10), p. 5723-5725, nov. 1988.
- ALVES, Cleber Santiago. *Relações de fases em sistemas  $Fe_{74}(Nd_{1-x}MM_x)_{20}B_6$ . MM = mischmetal.* Natal: Faculdade de Engenharia Química, UFRN, 1996, 60 p. Dissertação (Mestrado).

- ALVES, C. S. et al. Influence of mechanical stress on the microstructure of as cast  $\text{Fe}_{74}(\text{Nd}_{1-x}\text{MM}_x)_{20}\text{B}_6$ , MM = brazilian mischmetal. International Conference on Magnetism 2000 – ICM 2000, aug. 2000 (no prelo).
- ALVES, C.S. et al. Efeitos da utilização de mischmetal nacional sobre a microestrutura de ligas do tipo  $\text{Fe}-(\text{Nd}_{0,5}+\text{MM}_{0,5})-\text{B}$ , MM = Mischmetal. In: 13<sup>o</sup> CBECIMAT, 13, Curitiba, 1998. *Proceedings...Curitiba: LACMAT*, 1998, em cd-rom.
- ARAI, S., SHIBATA, T. Highly heat-resistant Nd-Fe-Co-B system permanent magnets. *IEEE Trans. Magn.*, v. 21, n. 5, p. 1952-1954, sep. 1985.
- ASTI, G., BOLZONI, F., PARETI, L. Magnetic anisotropy of re-magnets. *IEEE Trans. Mag.*, v. 23, n. 5, p. 2521-2526, sep. 1987.
- BETANCOURT, J. I., DAVIES, H. A. Magnetic properties of nanocrystalline didymium (Nd-Pr)-Fe-B alloys. *J. Appl. Phys.*, v. 85, n. 8, p. 5911-5913, apr. 1999.
- BEZING, A. et al. Tetragonal rare earth iron borides  $\text{R}_{1-\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$  ( $\epsilon \approx 0.1$ ) with incommensurate rare earth and iron substructures. *Solid State Commun.*, v. 55, n. 2, p. 131-135, 1985.
- BLATT, V. The Brazilian Nuclear Industries – INB – In the field of the rare earth. In: INTERNATIONAL WORKSHOP RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, 14, São Paulo, 1996. *Proceedings...* Singapore: World Scientific Publishing, 1996, vol.1, p. 236-245.
- BOGATIN Y., ROBINSON, M., ORMEROD, J. Water milling and gas passivation method for production of corrosion-resistant Nd-Fe-B N/C powder and magnets. *J. Appl. Phys.* v. 70, n. 10, p. 6594-6596, nov. 1991.

- BOLTICH, E. B. et al. Magnetic characteristics of  $R_2Fe_{14}B$  systems prepared with high purity rare earth ( $R = Ce, Pr, Dy$  and  $Er$ ). *J. Appl. Phys.*, v. 57, n. 1, p. 4106 - 4108, apr.1985.
- BOLTICH, E. B., WALLACE, W. E. Differences in the low temperature magnetic anisotropy of  $Nd_2Fe_{14}B$  and  $Pr_2Fe_{14}B$  interpreted on a crystal field model. *Sol. State Comm.*, v. 55, n. 6, p. 529-532, 1985.
- BURZO, E. Permanent magnets based on R-Fe-B and R-Fe-C alloys. *Rep. Prog. Phys.*, v. 61, p. 1099-1266, 1998.
- BUSCHOW, K. H. J., De MOOIJ, D. B., VAN-NOORT, H. M. The Fe-rich isothermal section of Nd-Fe at 900°C. *Philips Journal of Research*, v. 40, n. 4, p. 227-238, 1985.
- \_\_\_\_\_ Properties of metastable ternary compounds and amorphous alloys in the Nd-Fe-B system. *J. Less-Common Metals*, v. 125, p. 135-146, nov. 1986.
- BUSCHOW, K. H. J. et al. Phase relationships, magnetic crystallographic properties of Nd-Fe-B alloys. *J. Less-Common Met.*, v. 115, n. 2, p. 357-366, 1986.
- BUSCHOW, K. H. J. *Mater. Sci. Rep.*, v. 1, p. 1-63, 1986 apud BURZO, E. Permanent magnets based on R-Fe-B and R-Fe-C alloys. *Rep. Prog. Phys.*, v. 61, p. 1099-1266, 1998.
- BUSCHOW, K. H. J., VAN WIERINGEN, J. S. Crystal structure and magnetic properties of cerium-iron compounds. *Phys. Status Solidi.*, v. 42 n. 1, p. 231-&, 1970 apud KUBASCHEWSKI, O. *Iron-Binary Phase Diagrams*. Düsseldorf: Springer-Verlag, 1982. p. 97-99.
- BUSCHOW, K. H. J., De MOOIJ, D. B., BROUHA, M. Magnetic properties of ternary fe-rich rare earth intermetallic compounds. *IEEE Trans. Magn.*, v. 24, n. 2, p. 1611-1616, mar. 1988.

BUSCHOW, K. H. J. Physics and applicatin of novel magnet materials. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 80, n. 1, p. 1-8, aug. 1989.

CABRAL, F. A. O. et al. Possible existence of a new and stable phase in the systems Fe-Nd and Fe-Pr. In: SEMINÁRIO SOBRE MATERIAIS MAGNÉTICOS, 2, 1989, São Paulo. *Anais...* São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, 1989a, p. 91-96.

CABRAL, F. A. O, et al. Comportamento magnético de ligas hiper e hipo-eutéticas dos sistemas Fe-R, R = Ce, Pr, Nd. In: SEMINÁRIO SOBRE MATERIAIS MAGNÉTICOS, 2, 1989, São Paulo. *Anais...* São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, 1989b, p. 97-104, 1989.

CABRAL, Francisco de Assis Olímpio *Relações de Fases e Propriedades Magnéticas nos Sistemas Fe-R e Fe-R-B (R = Nd, Pr)*. Campinas: Instituto de Física Gleb Wataghin, Unicamp, 1991, 135 p. Tese (Doutorado).

CADOGAN, J. M., COEY J. M. D. Hydrogen absorption and desorption in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, n. 6, p. 442-444, feb. 1986.

CAMARA, Roberto Câmara de Araújo. *Nitrogenação a Plasma da Fase Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> e Obtenção de Ímãs do Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> com Sn Depositado Quimicamente*. Campinas: Instituto de Física Gleb Wataghin, Unicamp, 2000 Tese (Doutorado) (no prelo).

CANNON, J. F. et al. Effect of high-pressure on formation of LRU<sub>2</sub> and LOS<sub>2</sub> (L=lanthanide) compounds. *J. Less-Common Metals.*, v. 29, n. 2, p. 141-148, 1972.

CHABAN, N. F. et al. Ternary (Nd, Sm, Gd)-Fe-B systems. *Dop. Akad Nauk Ukr. SSSR, Fiz - Mat. Tekh.*, n. 10, p. 875-877, 1979.

- CHE, G., LIANG, J., WANG, X. *Sci. Sin*, a24, p. 1172-1185, 1986 apud BURZO, E. Permanent magnets based on R-Fe-B and R-Fe-C alloys. *Rep. Prog. Phys.*, v. 61, p. 1099-1266, 1998.
- CHEN, Z. et. al. A new stable ferromagnetic phase in Nd-Fe-B magnets and its effect on coercivity. *J. Appl. Phys.*, v. 74, n. 5, p. 3596-3598, sep. 1993.
- CHEN, S. K., CHIN, T. S. Coercivity enhancement of boron nitride doped Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> permanent magnets. *IEEE Trans. Magn.*, v. 26, n. 5, p. 2634-2636, sep. 1990
- CHEN, S. K., et al. Structure and magnetic-properties of low neodymium Nd-Fe-B powders by mechanical alloying. *IEEE Trans. Magn.*, v. 31, n. 6, p. 3644-3646, nov. 1995.
- CHIN, T. S., CHANG, W. C. Effect of the variation in Sm/Cu/Zr content on phase stability of an Sm(Co,Fe, Cu, Zr)<sub>74</sub> permanent magnet alloy. *IEEE Trans. Magn.*, v. 25, n. 5, p. 3782-3784, sep. 1989.
- COEY, J. M. D., SUN, H. Improved magnetic-properties by treatment of iron-based rare-earth intermetallic compounds in ammonia. *J. Magn. Magn. Mater.* v. 87, n. 3, p. L251-L254, jul. 1990.
- COEY, J. M. D. Permanent magnetism – a millennial perspective. In: INTERNATIONAL WORKSHOP RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, 14, 1996, São Paulo. *Proceedings...* Singapore: World Scientific Publishing, 1996, vol. 1, p. 1-7.
- CPRM – SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL [online]. [citado em novembro de 2000]. Disponível na Internet: <<http://www.cprm.gov.br/>>.
- CROAT, J. J. et al. Pr-Fe and Nd-Fe based materials: a new class of high-performance permanent magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 55, n. 6, p. 2078-2082, mar. 1984.

- CROAT, J. J. Magnetic hardening of Pr-Fe and Nd-Fe alloys by Melt-Spinning. *J. Appl. Phys.*, v.53, n. 4, p. 3161-3169, apr. 1982.
- CROAT, J. J. Observation of large room-temperature coercivity in melt-spun Nd<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>. *Appl. Phys. L.ett.*, v. 39, n. 4, p. 357-358, aug. 1981.
- CROAT, J. J. Current status and future outlook for bonded neodymium permanent magnets. *J. Appl. Phys.*, vol. 81, n. 8, p. 4804-4809, part 2B, apr. 1997.
- CROAT, J. J. Current status of rapidly solidified Nd-Fe-B permanent-magnets. *IEEE Trans. Magn.*, v. 25, n. 5, p. 3550-3554, sep. 1989.
- CROCKER, M. Advanced techniques for permanent magnet production. *Metals and Materials, Thermal Processing*, v. 105, n. 91, p. 623-629, 1990.
- DE MOOIJ, D. B., BUSCHOW, K. H. J. Formation and magnetic properties of the compounds R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>C. *J. Less-Common Met.*, v. 142, n. 1-2, p. 349-357, sep. 1988.
- DE REOTIER, P. et al. Fe<sub>57</sub> mössbauer study of RE<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. *J.Physique*, v. 46, n. 6(C), p. 323-326, sep. 1985.
- DOSER, M., PANCHANATHAN, W., MISHRA, R. K. Pulverizing anisotropic rapidly solidified Nd-Fe-B materials for bonded magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 70, n. 10, p. 6603-6605, nov. 1991.
- ECKERT, D. et al. The influence of texture on the magnetization behavior of sintered Nd-Fe-B magnets. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 101, n. 1-3, p. 385-386, oct. 1991.
- ECKERT, D. et al. Aging effects in sintered (Nd, Dy)<sub>15</sub>(Fe, Co, Mo, Al)<sub>77</sub>B<sub>8</sub> permanent-magnets. *IEEE Trans. Magn.*, v. 29, n. 6, p. 2755-2757, nov. 1993.

- ECKERT, D. et al. Thermal aging and coercivity of sintered Nd-Fe-B magnets. *Phys. Status Solidi*, v. 101, n. 2, p. 563–566, jun. 1987.
- EL-MASRY, N. A., STADELMAIER, H. H. Substitution of iron for cobalt in rare-earth boride permanent magnets of the type-Co<sub>3</sub>N+5SMn+1B<sub>2</sub>n. *Z. Metallk*, v. 74, n. 2, p. 86-88, 1993.
- EMURA, M. et. al. Magnetization processes in hybrid magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 83, n. 11, p. 7127-7129, Part 2, Jun 1998.
- ENDOH, M., TOBISE, M., TOKUNAGA, M. Uniaxially anisotropic Nd-Fe-B magnets produced from the boronization of Nd-Fe powders. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 75, n. 3, p. 349–354, dec.1988.
- ESHELMAN, L. J. et al. Properties of Nd-Fe-B anisotropic powder prepared from rapidly solidified materials. *J. Appl. Phys.*, v. 64, n. 10, p. 5293–5295, nov. 1988.
- FALCONNET, P. The economics of rare earths. *J. Less-Common Metals*, v. 111, n. 1-2, p. 9-15, 1985.
- FARIA, R. N. et al. Magnetic properties of Pr-Fe-B sintered magnets produced from hydribe powder and from partially and totally desorbed hydribe powder. In: INTERNATIONAL WORKSHOP RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, 14, 1996, São Paulo. *Proceedings...*Singapore: World Scientific Publishing, 1996, vol. 1, p. 570-579.
- FASTENAU, R. H. J. , VAN LOENEN, E. J. Applications of rare earth permanent magnets. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 157/158, p. 1-6, may 1996.
- FENG, X., WANG, W. H. Magnetic properties of as-cast R<sub>14</sub>Fe<sub>78</sub>C<sub>8</sub> (R=Pr, Nd, Sm) alloys. *IEEE Trans. Magn.* , v. 25, n. 5, p. 3293-3295, sep. 1989.

- FIDLER, J., SKALICKY, P., ROTHWARF, R. High resolution electron microscope study of  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{7.5}$  magnets. *IEEE Trans.Magn.* , vol. 19, n. 5, p. 2041-2043, sep. 1983.
- FRUCHART, D. et. al. Hydrogen in hard magnetic materials. *J. Alloys Compounds*, v. 253-254, p. 121-127, may 1997.
- FUERST, C. D., HERBST, J. F. , ALSON, E. A. Magnetic properties of  $\text{Nd}_2(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})_4\text{B}$  alloys. *J. Magn. Mater.*, 54-57, p. 567-569, 1986.
- FUKUI, Y., NISHIO T., IWAMA, Y. Effect of zirconium upon structure and magnetic properties of 2-17 type rare earth-cobalt magnets. *IEEE Trans.Magn.* , v. 23, n. 5, p. 2705-2707, sep. 1987.
- GIVORD, D., MOREAU, J. M, TENAUD, P.  $\text{Nd}_5\text{Fe}_{18}\text{B}_{10}$  ( $\text{Nd}_{1.11}\text{Fe}_4\text{B}_4$ ) : a new nowotny-like phase structure and magnetic properties. *Sol. State Commun.* , v. 55, n. 4, p. 303-306, 1985.
- GIVORD, D. et. al. Magnetization and anisotropy in the hard ferromagnetic phase observed in  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$  (X-greater-than-25) as-cast alloys. *J.Magn. Mater.*, v. 111, n. 1-2, p. 164-170, jun. 1992.
- GONG, M., HADJIPANAYIS, G. C. Misch-metal-iron based magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 63, n. 8, p. 3513 -3515, apr. 1988.
- GONG, W., HADJIPANAYIS, G. C. , KRAUSE, R. F. Mechanically alloyed nanocomposite magnets. *J. Appl. Phys.* v. 75, n. 10, p. 6649-6651, may 1994.
- GRÖSSINGER, R. et. al. The effect of substitution of al on the magnetic properties of  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{78}\text{B}_6$  permanent magnets. *IEEE Trans. Magn.* , v. 24, n. 2, part. 2, p. 1629-1631, may 1988.

- GREINACHER, E. History of rare earth application; rare earth market today. In: GSCHNEIDER JR., K. A. (Ed.). *Industrial application of the rare earth elements*. [s.l]: American Chemical Society, 1981, p. 3-17.
- GUDIMETTA, K., CHRISTODOULOU, C. N., HADJIPANAYIS, G. C. Magnetic-properties of Fe-R-B powders. *Appl. Phys. Lett.*, v. 48, n. 10, p. 670–672, mar. 1986.
- GUILHERME, E. G., PASCHOAL, J. O. A. Estudo do processo de obtenção da liga magnética Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> por redução-difusão (R/D) calciotérmica. In: ABM ANNUAL CONGRESS, 47, 1992, Belo Horizonte. *Proceedings...* São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais (ABM), 1992, v. 2, p. 219-233.
- GUTFLEISCH, O., HARRIS, I. R. In-situ electrical-resistivity measurements-study of magnetic and phase transitions and solid-HDDR processes in Fe-Nd-B-type alloys. *J. Mater. Sci.*, v. 30, n. 6, p. 1397–1404, mar. 1995.
- GUTFLEISCH, O. et al. Development of microstructure of the disproportionated material during HDDR processes in a Nd<sub>16</sub>Fe<sub>76</sub>B<sub>8</sub> alloy. *J. Alloys Compounds*, v. 204, n. 1-2, p. L21–23, feb. 1994.
- GUTFLEISCH, O. et al. Characterization of rare-earth-transition metal-alloys with resistivity measurements. *IEEE Trans. Magn.*, v. 29, n. 6, p. 2872–2874, nov. 1993.
- HADJIPANAYIS, G. C. et al. Magnetic domains in rare-earth cobalt permanent magnets. *IEEE Trans. Magn.*, vol. 18, n. 6, p. 1460-1462, nov. 1982.
- HALLEMANS, B., WOLLANTS, P., ROOS, P. R. Thermodynamic assessment of the Fe-Nd-B phase diagram. *Journal of Phase Equilibria*, v. 16, n. 2, p. 137-149, apr. 1995.
- HANDSTEIN, A. et al. Mechanically alloyed anisotropic Nd-Fe-B powder. *J. Magn. Mater.*, v. 157–158, p. 15–16, may 1996.

- HAO, S. M., XU, W. An isobaric-isothermal phase diagram of the Nd-Fe-B system. *J. Chin. Rare Earth Soc.*, v. 8, p. 200-205, 1990.
- HARADA, T., KUJI, T. Amorphization of Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> alloy ingots by mechanical grinding. *J. Appl. Phys.*, v. 72, n. 11, p. 5443-5447, dec. 1992.
- HARADA, T., KUJI, T. Synthesis of amorphous Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> alloy powders by mechanical alloying. *J. Alloys Compounds*, v. 232, p. 238-243, jan. 1996.
- HARRIS, I. R., NOBLE, C., BAILEY, T. The hydrogen decrepitation of an Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> magnetic alloy. *J. Less-Common Metals*, v. 106, n. 1, p. L1-L4, 1985.
- HARRIS, I. R. et al. Nd-Fe-B permanent-magnets-hydrogen absorption desorption studies (HADS) on Nd<sub>16</sub>Fe<sub>76</sub>B<sub>8</sub> and Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. *Phys. Scr.*, vol. T19b, p. 435-440, 1987.
- HEALY, R., TROMBE, F. The rare earths. In: SPEDDING, F., DAANE, A. (Eds.). New York: Wiley and Sons, 1961, chapter 5.
- HEDRICK, J. B. Rare earth metal prices in the usa ca. 1960 to 1994. *J. Alloys Compounds*, v. 250, n. 1-2, p. 471-481, mar. 1997.
- HENIG, E.-TH., SCHNEIDER, G., STADELMAIER, H. H. Metaestable solidification of Fe-rich iron-neodymium-boron. *Z. Metallk.*, v. 78, n. 11, p. 818-820, nov. 1993.
- HENNEMANN, K., LUKAS, H. L., SCHALLER, H.-J. Constitution and thermodynamics of Fe-Nd Alloys. *Z. Metallkd.*, v. 84, n. 10, p. 668-674, 1993.
- HERBST, J. F. Permanent Magnets. *American Scientist*, 81 (3), p. 252-260, may-jun 1993.

- HIROSAWA, S., TSUBOKA, Y., SHIMIZU, R. *Proc. 10th Int. Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and Their Applications (Kyoto), 1989*, pp 465–73 apud BURZO, E. Permanent magnets based on R-Fe-B and R-Fe-C alloys. *Rep. Prog. Phys.*, v. 61, p. 1099-1266, 1998.
- HOFFER G., STRNAT K. Magnetocrystalline anisotropy of  $\text{Yco}_5$  and  $\text{Y}_2\text{Co}_{17}$ . *IEEE Trans. Mag.*, v. 2, n. 3, p. 487-489, 1966.
- HOLC, J. BESENICAR, S., KOLAR, D. A study of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  and a neodymium-rich phase in sintered ndfeb magnets. *J. Mater. Sci.*, v. 25, n. 1(A), p. 215-219, jan. 1990.
- HONDA, K., SAITO, S. *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, v. 9, p. 17, 1920 apud LIVINGSTON, J. D. The History Of Permanent Magnet Materials. *JOM.*, v. 42, n. 2, p. 30-34, feb. 1990.
- HOSSEINI, H. R. M. et. al. production of  $(\text{Nd,MM})_2(\text{Fe, Co, Ni})_{14}\text{B}$ -type sintered magnets using a binary powder blending technique. *J. Alloys Compounds*, v. 298, n. 1-2, p. 319-323, feb. 2000.
- HSU, S. E., WANG, K. L., SU, L. C. Studies on heat-treatment for Nd-Fe-B magnets. *IEEE Trans. Magn.*, v. 23, n. 5, p. 2515–2517, sep. 1987.
- HUANG, M. Q. et. al. Magnetic properties of  $(\text{SM}_{1-x}\text{R}_x)_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$  (R = Ce, Nd and mischmetal). *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 102, n. 1-2, p. 91-95, 1991a.
- HUANG, M. Q. et. al. Magnetism of  $(\text{Sm, R})_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$  (R = Y, Tb or mischmetal). *J. Appl. Phys.* v. 70, n. 10, p. 6024-6026, nov. 1991b.
- IMAIZUMI, N., INOUE, N., TAKAHASHI, K. Effects of post-machine heat treatment on the magnetic properties and the corrosion of NdDyFeB magnets. *IEEE Trans. Magn.*, v. 23, n. 5, p. 3610-3612, sep. 1987.

- JAKUBOVICS, J. P. *Magnetism and magnet materials*. London: The Institute of Metals, 1987, 138P. Cap. 4: Magnetic materials for practical applications, p. 93-124.
- JIANG, S. Y. et al. Magnetic properties of R-Fe-B and R-Fe-Co-Al-B magnets (R = Pr and Nd). *J. Appl. Phys.*, v. 64, n. 10, p. 5510-5512, nov. 1988.
- JILES, D. *Introduction to magnetism and magnetic materials*. 1st. ed. London: Chapman and Hall, 1991. Cap. 13: Hard magnetic materials, p. 312-315.
- JUBB, G., McCURRIE, R. A. Hysteresis and magnetic viscosity in a Nd-Fe-B permanent-magnet. *IEEE Trans. Magn.*, v. 23, n. 2, p. 1801-1805, mar. 1987.
- JURCZYK, M. Effect of substitution of Al and Mo on the magnetic properties of  $R_2Fe_{12-x}T_xCo_2B$  (R = synthetic mischmetal, didymium and neodymium). *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 73, n. 2, p. 199-204, 1988.
- JURCZYK, M., COOK, J. S., COLLOCOTT, S. J. Application of high-energy ball-milling of the production of magnetic powders from NdFeB-type alloys. *J. Alloys Compounds*, v. 217, n. 1, p. 65-68, jan. 1995.
- KANEKO, Y., TOKUNAHARA, K., ISHIGAKI, N. Research on high performance Nd-Fe-B sintered magnets. *Vacuum*, v. 47, n. 6-8, p. 907-910, jun-aug. 1996.
- KASZUWARA, W., LEONOWICZ, M., WOJCIECHOWSKI, S. Combined effects of Al and Co additions on the magnetic properties of Fe-Nd-B sintered magnets. *Mater. Lett.*, v. 24, n. 6, p. 341-345, sep. 1995.
- KIM, A. S., CAMP, F. E. Effect of minor grain boundaries additives on the magnetic properties of NdFeB magnets. *IEEE Trans. Magn.*, v. 31, n. 6, p. 3620-3622, 1995.

- KIM, K. Y. et al. Relationship between the intrinsic-coercivity and the phases of Nd-(Dy)-Fe-B sintered magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 69, n. 8, p. 6052–6054, apr. 1991.
- KNOCH, K. G., REINSCH B., PETZOW, G. Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B-Its region of primary solidification. *Z Metallk*, v. 85, n. 5, p. 350-353, may 1994.
- KNOCH, K. G. et. al. Al-doped Nd-Fe-B permanent magnets: wetting and microstructural investigations. *IEEE Trans. Magn.*, v. 25, n. 5, p. 3426-3428, sep. 1989.
- KO, K. Y., YOO, S., BOOTH, J. G. Magnetic properties and microstructure of hot-pressed and die-upset mischmetal-FeB-(Al) permanent magnet. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 176, n. 2-3, p. 313-320, dec. 1997.
- KOO, J. C. Partial substitution of sm with neodymium, praseodimium, and mischmetal in RE<sub>3</sub>TM<sub>17</sub> permanent magnets. *IEEE Trans. Magn.*, v. 20, n. 5, p. 1593-1595, sep. 1984.
- KOON, N. C., DAS, B. N. Magnetic-properties of amorphous and crystallized (Fe<sub>0.82</sub>B<sub>0.18</sub>)<sub>0.9</sub>Tb<sub>0.05</sub>La<sub>0.05</sub>. *Appl. Phys. Lett.*, v. 39, n. 10, p. 840-842, 1981.
- KUBASCHEWSKI, O. *Iron-Binary Phase Diagrams*. Düsseldorf: Springer-Verlag, 1982. p. 97-99.
- LANDGRAF, Fernando José Gomes. *Transformações de fase no sistema neodímio-ferro-boro*. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, USP, 1992, 243 p. Tese (Doutorado).
- LANDGRAF, F. J. G. et al., Binary Fe-Nd metastable phases in the solidification Fe-Nd-B alloys. *J. Appl. Phys.*, v. 70, n. 10, p. 6107 -6109, nov. 1991.

- LANDGRAF, F. J. G. et al. Solidification and solid state transformation in Fe-Nd: a revised phase diagram. *J. Less-Common Metals*, v. 163, n. 1, p. 209-218, oct. 1990.
- LEONOWICZ, M., KASZUWARA, W. Combined Effects Of Additive Elements On The Magnetic Properties Of Fe-Nd-B Sintered Magnets. In: International Workshop Rare-Earth Magnets and Their Applications, 14, 1996, São Paulo. *Proceedings...*Singapore: World Scientific Publishing, 1996, p. 148-155.
- LI, M., STRNAT, K. J., MILDRUM, H. F. Evaluation of sintered and reground Nd-Fe-B alloys with Co, Dy and Al substitutions for use in bonded magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 69, n. 8, p. 5498-5500, apr. 1991.
- LIN, C. et. al. Effect of exchange interaction on spin reorientation in the Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B System. *Phys. Rev. B*, v. 39, n. 10, p. 7273-7276, apr. 1989.
- LIU, S., RAY, A. E., MILDRUM, H. F. Sintered Sm<sub>2</sub>(Co, Fe, Cu, Zr)<sub>17</sub> magnets with light rare earth substitutions. *IEEE Trans. Magn.*, v. 26, n. 5, p. 1382-1384, sep. 1990.
- LIU, S., RAY, A. E. Sm<sub>2</sub>(Co, Fe, Cu, Zr)<sub>17</sub> Magnets With Higher Fe Content. *IEEE Trans. Magn.*, 25(5), p. 3785-3787, sep. 1989
- LIU, J. F., LUO, H. L. Magnetic properties of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>13.8</sub>Mo<sub>0.1</sub>Nb<sub>0.1</sub>B<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> alloys. *IEEE Trans. Magn.*, v. 25, n. 5, p. 3296-3297, sep. 1989.
- LIU, T. Y. et al. Effect of NdF<sub>3</sub> and NdCl<sub>3</sub> substitution for Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the reduction-diffusion process of Nd-Fe-B powders. *J. Appl. Phys.*, v. 70, n. 10, p. 6612-6614, nov. 1991.
- LIVINGSTON, J. D. The history of permanent magnet materials. *JOM*, 42(2), p. 30-34, feb. 1990.

- LIVINGSTON, J. D. Magnetic domains in sintered Fe-Nd-B magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 57, n. 8, p. 4137–4139, apr. 1985.
- LLAMAZARES, J. L. S. *Introdução aos ímãs permanentes*. Rio de Janeiro: II Escola Brasileira de Magnetismo – CBPF, 1999, 14 p. (numeração irregular).
- LÓPEZ, G. et. al. Magnetic analysis of  $\text{Re}_{80}\text{Fe}_{15}\text{C}_5$  (RE = Nd, Pr) and  $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)_5$  ( $0.85 \leq x \leq 1.00$ ). *Mater. Sci. Forum*, v. 302-303, p. 299-303, 1999.
- LÓPEZ, G., DOMINGUES, P. H., LI, J. L. S. Magnetic analysis of  $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)_5$  alloys ( $0.85 \leq x \leq 1.00$ ). *J. Alloys Compounds*, v. 302, n. 1-2, p. 209-214, apr. 2000.
- De MORAIS, E. *Estudo da oxigenação dos compostos intermetálicos  $\text{Fe}_{17}\text{R}_2$  (R= Sm, Pr, Nd)*. Campinas: Instituto de Física Gleb Wataghin, Unicamp, 1999, 134 p., Tese (Doutorado)
- De MORAIS, E. et al. Microfurnace thermomagnetic analyser for the -30 degrees C to 1000 degrees C temperature range. *IEEE Trans. Magn.*, v. 32, n. 5, p. 4929-4931, sep. 1996.
- MA, B. M., BOUNDS, C. O. The impact of the directional solidification on the magnetic-properties of NdFeB magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 70, n. 10, p. 6471–6473, nov. 1991.
- MA, B. M., NARASIMHAN, V. S. L. NdFeB Magnets with higher curie temperature. *IEEE Trans. Magn.*, v. 22, n. 5, p. 916-918, sep. 1986.
- MANAF, A. et al. Effect of grain-size and microstructure on magnetic-properties of rapidly solidified  $\text{Fe}_{82}\text{Nd}_{13.1}\text{B}_{4.5}$  alloy. *J. Appl. Phys.*, v. 70, n. 10, p. 6366–6368, nov. 1991.
- MATSUURA, Y. et al. Phase diagram of the Nd-Fe-B ternary system. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 24 n. 8, p. L635-L637, 1985.

McCURRIE, R. A. *Ferromagnetic materials – structure and properties*. San Diego: Academic Press Inc., 1994, p. 278-279.

McGUINNESS, P. J. et al. A study of Nd-Fe-B magnets produced using a combination of hydrogen decrepitation and jet milling. *J. Mater. Sci.*, v. 24, n. 7, p. 2541–2548, jul. 1989.

McGUINNESS, P. J. et al. The hydrogen decrepitation behavior of alloys and magnets based on  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ . *J. Appl. Phys.*, v. 67, n. 9, p. 4626–4628, may 1990.

McGUINNESS, P. J., et al. The production of a Nd-Fe-B permanent-magnet by hydrogeh decrepitation/atritor milling route. *J. Mater. Sci.*, v. 21, n. 11, p. 4107–4110, nov. 1986.

MEISNER, G. P., PANCHANATHAN, V. Hydrogen decrepitated anisotropic Nd-Fe-B powder-hydrogen desorption and magnetic-properties. *J. Appl. Phys.*, v. 73, n. 10, p. 6482-6484, may 1993a.

\_\_\_\_\_ Study of desorbed hydrogen-decrepitated anisotropic Nd-Fe-B powder using X-ray diffraction. *J. Appl. Phys.*, v. 76, n. 10, p. 6259-6261, nov. 1994.

\_\_\_\_\_ Hydrogen absorption and disproportionation of melt-spun Nd-Fe-B ribbons. *J. Appl. Phys.*, v. 74, n. 5, p. 3514-3518, sep. 1993b.

MELLO, M. et. al. Investigation of the effects of Cr/Cr-Co additions on the microstructure and corrosion behaviour of nd-fe-b type magnets. In: INTERNATIONAL WORKSHOP RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, 14, 1996, São Paulo. *Proceedings...* Singapore: World Scientific Publishing, 1996, vol. 1, p. 417-424.

MIAO, W. F. et al. Effect of mechanical milling on the structure and magnetic properties of  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ . *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. . 29, n. 9, p. 2370-2375, sep. 1996a.

- MIAO, W. F. et al. Structure and magnetic properties of mechanically milled  $\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{100-3x}\text{B}_x$  ( $x= 2-6$ ). *J. Alloys Compounds*, n. 240, p. 200-205, feb. 1996b.
- MIAO, W. F. et al. A comparative study of mechanically alloyed and mechanically milled  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$ . *J. Appl. Phys.*, n. 79, v. 4, p. 2079-2083, feb. 1996c.
- MILDRUM, H. F., UMANA, G. M. Elevated temperature behavior of sintered "Nd-Fe-B Type" magnets. *IEEE Trans. Mag.*, v. 24, n. 2, p. 1623-1625, mar. 1988.
- MISHRA, R. K. Microstructure of melt-spun Nd-Fe-B magnequench magnets. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 54-57, p. 450-456, feb. 1986.
- MISSEL, F. P. et al. Caracterização de ímãs sinterizados de Nd-Dy-Fe-B. *Metalurgia, ABM*, v. 459, n. 375, p. 122-125, 1989.
- MIZOGUCHI, T. et. al. Magnetic properties of Nd-Fe-B magnets with both Co and Al addition. *IEEE Trans. Magn.*, v. 23, n. 5, p. 2281-2283, sep. 1987.
- MIZOGUCHI, T. et. al. Nd-Fe-Co-Al based permanent magnets with improved magnetic properties and temperature characteristics. *IEEE Trans. Magn.*, v. 22, n. 5, p. 919-921, sep. 1986.
- MOOSA, I. S., NUTTING, J. Hydrogen decrepitation of a permanent-magnet Nd-Fe-B alloy. *J. Less-Common Metals*, v. 144, n. 2, p. 221-225, dec. 1988.
- MOREAU, J. M. et al. A new phase in the Nd-Fe System: crystal structure of  $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ . *J. Less-Common Metals*, v. 163, n. 2, p. 245-251, oct. 1990.
- MORITA Y., UMEDA, T., KIMURA, Y. Phase transformation at high temperature and coercivity of  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{7-9}$  magnet alloys. *IEEE Trans. Magn.*, v. 23, n. 5, p. 2702-2704, sep. 1987.

- MULLER, K-H et al. New permanent magnets. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MAGNETISM, 2000, Recife. *Abstracts...* Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2000, p. 200-201.
- ND-FE-B MAGNETS' 99 [online]. San Francisco, 12-14 April 1998 - [cited in June 1999]. Disponível na Internet: < <http://www.goradv.com/conferences/1999/NdFeB/advisory.html> >
- NEIVA, A. C. *Técnicas de Produção de Materiais Magnéticos*. São Paulo: Escola Brasileira de Magnetismo – USP, 1998, 10 p. (paginação irregular)
- NEU, V. et al. High remanence Nd-Fe-B-X (X= Cu, Si, Nb<sub>3</sub>Cu, Zr) powders by mechanical alloying. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 157–158, p. 61–62, May 1996.
- NOVAK, M. A., *Introdução: conceitos básicos*. Rio de Janeiro: II Escola Brasileira de Magnetismo – CBPF, 1999, 14 p. (numeração irregular).
- NOZAWA, Y. et al. Nd-Fe-B die-upset and anisotropic bonded magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 64, n. 10, p. 5285–5289, Nov. 1988.
- NOZIERES, J. P., DELABATHIE, R. P. Hot worked NdFeB permanent magnets: effect of additional element such as Dy, Si, Ce, Ti, Co and others. *IEEE Trans. Magn.*, v. 25, n. 5, p. 4117-4119, Sep. 1989.
- OESTERREICHER, K., OESTERREICHER, H. Structure and magnetic-properties of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>2.7</sub>. *Phys. Status Solidi A*, v. 85, n. 1, p. K61–K64, 1984.
- OHMORI, K., SHIONOYA, K. Influence of preparation methods on morphology of powder particles for sintered NdFeB magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 69, n. 8, p. 5504–5506, Apr. 1991.

- OKADA, M. et al. Didymium-Fe-B sintered permanent magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 57, n. 1, p. 4146-4148, apr. 1985.
- OKAJIMA, Y. et al. SUMITOMO METAL MINING CO. *Rare earth metal alloy powder prodn. - by redn.-diffusion on method in presence of alkali or alkaline earth metal chloride.* B22F-009/20. US 4681623. BURZO, E. *Permanent magnets based on R-Fe-B and R-Fe-C alloys. Rep. Prog. Phys.*, v. 61, p. 1099-1266, 1998.
- ORMEROD, J., CONSTANTINIDES, J. Bonded permanent magnets: current status and future opportunities. *J. Appl. Phys.*, v. 81, n. 8, p. 4816-4820, apr. 1997.
- ORMEROD, J. The physical metallurgical and processing of sintered rare earth permanent magnets. *J. Less-Common Metals*, v. 111, n. 1-2, p. 49-69, 1985.
- OTSUKI, E., SATO, T., OTSUKA, T. *Proc. Sintering*, v. 87, p. 1215, 1988 apud BURZO, E. *Permanent magnets based on R-Fe-B and R-Fe-C alloys. Rep. Prog. Phys.*, v. 61, p. 1099-1266, 1998.
- PAIK, C. R. et. al. Improvement of coercive force in Fe-Ce.Didymimium-B powder prepared by conventional powder techniques. *IEEE Trans. Magn.* , v. 23, n. 5, p. 2512-2514, sep. 1987.
- PANCHANATHAN, V. et al. Properties of bonded anisotropic magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 70, n. 10, p. 6465-6467, nov. 1991.
- PARKER, J., BAROCH, C. The rare-earth elements, yttrium, and thorium. BuMines IC 8476, 1971, p. 92. apud HEDRICK, J. B. Rare earth metal prices in the usa ca. 1960 to 1994. *J. Alloys Compounds*, v. 250, n. 1-2, p. 471-481, mar. 1997.

- PATEL, S. G. et. al., FORD MOTOR CO. LTD, E.U.A., *Multiphase permanent magnet of iron-boron-mischmetal type – has intermediate magnetic properties suitable for automotive applications*. H01F-001/08. EP 286357-A. *Improving the properties of permanent magnets - a study of patents, patent applications and other literature*. KOPER, G. H. M. , TERPSTRA, M. (Eds). London and New York: Elsevier Applied Science, London and New York, p. 129, 1991.
- PEDZIWIATR, A. T., WALLACE, W. E., BURZO, E. Structure and magnetic properties of  $R_2Fe_{14-x}Si_xB$  compounds (R = Pr, Nd and Er). *IEEE Trans. Magn.* , v. 23, n. 2, p. 1795-1800, mar. 1987.
- PINKERTON, F. E. Quench rate dependence of the initial magnetization in rapidly solidified neodymium-iron-boron ribbons. *IEEE Trans Mag.*, v. 22, n. 5, p. 922-924, sep. 1986.
- QI, G. J., HINO, M., YAZAWA, A. Experimental-study on the reduction-diffusion process to produce Fe-Nd, Fe-Sm,Co-Nd and Co-Sm alloys. *Mater T. Jim*, v. 31, n. 6, p. 463-470, jun. 1990.
- RABINOVICH, Y. M. et al. Magnetic properties of sintered  $Nd_{17-x}Pr_{75}B_8$  magnets. *J. Magn. Mater.*, v. 140-144, p. 1065-1066, feb. 1995.
- RAM, S., JOUBERT, J. C. Production of substantially stable Nd-Fe-B hydride (magnetic) powders using chemical-dissociation of water. *Appl. Phys. Lett.*, v. 61, n. 5, p. 613–615, aug. 1992.
- RAMESH, R. et. al. Microstructure of Fe-Didymium-B magnets. *J. Magn. Mater.*, v. 54-57, p. 563-566, feb.1986.
- RATHENAU, G. W. Ferromagnetic properties of hexagonal iron-oxides compounds with and without a preferred orientation. *Zeitschrift Fur Physik*, v. 133, n. 1-2, p. 250-260, 1952.

- RAY, A. E., The crystal structure of  $CeFe_7$ ,  $PrFe_7$ ,  $NdFe_7$ , and  $SmFe_7$ . *Acta Crystallogr.*, v. 21, p. 426-430, 1966.
- RAY, A. E., MILDRUM, H. F., KRUPAR, J. B. Magnetic and metallurgical properties of  $Sm(Co, Fe, Cu, Zr)_z$  alloys near  $z = 8.5+$ . *IEEE Trans. Magn.*, v. 19, n. 5, p. 2044-2046, sep. 1983.
- REMACOR METALLURGICAL ADDITIVES, *Company Brochure*. (Reactive Metals and Alloys Corp., p.o. box 366, Rt. 168, West Pittsburgh, PA 16160).
- REZENDE, S. M., *Magnetismo e Materiais Magnéticos no Brasil*. São Paulo: ESCOLA BRASILEIRA DE MAGNETISMO – USP, 1998, 8 p. (numeração irregular)
- ROBINSON, A. L. Powerfull new magnet material found. *Science*, v. 223, n. 4639, p. 920-922, 1984.
- RODRIGUES, D. et al. Fabricação de ímãs sinterizados de Nd-Fe-B em escala piloto. *Metalurgia & Materiais*, ABM, v. 48, n. 407, p. 423-426, jul. 1992.
- ROSENTAL, S., *Comunicação Pessoal*. 1999 (INB – Administração Central – Rio de Janeiro, RJ, Brasil).
- SAGAWA, M. et al. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe. *J. Appl. Phys.*, v. 55, n. 6, p. 2083-2087, mar. 1984a.
- SAGAWA, M. et al. Permanent magnet materials based on the rare earth-iron-boron tetragonal compounds (invited). *IEEE Trans. Magn.*, v. 20, n. 5, p. 1584-1589, sep. 1984b.
- SAGAWA, M. et al. High coercivity Nd-Fe-B sintered contained vanadium with new microstructure. *IEEE Trans. Magn.*, v. 26, n. 5, p. 1957-1960, sep. 1990.

SÁNCHEZ, J. L. et. al. Magnetic phases in as-cast and 600 °C annealed  $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)_5$  alloys ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ). *J. Alloys Compounds*, v. 243, n. 1-2, p. 120-125, oct. 1996.

SCHNEIDER, G., LANDGRAF, F. J. G., MISSEL, F. P. Novas fases ferromagnéticas no sistema Fe-Nd-B e o efeito do recozimento a 600°C. In: SEMINÁRIO SOBRE MATERIAIS MAGNÉTICOS, 2, 1989, São Paulo. *Anais...* São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, 1989, p. 71-89.

SCHNEIDER, G. et al. New stable phase in the Nd-Fe system. *Mat. Let.*, v. 8, n. 11-12, p. 472-476, nov. 1989a.

SCHNEIDER, G. et al. Additional ferromagnetic phases in Fe-Nd and Fe-Nd-B and the effect of a 600°C annealing. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, 10, 1989, Kyoto. *Proceedings...* Tokyo: The Society of non-traditional technology, 1989b, v. 1, p 63-72 apud Landgraf F. J. G. Transformações de fase no sistema neodímio-ferro-boro. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, USP, 1992, 243 p. Tese (Doutorado).

SCHNEIDER, G. et al. High magnetic coercivity due to a new phase in cast eutectic Fe-Nd alloys. *Mater. Lett.*, 7, n. 5-6, p. 215-217, nov. 1988.

SCHNEIDER, G. *Past, present, and future of rare earth metallurgy*. Amsterdam: Rare-Earth Information Center, 1988, p. 23-32: 1787-1987 Two hundred years of rare earths.

SCHNEIDER, G., VERKAD, M. E. *Selected Cerium Phase Diagrams*. Rare Earth Inf. Center, Energy and Minerals Resources Res. Inst., Iowa, 1974 apud KUBASCHEWSKI, O. *Iron-Binary Phase Diagrams*. Düsseldorf: Springer-Verlag, 1982. p. 97-99.

SCHNEIDER, G. et al. Phase relations in the system Fe-Nd-B. *Z. Metallk.*, v. 77, n. 11, p. 755-761, nov. 1986.

- SCHNEIDER, G. et al. The phase diagram of Fe-Nd-B and the optimization of the microstructure of sintered magnets. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM. ON MAGNETIC ANISOTROPY AND COERCIVITY IN RARE-EARTH TRANSITION METAL ALLOYS, 5, 1987, Bad Soden. *Proceedings...* Bad Honnef: DFG e.v. , 1987, p. 347-362 apud Landgraf F. J. G. *Transformações de fase no sistema neodímio-ferro-boro*. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, USP, 1992, 243 p. Tese (Doutorado).
- SCHREY, P. TEM studies of sintered Fe-Nd-B magnets. *IEEE Trans. Magn.* , v. 22, n. 5, p. 913-914, sep. 1986.
- SCHULTZ, L. et. al. High coercivities in Sm-Fe-TM magnets. *IEEE Trans. Magn.* , v. 26, n. 5, p. 1373-1375, sep. 1990.
- SCOTT, D. W. et al. Microstructural control of NdFeB cast ingots for achieving 50 MGOe sintered magnets. *Appl. Phys.*, v. 79, n. 8, p. 4830-4832, apr. 1996.
- SINNEMA, S. et. al. Magnetic properties of ternary rare-earth compounds of the type  $R_2 Fe_{14}B$ . *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 44, n. 3., p. 333-341, 1989.
- STADELMAIER, H. H., SCHNEIDER, G., HENIG, E.-Th. Phase equilibria in Fe-Nd-B and related systems. *A.S.M. International*, p. 1-5, 1987 (pre-print).
- STADELMAIER, H. H., SCHNEIDER, G., ELLNER, M. A CaCu-Type Iron-Neodymium Phase Stabilized by Rapid Solidification. *J. Less-Common Met.*, 115, p. L11-L14, 1986.
- STADELMAIER, H. H., HENIG, E.-Th, PETZOW, G. A Chronic of the development of iron based rare earth high-performance magnets. *Z. Metallk.*, v. 82, n.,3, p. 163-168, mar. 1991.
- STADELMAIER, H. H. et al. The metallurgy of the iron-neodymium-boron permanent magnet system. *Mat. Lett.*, v. 2, n. 5a, p. 411-415, 1984.

- STADELMAIR, H. H., LIU, N. C. Effect of mechanical comminution on the intrinsic-coercivity of Fe-Nd-B sintered magnets. *Mater. Lett.*, v. 4, n. 5-7, p. 304-306, jul. 1986.
- STILLER, C., ROTH, S., BINEER, A. Hydrogen decrepitation of sintered NdFeB magnets. *IEEE Trans. Magn.*, v. 30, n. 2, p. 672-674, mar. 1994.
- STONER, E. C., WOHLFARTH, E. P. A Mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys (reprinted from Philosophical Transaction Royal Society-London, vol. 240, n. 826, p. 599-642, 1948). *IEEE Trans. Magn.*, v. 27, n. 4, p. 3475-3518, jul. 1991.
- STRNAT, K. J et al. Evidence for domain wall pinning by a magnetic grain-boundary phase in sintered Nd-Fe-B based permanent magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 63, n. 8, p. 3321-3323, apr. 1988.
- SUN, G. F. et al. The synthesis of Nd-Fe-Co-B by reduction-diffusion and its magnetic-properties. *J. Appl. Phys.*, v. 64, n. 10, p. 5519-5521, nov. 1988.
- SUN, X. K. et. al. Structure and magnetic properties of  $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}_{1-y}\text{C}_y$  alloys. *IEEE Trans. Magn.*, v. 25, n. 5, p. 3298-3299, sep. 1989.
- TAKESHITA, T., NAKAYAMA, K. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, 10, 1989, Kyoto. *Proceedings...* Tokyo: The Society of non-traditional technology, 1989, p 551-557 apud BURZO, E. Permanent magnets based on R-Fe-B and R-Fe-C alloys. *Rep. Prog. Phys.*, v. 61, p. 1099-1266, 1998.
- TAKIISHI, H. et. al. Magnetic properties of Nd-Dy-Fe-B-Nb sintered magnets produced using the hydrogen decrepitation process. *Mater. Sci. Forum*, v. 302-303, p. 309-313, 1999.
- TANAKA, K. et. al. Hydrogen absorbing and desorbing properties of Nd-Fe-B and Nd-Co-B amorphous alloys. *J. Alloys Compounds*, v. 253-254, p. 101-105, may 1997.

- TAO, Y. F., HADJIPANAYIS, G. C. Magnetic and structural studies in rapidly quenched iron-rare-earth-metalloid alloys. *J. Appl. Phys.*, v. 57, n. 1, p. 4103-4105, 1985.
- TAYLOR, R. C. et al. Magnetic properties of amorphous neodymium-transition metal films. *J. Appl. Phys.*, v. 49, n. 5, p. 2885-2893, 1978.
- TEJADA, J. et al. The effect of hydrogen on the magnetic properties of the Nd-Fe-B-H compound. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 195, n. 2, p. 476-482, may 1999.
- TENAUD, P. VIAL, F., SAGAWA, M. Improved corrosion and temperature behaviour of modified Nd-Fe-B magnets. *IEEE Trans. Magn.*, v. 26, n. 5, p. 1930-1932, sep. 1990.
- TEREKHOVA, V. F., MASLOVA, E. V., SATIVISKY, Y. M. Iron-neodymium equilibrium diagram. *Russ. Metall.*, v. 6, p. 50-52, 1965.
- TOKUHARA, K., HIROSAWA, S. Corrosion-resistance of Nd-Fe-B sintered magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 69, n. 8, p. 5521-5523, aug. 1989.
- TOKUNAGA, M., et al. Microstructure of R-Fe-B, sintered magnet. *IEEE Trans. Magn.*, v. 22, n. 5, p. 904-909, sep. 1986.
- TOKUNAGA, M. et al. 1989a *J. Magn. Magn. Mater.* **80** 80-7 apud BURZO, E. Permanent magnets based on R-Fe-B and R-Fe-C alloys. *Rep. Prog. Phys.*, v. 61, p. 1099-1266, 1998.
- TOURRE, J. M. Rare earth 1996 recent evolution of the application market. In: INTERNATIONAL WORKSHOP RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, 14, São Paulo, 1996. *Proceedings...* Singapore: World Scientific Publishing, 1996, vol.1, p. 223-235.
- TSAI, D. S. et al. The phase-diagrams of the pseudobinary Nd-(Fe<sub>14</sub>B) and the Fe-Nd-B ternary-system. *IEEE Trans. Magn.*, v. 23, n. 5, p. 3607-3609, Part 2, sep. 1987.

- VERDIER, M. et al. Hydrogen absorption behaviors of some Nd-Fe-B types alloys. *IEEE Trans. Magn.*, v. 30, n. 2, p. 660–662, mar. 1994.
- VILLAS-BOAS, V. *Ímãs de Alta Performance*. São Paulo: Escola Brasileira de Magnetismo – USP, 1998, 11 p.
- WALKIEWICZ, J. W., MORRICE, E., WONG, M. M. Comparison of magnetic properties of natural mischmetal and synthetic mischmetal alloyed with cobalt, copper and magnesium. *IEEE Trans. Magn.*, v. 19, n. 5, p. 2053-2055, sep. 1983.
- WANG, X. Z et. al. Hydrogen absorption and desorption in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> and Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>. *J. Mater. Sci.*, v. 23, n. 1, p. 329-331, jan. 1988.
- WECKER, J. et al. Microstructure and magnetic-properties of mechanically alloyed anisotropic Nd-Fe-B. *J. Appl. Phys.*, v. 76, n. 10, p. 6238–6240, nov. 1994.
- WEEKS, M., LEICESTER, H. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v. 3, p. 243, 1956 apud HEDRICK, J. B. Rare earth metal prices in the usa ca. 1960 to 1994. *J. Alloys Compounds*, v. 250, n. 1-2, p. 471-481, mar. 1997.
- WEITZER, F., HIEBL, K., ROGL, P. Rare earth iron based magnet materials with the Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> – type structure. *IEEE Trans. Magn.*, v. 26, n. 5, p. 2661-2663, sep. 1990.
- WILLMAN, C. J., NARASIMHAN, S. V. L. Pr and Nd substituted '2:17' magnets for elevated temperature application. *IEEE Trans. Magn.*, v. 21, n. 5, p. 1976-1978, sep. 1985.
- WITHEY, P. A. et al. Aging effects in Nd(Dy)Fe(Nb)B alloys and magnets. *J. Magn. Mater.*, v. 80, n. 1, p. 67–70, aug. 1989.

- YAMAMOTO, H. et al. Magnetic properties of high quality melt-spun didymium-iron-cobalt-boron ribbons and their bonded magnets. *IEEE Trans Mag.*, v. 26, n. 5, p. 2595-2597, sep. 1990.
- YAMASAKI, J. et al. Mischmetal -Fe-B melt-spun magnets with 8 mgoe energy product. *IEEE Trans. Magn.*, v. 22, n. 5, p. 763-765, sep. 1986.
- YANG, Y. C. et al. Intrinsic magnetic-properties of  $R_{15} B_7 Fe_{78}$  compounds. *J. Appl. Phys.*, v. 57, n. 1, p. 4115-4117, apr. 1985.
- YANG, Y. C. et al. Magnetic properties of substituted  $R_2(Fe, Al, Co)_{14}B$  compounds. *IEEE Trans. Magn.*, v. 22, n. 5, p. 757-759, sep. 1986.
- YARTYS, V. A. et al. Use of hydrogen vibration milling in the processing of NdFeB permanent magnets. In: In: INTERNATIONAL WORKSHOP RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, 14, São Paulo, 1996. *Proceedings...* Singapore: World Scientific Publishing, 1996, vol.1, p. 521-527.
- YUTAKA, M. Current status of neodimium-iron-boron magnets. *IEEE Trans. Appl. Supercon.* v. 10, n. 1, p. 883-886, mar. 2000.
- ZABALA, R. J. et al. *General Electric CRD Preprint* 86 CRD 119pp 1-9, 1986 apud BURZO, E. Permanent magnets based on R-Fe-B and R-Fe-C alloys. *Rep. Prog. Phys.*, v. 61, p. 1099-1266, 1998.
- ZENG, Q. et al. A comparative study of mechanically alloying and mechanical milling of  $Nd_3Fe_{88}B_4$ . *JMEPEG*, v. 8, n. 3, p. 305-308, jun. 1999.
- ZHANG, X. J., McGUINNESS, P. J., HARRIS, I. R. The production of high coercivity cast magnets using the HDD process. *J. Appl. Phys.*, v. 69, n. 8, p. 5838-5840, apr. 1991.

ZHANG, N., LUO, Y. Phase Diagram Of Nd-Fe-B Ternary System: Isothermal Section at Room Temperature. *Acta Met. Sin.* , 25, B104-108, 1989 (em chinês) apud HALLEMANS, B, WOLLANTS, P. , ROOS, P. R. Thermodynamic Assessment of the Fe-Nd-B Phase Diagram. *Journal of Phase Equilibria*, 16 (2), p. 37-149, 1995.

ZHANG, N., LUO, Y. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MAGNETIC ANISOTROPY AND COERCIVITY IN RARE-EARTH TRANSITION METAL ALLOYS, 5, 1987, Bad Soden. *Proceedings...* apud BURZO, E. Permanent magnets based on R-Fe-B and R-Fe-C alloys. *Rep. Prog. Phys.*, v. 61, p. 1099-1266, 1998.

ZHONG, X. P. et. al. Magnetic and crystallographic characteristics of rare-earth ternary carbides derived from  $R_2Fe_{17}$  compounds. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 86, n. 2-3, p. 333-340, may 1990.

ZHOU, G. F. et al. Effect of heat-treatment on the microstructure and magnetic-properties of niobium-containing (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B-sintered permanent-magnets. *J. Less-Common Met.* v. 158, n. 1, p. 41-49, feb. 1990.

## Apêndice A

### Propriedades Magnéticas dos Materiais

#### - Momento magnético (m)

Se considerarmos um ímã na forma de um cilindro, com cargas  $q$  localizadas próximas às extremidades dele e separadas por uma distância  $l$ , então o conjugado atua sobre o ímã tendendo a torná-lo paralelo ao campo magnético aplicado sobre o cilindro. Dessa forma, o momento magnético é dado por :  $m = q.l$  (Novak, 1999).

#### - Intensidade de magnetização (M)

Equivale à soma de todos os momentos magnéticos elementares, por unidade de volume em um sólido, quando ele é colocado sob a influência de um campo magnético externo:

$$M = \Sigma m/v$$

#### - Campo magnético (H) e indução magnética (B)

O campo magnético  $H$  é também conhecido como campo solenoidal, por ser o produzido por solenóides em laboratório. Para um solenóide muito longo, em seu centro  $H = \mu_0 n.I$ , onde  $n$  é a densidade linear de espiras e  $I$  a corrente que passa por elas. Esse campo é dado em termos de A/m no S.I. e no sistema C.G.S. por Oersted ( $Oe = 80 \text{ A/m}$ ). Quando  $H$  é gerado em um meio por uma corrente, a resposta do meio é a indução magnética  $B$ , que é representada pelas linhas de força de indução. A indução magnética também é

conhecida por densidade de fluxo, por ser quantificado pelo número de linhas por unidade de área. Todos os meios respondem a aplicação de um campo  $H$  com essa indução, e a relação entre esses dois campos é chamado de permeabilidade magnética do meio ( $\mu$ ). No vácuo,  $B = \mu_0 \cdot H$  e nos materiais,  $B = \mu_0(H + M)$ . A indução magnética tem como unidade de medida o Tesla no S.I. (Weber/m<sup>2</sup>), que equivale a 10<sup>4</sup> Gauss no sistema C.G.S. (Novak, 1999).

### - **Máximo produto energético $(BH)_{\max}$**

É a maior energia que um ímã pode armazenar por unidade de volume. Esse valor é tomado do produto entre os campos  $B$  e  $H$  no segundo quadrante da curva de histerese de um determinado material.

### - **Permeabilidade magnética ( $\mu$ )**

É a razão entre a indução magnética  $B$  e a intensidade de campo magnético  $H$ :  $\mu = B/H$ . A permeabilidade magnética dos materiais ferromagnéticos diminui com o aumento da temperatura, sendo que a temperatura para a qual o valor  $\mu/\mu_0 = 1$ , é chamada de temperatura de Curie ( $T_c$ ), onde  $\mu_0$  é a permeabilidade no vácuo (Jakubovics, 1987).

### - **Magnetização de saturação ( $M_s$ )**

Teoricamente, se um material tem  $n$  momentos magnéticos elementares por unidade de volume, então o momento magnético por unidade de volume do material, quando todos os momentos se alinharem paralelamente ao campo aplicado, é chamado de saturação magnética do material. Na prática, para valores muito grandes de  $H$ , a magnetização  $M$  torna-se constante a partir de um determinado valor, ao qual dá-se o nome de magnetização de saturação.

### - **Coercividade ou força coerciva ( $H_c$ )**

Corresponde à resistência do ímã à desmagnetização.

## **- Indução residual remanente e remanência ( $B_r$ )**

Quando o campo  $H$  é reduzido a zero, após a magnetização de um material até algum nível arbitrário, a indução magnética registrada é chamada de indução remanente e a magnetização de magnetização remanente  $M_r$ , sendo que  $B_r = \mu_0 M_r$ . Quando o material é submetido a magnetização de saturação, a esse campo residual induzido dá-se o nome de remanência. Assim, a remanência é o limite máximo para todas as induções remanentes ou magnetizações (Jakubovics, 1987).

## **- Histerese ou irreversibilidade**

Após a saturação de um material ferromagnético, um decréscimo de  $H$  não acarreta uma redução de  $M$  para zero. Essa falta de retorno pelo caminho original é conhecida como histerese. Uma curva de histerese é mostrada na figura a.

## **- Susceptibilidade magnética ( $\chi$ )**

As propriedades magnéticas de um material são caracterizadas não apenas pela magnitude e sinal de magnetização  $M$ , como também pelo modo como  $M$  varia com  $H$ . A razão entre estas duas grandezas é chamada de susceptibilidade magnética:  $\chi = M/H$ . Essa grandeza caracteriza um material magnético segundo sua resposta a um campo magnético aplicado, que pode ser estática (D/C) ou dinâmica (A/C) (Novak, 1999).

## **- Temperatura de Curie**

É a temperatura de transição acima da qual um material magnético perde suas propriedades magnéticas. Os materiais ferromagnéticos e paramagnéticos distinguem-se um do outro pelo valor da susceptibilidade magnética, sendo este valor várias ordens de grandeza superior para os materiais ferromagnéticos. Fisicamente, estes fenômenos distinguem-se pelo grau de alinhamento dos momentos magnéticos, muito mais intensos no caso dos ferromagnéticos.

Quando o material é aquecido, a agitação térmica tende a provocar um desalinhamen-  
to dos momentos magnéticos e a transformação deste de ferromagnético para paramagnéti-  
co. A temperatura de transformação recebe o nome de temperatura de Curie, e nessa tem-  
peratura a susceptibilidade magnética muda bruscamente de valor (Jakubovics, 1987).

### **- Curvas de magnetização e ciclo de histerese**

A figura a mostra as curvas de magnetização em termos de  $M$  e  $H$ . Percebe-se que  $M$   
torna-se constante depois de atingida a saturação, e  $B$  continua a crescer com  $H$ , pois  $H$  faz  
parte de  $B$ , como mostrado na definição de indução magnética. A curva  $O-B$ , do estado  
desmagnetizado até a saturação, é chamada de curva de indução normal.

Se  $H$  é reduzido a zero, após a saturação magnética do material ter sido alcançada na  
direção positiva (ponto  $B$ ), a indução decrescerá de  $B$  para  $C$  (remanência =  $B_r$ ). Se o cam-  
po aplicado é invertido, a indução continuará decrescendo até zero. O valor do campo  
magnético, que anula a magnetização residual recebe o nome de coercividade (Ponto  $D =$   
 $H_c$ ). Se o campo magnético for aumentado mais ainda, a saturação na direção negativa pas-  
sará a ser igual a  $-M_s$ . Aplicando-se novamente o campo magnético na direção positiva de  
magnetização, o “caminho” de magnetização do material segue a curva  $EFGB$ , fechando o  
ciclo, chamado ciclo de histerese (Jakubovics, 1987).

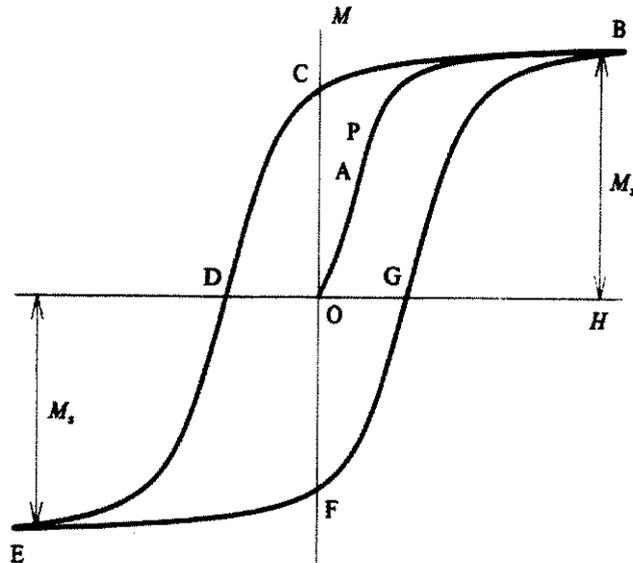


Figura a: Representação esquemática de uma curva de magnetização.

**- Diâmetro crítico ( $d_c$ ), campo de anisotropia ( $H_a$ ) e constante de anisotropia ( $K$ )**

Nos anos 40, Kittel e outros (Llamazares, 1999) introduziram o conceito de partícula de monodomínio. Isto é entendido como um monocristal de pequenas dimensões, para o qual, no lugar de se formar uma estrutura de domínios, é energeticamente favorável a formação de um único domínio. Kittel considerou as diferentes contribuições à energia magnética do cristal uniaxial e calculou para uma partícula esférica o diâmetro,  $d_c$ , a partir do qual forma-se o estado de monodomínio:  $d_c = 72 / M_s (K \cdot A / \mu_0)^{1/2}$ , onde  $K$  e  $A$  são as constantes de anisotropia e intercâmbio, respectivamente.

Por outro lado, Stoner e Wohlfarth (1948), consideraram o cálculo das curvas de magnetização para uma partícula elipsoidal de monodomínio com anisotropia uniaxial. Nas curvas de magnetização resultantes, observou-se que essa partícula satura a partir de certo valor de campo  $H$ , que é chamado de campo de anisotropia  $H_a$ . Quando ele é aplicado paralelamente a  $M_s$ , a partícula inverte sua magnetização bruscamente para  $H = H_a = 2K_1 / \mu_0 M_s$ , onde  $K_1$  é a constante de anisotropia de segunda ordem, ou seja,  $H_c = H_a$ .

Partindo dessas considerações, para se ter um material de alta coercividade, deve-se partir de um composto cristalino de alto campo de anisotropia e submetê-lo a um processo de pulverização, a fim de que seja obtido um policristal de partículas muito finas. Como referência para o tamanho de grão, tem-se o valor de  $d_c$ . Nota-se que  $d_c$  é uma ordem de grandeza menor do que pode ser atingido mediante o processo convencional de metalurgia do pó, empregado para a fabricação de materiais magnéticos, assim como em outros métodos (exceto para o  $\text{SmCo}_5$ ), mas mesmo assim esses materiais desenvolvem altos valores de  $H_c$  em torno de um certo tamanho médio de partículas, próximo a  $d_c$  (Llamazares, 1999).

Tabela A: Lista de propriedades magnéticas, unidades e fatores de conversão do sistema C.G.S. para o S.I. (Llamazares, 1999).

<i>Propriedade</i>	<i>Símbolo</i>	<i>C.G.S</i>	<i>S.I.</i>	<i>Equivalência</i>
Indução magnética	B	G	T = Weber/m <sup>2</sup>	G = 10 <sup>-4</sup> T
Campo magnético	H	Oe	A/m	Oe = 10 <sup>3</sup> /4π A/m
Máximo produto energético	(BH)max	GOe	J/m <sup>3</sup>	GOe = 1/40π J/m <sup>3</sup>
Intensidade de magnetização	M	emu/g	Tm <sup>3</sup> /kg	emu/g = 4π.10 <sup>7</sup> Tm <sup>3</sup> /kg
Momento magnético	m	erg/G = emu	J/T = Am <sup>2</sup>	erg/G = 10 <sup>-3</sup> J/T
Coercividade do material	H <sub>c</sub>	Oe	A/m	Oe = 10 <sup>3</sup> /4π A/m
Magnetização de saturação	M <sub>s</sub>	emu/g	Tm <sup>3</sup> /kg	emu/g = 4π.10 <sup>7</sup> Tm <sup>3</sup> /kg
Permeabilidade magnética*	μ <sub>0</sub>	1 (adm)	Tm/A	μ <sub>0</sub> = 4π.10 <sup>-7</sup> Tm/A
Diâmetro crítico	d <sub>c</sub>	cm	m	cm = 10 <sup>-2</sup> m
Campo de anisotropia	H <sub>a</sub>	Oe	A/m	Oe = 10 <sup>3</sup> /4π A/m
Constante de anisotropia	K	GOe	J/m <sup>3</sup>	GOe = 1/40π J/m <sup>3</sup>

\* no vácuo

