

Fabiana Lodi Marzano

**INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS DO PROCESSAMENTO NAS
PROPRIEDADES DA LIGA Nd₂Fe₁₄B OBTIDA POR
REDUÇÃO-DIFUSÃO**

Trabalho de Formatura Apresentado à
Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo

São Paulo

2002

Fabiana Lodi Marzano

**INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS DO PROCESSAMENTO NAS
PROPRIEDADES DA LIGA Nd₂Fe₁₄B OBTIDA POR
REDUÇÃO-DIFUSÃO**

Trabalho de Formatura Apresentado à
Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Marcelo Breda Mourão

São Paulo

2002

SUMÁRIO

1.	Introdução.....	11
1.1.	Considerações Gerais	11
1.2.	Objetivos	13
2.	Revisão Bibliográfica	14
2.1.	A história dos imãs permanentes ^[15]	14
2.2.	A evolução dos tipos de Magnetismo	15
2.3.	Imãs de NdFeB.....	21
2.3.1.	Formação das ligas ^[2]	21
2.3.2.	Propriedades das fases ^[14]	25
2.4.	Processo de redução-difusão ^[16]	27
2.4.1	A Redução ^[16]	28
2.4.2	A Difusão	30
2.5.	A Redução-Difusão para NdFeB	33
2.5.1	A Redução ^[10]	35
2.5.2	A Difusão ^[10]	36
2.6.	O Processo HDDR ^[2]	38
2.7.	A indústria das terras-raras no Brasil ^[13]	43
3.	Materiais e Métodos.....	45
3.1.	Matérias-primas.....	45
3.2.	Procedimento experimental.....	47
3.2.1	Análises realizadas	54
4.	Resultados e Discussões.....	60
4.1.	Fases Presentes.....	60
4.2.	Curvas de Histerese.....	70
4.3.	Curvas obtidas do TMA	95
4.4.	Difratogramas e suas análises	146
4.5.	Análises Químicas.....	156
5.	Conclusões.....	161
6.	Referências Bibliográficas	163

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.2-1 - Ciclo de histerese de um material ferromagnético ^[1]	18
Figura 2.2-2 - Interações spin – orbital – rede cristalina ^[2]	20
Figura 2.3-1 - Projeção Liquidus do sistema NdFeB ^[1]	22
Figura 2.5-1 – Diagrama binário da liga Nd-Ca ^[1]	36
Figura 2.5-2 – Diagrama Binário Nd-Fe ^[10]	38
Figura 2.6-1– Processo HDDR. Amostra A: grãos finos de Nd ₂ Fe ₁₄ B com alta coercividade, amostra B: mistura de Nd _{2,6} , Fe, Fe ₂ B e Nd ₂ Fe ₁₄ B ^[2]	40
Figura 2.6-2 – Representações esquemáticas das modificações microestruturais da liga Nd ₂ Fe ₁₄ B ao longo do processo HDDR ^[2]	41
Figura 3.2-1 - Disposição das matérias-primas dentro do cadinho	48
Figura 3.2-2 - Desenho que mostra as dimensões dos cadinhos utilizados nos ensaios de redução-difusão	49
Figura 3.2-3 - Esquema do forno utilizado no processo de redução-difusão ^[11]	50
Figura 3.2-4 - Fotografia do forno resistivo de atmosfera controlada – FR-01 ^[11]	51
Figura 3.2-5 – Método como a crepitação, lavagem, lixiviação são feitos	53
Figura 3.2-6 – Analisador de Transições Magnéticas (TMA)	55
Figura 3.2-7 – Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV)	56
Figura 4.1-1 – Microestrutura do flake	60
Figura 4.1-2 - Microestrutura obtida para a amostra NR 60A com aumento de 1000x...61	61
Figura 4.1-3 - Microestrutura obtida para a amostra NR 60B com aumento de 1000x...62	62
Figura 4.1-4 - Microestrutura obtida para a amostra NR 61A com aumento de 1000x...63	63
Figura 4.1-5 - Microestrutura obtida para a amostra NR 61B com aumento de 1000x...64	64
Figura 4.1-6 - Microestrutura obtida para a amostra NR 63A com aumento de 1000x...65	65
Figura 4.1-7 - Microestrutura obtida para a amostra NR 63B com aumento de 1000x...66	66
Figura 4.1-8 - Microestrutura obtida para a amostra NR 64A com aumento de 1000x...67	67
Figura 4.1-9 - Microestrutura obtida para a amostra NR 64B com aumento de 1000x...68	68
Figura 4.2-1 – Curva de histerese para o pó de flake.....	70
Figura 4.2-2 – Curva de histerese das amostras NR 60A e NR 60B	71
Figura 4.2-3 - Curva de histerese das amostras NR 61A e NR 61B	72
Figura 4.2-4 - Curva de histerese das amostras NR 63A e NR 63B	73
Figura 4.2-5 - Curva de histerese das amostras NR 64A e NR 64B	74
Figura 4.2-6 - Curva de histerese das amostras NR 60A e NR 61A	75
Figura 4.2-7 - Curva de histerese das amostras NR 60B e NR 61B	76
Figura 4.2-8 - Curva de histerese das amostras NR 63A e NR 64A.....	77
Figura 4.2-9 - Curva de histerese das amostras NR 63B e NR 64B	78
Figura 4.2-10 - Curva de histerese das amostras NR 60A e NR 61B	79
Figura 4.2-11 - Curva de histerese das amostras NR 61A e NR 60B	80
Figura 4.2-12 - Curva de histerese das amostras NR 63A e NR 64B	81
Figura 4.2-13 - Curva de histerese das amostras NR 64A e NR 63B	82
Figura 4.2-14 - Curva de histerese das amostras NR 60A e NR 63A	83
Figura 4.2-15 - Curva de histerese das amostras NR 60B e NR 63B	84

Figura 4.2-16 - Curva de histerese das amostras NR 61A e NR 64A	85
Figura 4.2-17 - Curva de histerese das amostras NR 61B e NR 64B	86
Figura 4.2-18 - Curva de histerese das amostras NR 60A e NR 63B	87
Figura 4.2-19 - Curva de histerese das amostras NR 60B e NR 63A	88
Figura 4.2-20 - Curva de histerese das amostras NR 61A e NR 64B	89
Figura 4.2-21 - Curva de histerese das amostras NR 61B e NR 64A	90
Figura 4.2-22 - Curva de histerese das amostras NR 60A e NR 64A	91
Figura 4.2-23 - Curva de histerese das amostras NR 60B e NR 64B	92
Figura 4.2-24 - Curva de histerese das amostras NR 61A e NR 63A	93
Figura 4.2-25 - Curva de histerese das amostras NR 61B e NR 63B	94
Figura 4.3-1 – Curvas de aquecimento e resfriamento do pó de NdFeB após R-D ^[13]	96
Figura 4.3-2 – Curvas termomagnéticas das matérias-primas Nd e FeB usadas no processo R-D para imãs de NdFeB ^[13]	96
Figura 4.3-3 – Curvas de aquecimento e resfriamento do flake no ensaio do TMA ^[13]	97
Figura 4.3-4 – Curvas de aquecimento para amostras NR 60A e NR 60B	98
Figura 4.3-5 – Curvas de resfriamento para amostras NR 60A e NR 60B	99
Figura 4.3-6 – Curva de aquecimento para amostras NR 61A e NR 61B	100
Figura 4.3-7 – Curva de resfriamento para amostras NR 61A e NR 61B	101
Figura 4.3-8 - Curva de aquecimento para amostras NR 63A e NR 63B	102
Figura 4.3-9 - Curva de resfriamento para amostras NR 63A e NR 63B	103
Figura 4.3-10 - Curva de aquecimento para amostras NR 64A e NR 64B	104
Figura 4.3-11 - Curva de resfriamento para amostras NR 64A e NR 64B	105
Figura 4.3-12 – Curvas de aquecimento das amostras NR 60A e NR 61A	106
Figura 4.3-13 - Curvas de resfriamento das amostras NR 60A e NR 61A	107
Figura 4.3-14 - Curvas de aquecimento das amostras NR 60B e NR 61B	108
Figura 4.3-15 - Curvas de resfriamento das amostras NR 60B e NR 61B	109
Figura 4.3-16 - Curvas de aquecimento das amostras NR 63A e NR 64A	110
Figura 4.3-17 - Curvas de resfriamento das amostras NR 63A e NR 64A	111
Figura 4.3-18 - Curvas de aquecimento das amostras NR 63B e NR 64B	112
Figura 4.3-19 - Curvas de resfriamento das amostras NR 63B e NR 64B	113
Figura 4.3-20 - Curvas de aquecimento das amostras NR 60A e NR 61B	114
Figura 4.3-21 - Curvas de resfriamento das amostras NR 60A e NR 61B	115
Figura 4.3-22 - Curvas de aquecimento das amostras NR 61A e NR 60B	116
Figura 4.3-23 - Curvas de resfriamento das amostras NR 61A e NR 60B	117
Figura 4.3-24 - Curvas de aquecimento das amostras NR 63A e NR 64B	118
Figura 4.3-25 - Curvas de resfriamento das amostras NR 63A e NR 64B	119
Figura 4.3-26 - Curvas de aquecimento das amostras NR 64A e NR 63B	120
Figura 4.3-27 - Curvas de resfriamento das amostras NR 64A e NR 63B	121
Figura 4.3-28 - Curvas de aquecimento das amostras NR 60A e NR 63A	122
Figura 4.3-29 - Curvas de resfriamento das amostras NR 60A e NR 63A	123
Figura 4.3-30 - Curvas de aquecimento das amostras NR 60B e NR 63B	124
Figura 4.3-31 - Curvas de resfriamento das amostras NR 60B e NR 63B	125
Figura 4.3-32 - Curvas de aquecimento das amostras NR 61A e NR 64A	126
Figura 4.3-33 - Curvas de resfriamento das amostras NR 61A e NR 64A	127
Figura 4.3-34 - Curvas de aquecimento das amostras NR 61B e NR 64B	128

Figura 4.3-35 - Curvas de resfriamento das amostras NR 61B e NR 64B.....	129
Figura 4.3-36 - Curvas de aquecimento das amostras NR 60A e NR 63B	130
Figura 4.3-37 - Curvas de resfriamento das amostras NR 60A e NR 63B	131
Figura 4.3-38 - Curvas de aquecimento das amostras NR 60B e NR 63A	132
Figura 4.3-39 - Curvas de resfriamento das amostras NR 60B e NR 63A	133
Figura 4.3-40 - Curvas de aquecimento das amostras NR 61A e NR 64B	134
Figura 4.3-41 - Curvas de resfriamento das amostras NR 61A e NR 64B	135
Figura 4.3-42 - Curvas de aquecimento das amostras NR 61B e NR 64A	136
Figura 4.3-43 - Curvas de resfriamento das amostras NR 61B e NR 64A	137
Figura 4.3-44 - Curvas de aquecimento das amostras NR 60A e NR 64A.....	138
Figura 4.3-45 - Curvas de resfriamento das amostras NR 60A e NR 64A	139
Figura 4.3-46 - Curvas de aquecimento das amostras NR 60B e NR 64B	140
Figura 4.3-47 - Curvas de resfriamento das amostras NR 60B e NR 64B.....	141
Figura 4.3-48 - Curvas de aquecimento das amostras NR 61A e NR 63A.....	142
Figura 4.3-49 - Curvas de resfriamento das amostras NR 61A e NR 63A	143
Figura 4.3-50 - Curvas de aquecimento das amostras NR 61B e NR 63B	144
Figura 4.3-51 - Curvas de resfriamento das amostras NR 61B e NR 63B.....	145
Figura 4.4-1 – Difratograma do pó de Fe.....	146
Figura 4.4-2 – Difratograma do flake com picos identificados	147
Figura 4.4-3 - Difratograma obtido e analisado para a amostra NR 60A	148
Figura 4.4-4 – Difratograma obtido e analisado para a amostra NR 60B.....	149
Figura 4.4-5 - Difratograma obtido e analisado para a amostra NR 61A	150
Figura 4.4-6 - Difratograma obtido e analisado para a amostra NR 61B	151
Figura 4.4-7 - Difratograma obtido e analisado para a amostra NR 63A	152
Figura 4.4-8 - Difratograma obtido e analisado para a amostra NR 63B	153
Figura 4.4-9 - Difratograma obtido e analisado para a amostra NR 64A	154
Figura 4.4-10 - Difratograma obtido e analisado para a amostra NR 64B	155

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1-1 - Composição Química do óxido de neodímio	45
Tabela 3.1-2 - Composição Química do pó de ferro.....	46
Tabela 3.1-3 – Composição Química do pó de FeB	46
Tabela 3.1-4 - Composição química do argônio utilizado (ppm)	47
Tabela 3.2-1 - Ensaios realizados variando tempo, temperatura e granulometria	51
Tabela 4.1-1 – Análise Quantitativa do Fe das amostras.....	69
Tabela 4.2-1 – Momentos máximos obtidos para cada amostra	95
Tabela 4.5-1 – Análises químicas, rendimentos em massa final e em massa de Nd dos ensaios	157
Tabela 4.5-2 – Perda em massa de Ca nas soluções de lavagem e crepitação	158
Tabela 4.5-3 - Perda em massa de Ca nas soluções de lixiviação	159
Tabela 4.5-4 – Quantidade de Nd perdida ao longo da lixiviação	159

LISTA DE SÍMBOLOS

T: temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

t: tempo

M: intensidade de magnetização

m: momento magnético

v: volume

σ : magnetização específica

ρ : densidade do material

H: campo magnético

χ : susceptibilidade magnética

M_s : momento onde ocorre a saturação magnética

D: coeficiente de difusão

∇C : gradiente de concentração

J: fluxo de átomos através de uma área de seção constante

η : fase NdFe_4B_4

Φ : fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

2:14:1 : fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

15:77:8 : fase $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$

2:23:3 : fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$

a: Parâmetro de rede (ângstrons)

c: Parâmetro de rede (ângstrons)

HDDR: sigla para o processo de hidrogenação, desproporcionamento, desabsorção e recombinação

MAV: Magnetômetro de Amostra Vibrante

TMA: Análise de Transições Termo-Magnética

ppm: parte por milhão

DRX: Difração de Raio-X

AGRADECIMENTOS

Ao orientador Marcelo Breda Mourão, pela orientação desse trabalho.

A Flávio Beneduce Neto, pelas discussões e diretrizes seguras que possibilitaram a execução deste texto.

Ao João Carlos Onelli pelo auxílio nas interpretações dos resultados.

A Suzilene Janasi pelo auxílio na utilização do Microscópio Eletrônico de Varredura, do Magnetômetro de Amostra Vibrante e do Analisador de Transições Magnéticas.

Ao meu irmão Eduardo Lodi Marzano por ter me auxiliado na elaboração do texto.

Não poderei ainda deixar de agradecer ao mestrandinho Ailton Nascimento da Silva pelo auxílio nas instruções de utilização do forno onde os ensaios foram realizados, e aos meus colegas do IPT pelas exaustivas etapas que envolveram este trabalho.

RESUMO

Em busca de melhores propriedades magnéticas acompanhando crescentes evoluções tecnológicas, imãs baseados em intermetálicos de terras-raras vem sendo bastante pesquisados nas últimas décadas. É nesse quadro que se encaixa também um intenso estudo em busca de novos métodos de produção desses tipos de imã.

O mercado mundial de imãs de NdFeB vem crescendo muito. Atualmente a China domina esse mercado por apresentar maiores reservas de minérios de terras-raras e por ter realizado uma política agressiva na direção de desenvolvimento desse tipo de material. O Brasil tem reservas importantes de terras-raras o que o coloca em condições de poder vir a ser um forte concorrente nesse mercado.

Dentro dessa classe de imãs uma das ligas de maior interesse é a $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, a qual é produzida, hoje em dia, pelo processo conhecido por “Melt-Spinning” ou ainda “Magnaquench”.

Na tentativa de obtenção dessa liga por outros processos, a redução-difusão passou a ser estudada. No entanto para se obter as propriedades dessa liga, vários ajustes no processo deverão ser feitos, dentre eles o tempo, a temperatura, a granulometria ideal dos agentes precursores do processo, sendo esse o enfoque do presente trabalho desenvolvido.

A partir dos resultados apresentados pôde-se observar que há formação de fases indesejáveis, inclusive do Fe-a, distorcendo as propriedades da liga desejada e tornando o processo de difícil aplicação.

ABSTRACT

Searching for better magnetic properties, in order to keep up with growing technological evolution rare-earth magnets have been the focus of several researches for the last decades. This whole picture contains the intense efforts towards new techniques for producing this kind of magnets.

World's NdFeB market's grown a lot. Nowadays, China rules this share of the market, because of their huge amount of the minerals necessary to produce these magnets and because of their aggressive politics towards developing these magnets. Brazil has important rare-earth sources, giving it conditions to become a strong competitor in this market share.

One of the most interesting alloys representing this kind of magnets is $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, which is currently being produced by "melt-spinning" or the "magnaquench" techniques.

In order to develop different techniques to produce these magnets, other processes like the reduction-diffusion process has got the attention of researchers around the world. This "new" process needs a lot of adjustments. The process must be optimized in the following aspects: processing time, processing temperature, process reactants grain size. These adjustments are this work's target.

With the results obtained, one can see that there's still the formation of undesirable phases, like the $\text{Fe}-\alpha$, which can degrade the magnetic properties of the alloy, disabling the use of this "new" process.

1. Introdução

1.1. Considerações Gerais

Imãs permanentes fazem cada vez mais parte da vida moderna de hoje. Atualmente formam componentes de muitos dispositivos eletromecânicos e eletrônicos.

Materiais de imãs permanentes são essencialmente dispositivos para armazenamento de energia em um campo magnético. Grande parte das aplicações envolvem a conversão da energia mecânica à energia elétrica e vice-versa, ou a aplicação de uma força em objetos ferromagnéticos pesados. A aplicação de imãs permanentes na tecnologia de informação está em constante crescimento. Como exemplo vale mencionar discos rígidos de computadores, motores de relógio de quartzo, tomógrafos de ressonância magnética nuclear e fones de ouvido.

O século 20 vem testemunhou extraordinárias descobertas a respeito dos materiais magnéticos. Tais descobertas têm sido intensificadas nas últimas décadas, após a chegada dos imãs de terras-raras (REPM). Imãs permanentes desse tipo são baseados nos componentes intermetálicos de terras-raras e ferro ou cério.

Os imãs de terras raras estão cada vez mais sendo utilizados por possuírem elevado produto energético máximo, permitindo uma minimização nos tamanhos de equipamentos que necessitam desse tipo de material. Dentro dessa classe de imãs vale destacar três tipos: SmCo, NdFeB e SmFeN.

Dos três tipos de imãs permanentes de terras-raras sabe-se que os de SmCo são os que apresentam melhores propriedades magnéticas para elevadas temperaturas de serviço, sendo os mesmos produzidos atualmente por metalurgia do pó, método que fornece possibilidade de obtenção de propriedades magnéticas excelentes e imãs anisotrópicos com custos relativamente baixos. Antes produzidos pela fusão das matérias-primas sob gás inerte, devido a problemas com a reatividade do samário, passaram a ser produzidos por “Redução-Difusão” (R-D) e “Corredução”, que são hoje os meios de obtenção de mais da metade da produção de ligas de terras-raras para fins magnéticos.

Em busca de melhores propriedades magnéticas e menores custos descobriu-se o intermetálico $Nd_2Fe_{14}B$, também conhecido por fase ϕ . O imã dessa liga apresenta melhores propriedades magnéticas a baixas temperaturas de trabalho que os de SmCo, tornando sua utilização em motores de elevado desempenho reduzida em relação a este último tipo de imã. Atualmente é produzido pelo processo de “Magnaquench”, estando ainda sendo estudado o processo de redução-difusão, que enfrenta problemas com relação ao controle das fases formadas durante a redução, como por exemplo, a formação de Fe- α . Para eliminação desse Fe tenta-se fazer uso do processo HDDR.

Com relação ao processo HDDR pode-se dizer que o mesmo é dividido em quatro partes: hidrogenação, desproporcionamento, desabsorção e recombinação, as quais serão apresentadas ao longo desse trabalho.

1.2. *Objetivos*

Estudar a influência da granulometria dos materiais precursores na formação da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, obtidas pelo processo de redução-difusão, e também determinar a relação das mesmas com a melhor temperatura e tempo para a produção de pós por R-D.

A influência do tempo e da temperatura no processo será estudada mantendo-se constantes as composições químicas objetivadas, as quantidades de cálcio, os precursores utilizados, os processos de redução, lavagem, lixiviação e secagem.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. *A história dos imãs permanentes^[15]*

Desde alguns séculos antes da era cristã, materiais magnéticos já eram conhecidos pelos gregos como sendo um mineral - “Lodestone” - nada mais do que um óxido de ferro de magnésia.

Por volta de 2700 A.C. foram encontrados registros de bússolas rústicas feitas desse mineral - “Lodestone”- pelos chineses.

Passados muitos anos, por volta de 1000-1200 D.C. as bússolas passaram a ser largamente utilizadas na navegação, afim de traçar rotas para novas “ilhas”.

Por volta de 1600 William Gilbert, considerado “pai” do magnetismo publica os primeiros conhecimentos a respeito de imãs, afirmindo a Terra ser nada mais que um enorme imã.

Em meados de 1820, Oersted descobre a relação entre eletricidade e magnetismo; Ampère determina que uma bobina por onde passa corrente elétrica age como se fosse imã; Arago descobre que o ferro pode ser magnetizado e Faraday afirma que a eletricidade pode ser gerada alternando o fluxo magnético dentro de uma bobina.

Em 1952 são desenvolvidos os imãs de maior capacidade magnética: o Alnico.

Ainda na década de 50 são obtidos significantes desenvolvimentos de imãs cerâmicos orientados (ferrites).

Em 1967 foram obtidas impressionantes aumentos de forças magnéticas a partir das ligas de SmCo, apresentando, no entanto, custos muito altos.

Em 1984 da família de terras-raras os ímãs de NdFeB surgiram com capacidades ainda maiores e com menor custo que os de SmCo, apresentando no entanto elevada sensibilidade à altas temperaturas.

2.2. A evolução dos tipos de Magnetismo

Como se sabe o primeiro imã encontrado na Terra foi a magnetita, um minério de ferro com propriedade de atrair metais como ferro, níquel, cobalto entre outras ligas metálicas. Esse imã é considerado um imã natural por poder ser encontrado na natureza.

Ao longo dos anos um vasto campo de aplicações para os ímãs começou a ser descoberto. A partir desse instante, estudos passaram a ser realizados sobre suas propriedades magnéticas. Desta forma a fabricação de ímãs passou a ser também desenvolvida e explorada.

Cada ímã é caracterizado pela sua coercividade, anisotropia, curva de histerese, intensidade de magnetização, susceptibilidade magnética, campo magnético, temperatura de Curie, entre outras propriedades.

(a) Intensidade de Magnetização^{[1][2]}:

Ao submeter ferro a um campo magnético, este acaba por se tornar magnetizado, sendo maior esta magnetização quanto maior a intensidade do campo aplicado.

É uma relação entre o momento magnético e o volume:

$$M = \frac{m}{v} [\text{emu}]$$

Equação 2.2-1 – Intensidade de magnetização

onde, m é o momento magnético

v é o volume

A partir do momento magnético pôde-se definir a magnetização específica σ , que nada mais é que a intensidade de magnetização (M) dividida pela densidade (ρ) do material:

$$\sigma = \frac{M}{\rho} [\text{emu/g}]$$

Equação 2.2-2 – Magnetização Específica

(b) Susceptibilidade^[1]:

As propriedades magnéticas de um material não são caracterizadas apenas pela magnitude M do material, mas também pelo modo como a intensidade de magnetização (M) varia com o campo aplicado (H). A relação dessas duas quantidades é chamada de susceptibilidade:

$$\chi = \frac{M}{H}$$

Equação 2.2-3 – Susceptibilidade Magnética

χ é um fator adimensional, sendo positiva se o material for paramagnético, negativo se o material for diamagnética e não havendo esta relação linear para materiais ferromagnéticos.

(c) Curva de Magnetização^[1]:

A curva de magnetização é a curva M vs H . Para materiais dia, para ou antiferromagnéticos apresenta curvas lineares sobre circunstâncias normais, além de não reterem magnetismo quando o campo aplicado for removido. No caso de materiais ferri ou ferromagnéticos a linearidade não é verificada, onde a susceptibilidade varia com H e apresenta um valor máximo. Nesse caso dois outros fenômenos aparecem:

- Saturação: há elevados valores de H , a intensidade de magnetização M acaba por se tornar constante a um valor M_s ,
- Histerese ou irreversibilidade: após a saturação, o decaimento do valor do campo aplicado até zero não significa dizer que o valor de M se anulará ao mesmo tempo. Por este motivo os materiais ferri ou ferromagnéticos podem ser utilizados para se produzir imãs permanentes.

Histerese

Um material magneticamente mole é um material que apresenta coercividade baixa (pode ser facilmente desmagnetizado) Enquanto que um material magneticamente duro apresenta coercividade elevada (não pode ser facilmente desmagnetizado). Às vezes os materiais podem ser ao mesmo tempo magneticamente duros e moles, dependendo somente de condições físicas.

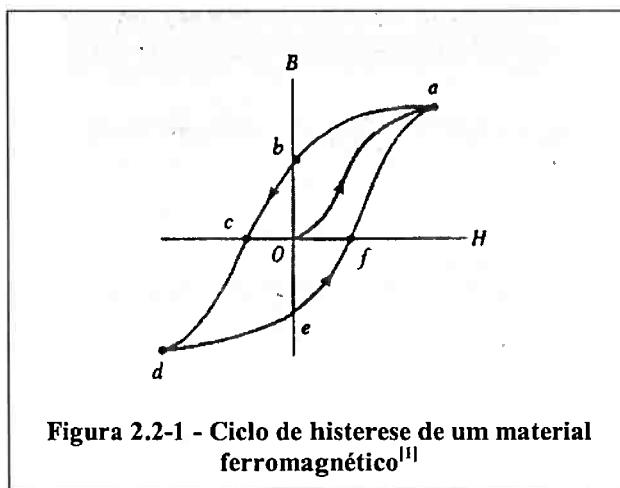
A palavra histerese significa, literalmente, atrasar-se. O efeito de histerese magnética mostra que a magnetização de uma substância ferromagnética depende das propriedades da substância utilizada e da intensidade do campo

magnético aplicado, sendo este o fator que justifica as variadas formas e tamanhos dos ciclos de histerese.

Como característica dos materiais ferromagnéticos tem-se os ciclos de histerese extremamente largos, o que é bastante diferente para o ferro, por exemplo, cujo ciclo de histerese é muito estreito.

Uma outra utilidade do ciclo de histerese é de que a área desse ciclo representa o trabalho necessário para fazer o material descrever este ciclo.

Um exemplo de ciclo de histerese está presente na figura 2.2-1 abaixo.



(d) Anisotropia^[2]:

A anisotropia é um fator que exerce forte influência no formato da curva de histerese. Através desse tipo de conhecimento, as propriedades desse material podem se tornar conhecidas. Existem diferentes tipos de anisotropia:

- Anisotropia cristalina;
- Anisotrópica de forma;
- Anisotrópica de deformação;

- Anisotropia induzida por: campo magnética, deformação plástica e irradiação e

De todos esses tipos de anisotropia, somente a anisotropia cristalina é intrínseca ao material, sendo todo o restante extrínseco ao material ou induzidos de alguma maneira.

Sobre a anisotropia cristalina, do ponto de vista físico, pode-se dizer que ela ocorre devido, principalmente, à interação spin-orbital.

A ligação spin-orbital está diretamente ligada à movimentação de cada elétron. Quando um campo externo tenta reorientar o spin através da orientação de elétrons, o orbital desses mesmos elétrons também será reorientado. Entretanto o orbital é fortemente ligado à rede cristalina, fazendo, deste modo, papel de uma barreira para a rotação do eixo do spin. A energia necessária para realizar a movimentação da interação spin-orbital é chamada de energia anisotrópica. Essa energia de interação spin-orbital é relativamente fraca, pois campos não muito fortes são suficientes para romperla e consequentemente girar o spin. Com relação à ligação spin-rede cristalina sabe-se que a mesma é bastante fraca uma vez que a rede cristalina é realmente constituída por um número de núcleos atômicos arranjados no espaço, cada um deles cercado por uma nuvem de elétrons sendo esta a ligação entre o spin e a rede cristalina. As relações entre spin, orbital e a rede cristalina ficam bem evidentes na figura 2.2-2 abaixo:

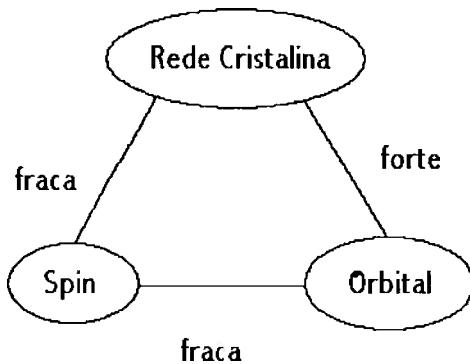


Figura 2.2-2 - Interações spin – orbital – rede cristalina^[2]

A força da anisotropia de um cristal em particular está relacionada à magnitude das constantes K_1 , K_2 etc..

Como pôde ser visto, ao longo do texto apareceu várias vezes a palavra ferromagnetismo que pode ser vista como uma classe de imãs definida a partir das propriedades magnéticas não tão específicas de cada substância. Além dessa classe vale mencionar que existem ainda as seguintes classes: paramagnetismo, diamagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo.

Para a produção de imãs permanentes são utilizados, justamente, os materiais ferromagnéticos, que é a classe de nosso interesse nesse trabalho.

Materiais como o ferro, cobalto, níquel, gadolínio e disprósio são materiais fortemente magnéticos e são ferromagnéticos. Esses materiais possuem momento magnético atômico com tendência ao alinhamento, mesmo sob ação de campos magnéticos externos bastante fracos. Atingido este alinhamento o material

permanecerá magnetizado mesmo se for retirado o campo magnético nele aplicado.

Todos os materiais ferromagnéticos apresentam domínios magnéticos, que são regiões microscópicas nas quais há um alinhamento observado sob presença de luz polarizada. Existem ainda as “paredes de domínios ou fronteiras dos domínios” que nada mais são que os limites entre vários domínios que apresentam diferentes orientações.

É dentro dessa classe – ferromagnetismo – que os imãs de Sm-Co e de Nd-Fe-B se encaixam: possuem domínios e momentos magnéticos com tendência ao alinhamento.

(e) Temperatura de Curie^[1]:

A Temperatura de Curie é a temperatura crítica onde uma substância ferromagnética perde sua magnetização espontânea, tornando-se paramagnética.

Abaixo dessa temperatura, os momentos magnéticos se alinham e a substância é ferromagnética, acima, como já foi dito anteriormente, a substância é paramagnética.

2.3. *Imãs de NdFeB*

2.3.1. *Formação das ligas*^[2]

As ligas de NdFeB foram descobertas em um período em que a demanda por materiais magnéticos permanentes fortes e pequenos começou a crescer, principalmente, no mercado de acionadores de discos rígidos de computadores, motores de relógio de

quartzo, tomógrafos de ressonância magnética nuclear e fones de ouvido. Por apresentar excelentes propriedades magnéticas a um custo menor do que o custo dos imãs de SmCo passou então esta liga a ser foco de pesquisa e desenvolvimento. Os imãs de NdFeB apresentam temperatura de Curie baixa em relação aos imãs de SmCo, além de possuírem uma baixa resistência à corrosão. De todas as fases descobertas, a de maior interesse pelas suas propriedades é a fase magnética dura, ou fase Φ ou ainda conhecida por $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

A partir dos resultados dessa primeira investigação, tentativas de relacionar tais resultados com o comportamento esperado no diagrama de fases desse material começaram a ser realizadas. Abaixo, na figura 2.3-1, tem-se a projeção da Linha Liquidus do diagrama de fases do NdFeB.

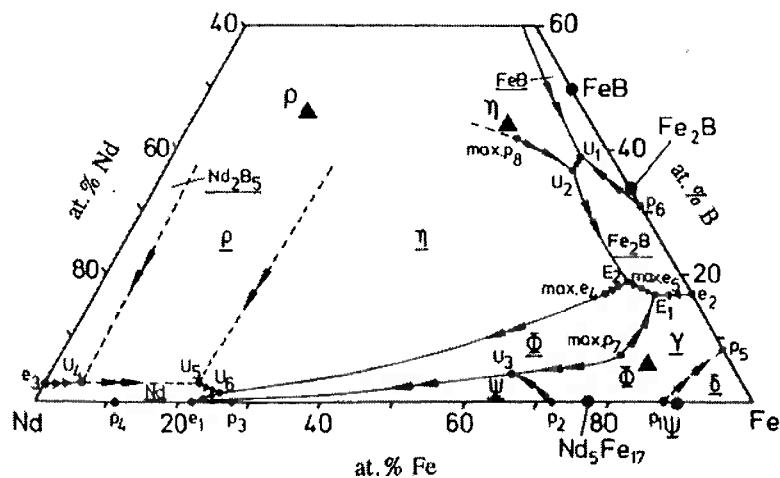


Figura 2.3-1 - Projeção Liquidus do sistema NdFeB^[2]

Como pôde ser observado na projeção liquidus do sistema NdFeB, na seção isotérmica desse sistema ternário a 673K (400°C), mostrada na figura 2.3-1, existem sete fases estáveis na região de interesse para a produção dos imãs do ternário NdFeB, sendo duas do sistema Fe-Nd ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ e $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$), duas que se encontram nos dois vértices do diagrama (Fe- α , Nd- α), uma que no caso é o boreto F_2B e duas fases ternárias η ($\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$) e Φ ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$).

Com base ainda na figura 2.3-1 pode-se supor que na seqüência de formação dos intermetálicos há enriquecimento em neodímio.

Pode-se observar que a “projeção da linha liquidus” define uma região de cristalização primária de várias fases, identificadas por um símbolo sublinhado. Portanto foi verificada que a fase $\Phi - \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ – é localizada em uma região onde o Fe- α é uma fase primária de solidificação. A região onde a fase 2:14:1 é primária fica mais próxima do centro do diagrama e acima da região mencionada acima

Quando uma liga líquida de composição $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ é resfriada lentamente, ao longo desse resfriamento a mesma passa por linhas de diferentes composições do diagrama de fases: vindo de altas temperaturas o líquido passa à 1280°C pela fase de composição desejada $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, baixando-se essa temperatura aos poucos a cristalização do Fe puro vai ocorrendo, até a temperatura de 1180°C , onde essa cristalização praticamente cessa, sendo à essa temperatura também onde o ponto peritético da fase Φ se encontra. Em torno ainda dessa mesma temperatura - 1180°C - o Fe tanto como na forma de cristais quanto na forma de líquido não está longe de atingir o equilíbrio de fases tendo se transformado em $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. A formação da última fase dá-se no lado externo do cristal de Fe, que será totalmente consumido, junto com o líquido restante de

Fe. Passado o tempo suficiente para que todas transformações ocorram obteve-se como fase final a fase mais estável à temperatura ambiente: Nd₂Fe₁₄B.

A fase ϕ formada em torno dos cristais de Fe à temperatura de 1180°C pode ter se tornado em uma barreira para reação de difusão do Fe do interior do cristal com o líquido de Fe não cristalizado. Dessa maneira a formação peritética, Nd₂Fe₁₄B, acabará sendo incompleta, havendo, portanto, resíduos de cristais de Fe primário nos grãos de Nd₂Fe₁₄B, envolvidos por uma camada rica em Nd, que sofreu solidificação à temperatura eutética (por volta de 630°C). Essa presença de Fe primário é um tanto indesejável pois, altera bastante a coercividade do material por apresentar elevado valor de coercividade, além de permitir que as regiões intergranulares sejam ricas em Nd, considerados isolantes magnéticos dos grãos de Nd₂Fe₁₄B, que por sua vez possuem elevada coercividade. Esse é um dos motivos que leva às ligas de imãs permanentes possuírem concentrações determinadas, a fim de se evitar a formação de cristais de Fe primário. Caso a presença de Fe primário seja inevitável pode-se fazer uso de um processo capaz de eliminá-lo, como o HDDR, que é uma sucessão de reações: (a) H de hidrogenação à baixas temperaturas, (b) D de decomposição do Nd₂Fe₁₄BH_x em NdH_{2+δ} + Fe + Fe₂B, (c) D de desabsorção do gás H₂ do NdH_{2+δ} e (d) R de recombinação do Nd + Fe + B em Nd₂Fe₁₄B.

Hoje em dia existem outros processos, que embora sejam mais caros do que a redução calciotérmica, fornecem produtos de excelente qualidade, como por exemplo o processo “Melt-Spinning”, também conhecido por “Magnequench”, sendo atualmente o processo mais utilizado na produção da liga NdFeB, cuja desempenho depende

fortemente das fases que se formam durante a solidificação rápida, dependendo portanto da taxa de solidificação do material, além da sua quantidade e sua natureza. Nesse processo uma pressão é aplicada à quente, por volta de 750°C, levando a uma densificação completa sem prejudicar a coercividade como resultado do crescimento excessivo do grão.

2.3.2. Propriedades das fases^[14]

Algumas das características das fases mencionadas acima devem ser expostas:

(a) Fase ϕ ($Nd_2Fe_{14}B$)

Única fase ferromagnética estável à temperatura ambiente, apresenta simetria tetragonal e parâmetros de rede $a = 0,882\text{nm}$ e $c = 1,224\text{nm}$, tendo 68 átomos por célula unitária. Apresenta temperatura de Curie de 312°C, e quando em temperatura ambiente apresenta anisotropia magnetocristalina uniaxial, cujo campo de anisotropia $H_a=80\text{kOe}$ e magnetização de saturação de 16kG, sendo este segundo valor a principal vantagem tecnológica dos imãs de NdFeB em relação aos de SmCo.

Além disso, deve-se salientar que nesta fase encontram-se domínios magnéticos que podem ser observados pela microscopia óptica, por efeito Kerr. No caso das fases com anisotropia magnetocristalina uniaxial as paredes dos domínios são superfícies paralelas ao eixo c, identificados pelo contraste óptico entre domínios ópticos quando um feixe de luz polarizada incide perpendicularmente ao eixo c do grão.

(b) Fase η ($Nd_{1+\xi}Fe_4B_4$)

Esta é uma fase paramagnética à temperatura ambiente, tendo sua temperatura de Curie igual a 14K ou -259°C. Com relação à sua microestrutura sabe-se ser formada por duas redes tetragonais interpenetrantes, uma formada por átomos de boro e ferro e outra por átomos de neodímio. O parâmetro de rede a é constante e igual a 0,7117nm, enquanto que o valor de c varia.

Esta fase está presente na liga em pequena proporção, estando a mesma relacionada com a quantidade de boro existente na liga – quanto maior a porcentagem de boro maior será a quantidade de fase η . Ela distingue-se das demais devido à sua tonalidade mais escura que a fase ϕ e ausência de domínios sob luz polarizada.

(c) Fase rica em Nd

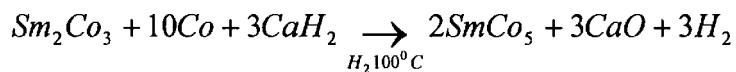
Essa fase é uma fase intergranular, sendo esta uma região cúbica de faces centradas, com 98% de Nd e 2% de Fe. É uma fase muito mole podendo, portanto, ser arrancada durante o polimento, levando à maior parte das referências a apresentá-la como uma “fase escura”.

(d) Óxidos de Nd

Sabe-se que a forma mais estável do óxido de neodímio é o Nd₂O₃, acreditando-se ser esse óxido encontrado no interior da fase intergranular, assim como no interior dos grãos. Nas micrografias são vistas como inclusões esféricas negras de 2 a 5μm, sendo, portanto, claramente distinguíveis da fase rica em Nd.

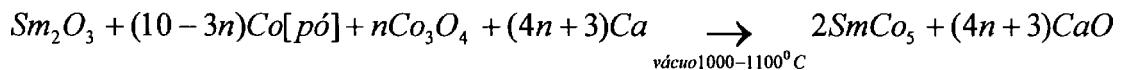
2.4. Processo de redução-difusão^[16]

O processo de redução-difusão foi inicialmente inventado por CECH^[3] na GE – General electric – como um método econômico de produção de imãs de terras-raras, sendo introduzido por ele mesmo no “Journal of Metals” em 1974. HERGET^[4] reportou que dois processos similares ao de CECH foram inventados praticamente ao mesmo tempo na GE dos Estados Unidos e na Goldschmidt no leste da Alemanha. De acordo com ele, por volta de 1972 na General Electric, o seguinte processo era examinado:



Equação 2.4-1 - Processo de redução-difusão proposto por CECH^[16]

A reação ocorre sob atmosfera (1 atm) de hidrogênio, e CaH₂ é utilizado porque o Ca metálico é difícil de ser distribuído de forma uniforme na mistura juntamente com os outros pós precursores do imã. Na Goldschmidt, por outro lado, o processo (processo de corredução) seguinte era examinado:



Equação 2.4-2 - Processo de redução-difusão de Goldschmidt^[16]

Este processo é realizado sob vácuo a fim de fazer com que o vapor de Ca seja espalhado sobre todos os reagentes, e, ao mesmo tempo, utilizar o calor produzido pela reação de redução do Co_3O_4 quando reduzido por Ca.

Uma breve comparação entre os dois processos, a redução-difusão e a corredução, leva a pensar que ambos seriam o mesmo processo por utilizarem terras-raras na forma de óxidos como matérias-primas tanto na redução quanto na difusão. No entanto são processos diferentes sendo o primeiro um aperfeiçoamento do segundo.

As vantagens da redução-difusão sobre a corredução são:

- (a) Enquanto a R-D pode possibilitar uma elevada produção de metais de terras-raras a corredução apresentaria uma produção bem mais reduzida do que a anterior;
- (b) A conversão da mistura de óxidos e dos pós de metal em ligas, tanto binárias quanto ternárias, quaternárias entre outras podem ser obtidas na R-D enquanto que na corredução não.

2.4.1 A Redução^[16]

No processo de redução-difusão, a reação de redução ocorre entre dois componentes: óxido da terra-rara e cálcio metálico, produzindo outros dois: óxido de cálcio e terra-rara metálica. Desses quatro componentes, cálcio, óxido de terra-rara, óxido de cálcio e terra-rara metálica, dois possuem valor abaixo da faixa de temperatura usual do processo, o cálcio (1112K ou 839°C) e a terra-rara metálica.

A cinética da reação foi estudada com a utilização de um analisador térmico diferencial de forma independente por SAKAMOTO e por SHIONOYA (apud

OGAWA). Em ambos os casos fez-se utilização de uma mistura de cálcio e óxido de neodímio, sendo a reação processada sob argônio. Segundo SAKAMOTO antes da reação exotérmica ocorre uma pequena reação endotérmica, levando-o à conclusão de que o que leva à formação dessa reação endotérmica seria a absorção do calor latente de fusão do cálcio. Já SHIONOYA detectou a presença de um leve pico endotérmico entre 1038K e 1048K, seguido por um elevado pico exotérmico pouco após o ponto de fusão do cálcio metálico. Com base nesses dois resultados obtidos pôde-se chegar à conclusão que a redução por cálcio sob a forma de vapor a temperaturas inferiores ao ponto de fusão do cálcio metálico apresenta velocidade de reação mais baixa do que a redução por cálcio na forma de líquido.

Enquanto isso TANABE et al.^[5] realizou um estudo da redução do Nd₂O₃ na forma de pelotas, sob ação de CaH₂. Foi verificado que nas regiões onde o Ca sob forma de vapor reduzia o óxido de neodímio, somente a superfície externa da pelota sofreria redução. Desse modo chegou-se à importante conclusão de que a área de contato entre Ca e Nd₂O₃ é bastante importante no processo de redução.

SAKAMOTO^[6] estudou a molhabilidade de cálcio líquido com os sólidos Fe, Co, Sm₂O₃, Nd₂O₃, e CaO, concluindo que após a fusão, o cálcio se espalha por toda a carga, além de remover o óxido de cálcio. Dessa maneira fundido o Ca, o mesmo não encontrará dificuldade alguma em se espalhar por todo o pó rapidamente. Com isso verificou-se que o uso de Ca metálico ao invés de CaH₂ não apresentaria diferenças na quantidade de material reduzido.

É importante ressaltar ainda que a granulometria do cálcio metálico não precisa ser muito fina para servir de reagente na redução, mas também não pode ser exageradamente grande, o que elevaria o tempo para que sua fusão total ocorresse.

2.4.2 A Difusão

A difusão que ocorre no processo R-D não é uma difusão química normal, onde há formação de uma solução sólida, mas uma difusão onde há formação de compostos intermetálicos como resultado da difusão – “difusão reativa”. [16]

Para a difusão normal são válidas as leis de Fick, onde a primeira relaciona o fluxo de átomos através de uma secção de área constante com o gradiente de composição multiplicado por uma constante – o coeficiente de difusão:

$$J = D\nabla C$$

Equação 2.4-3 – Primeira lei de Fick^[17]

No caso da segunda lei de Fick é considerado também a variação do fluxo do átomos J entre dois planos em função do tempo, como pode ser visto na solução da segunda lei de Fick:

$$C(x,t) = \frac{bC_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right]$$

Equação 2.4-4 – Solução da segunda lei de Fick^[17]

Essas duas leis desconsideram o crescimento de uma fase sobre a outra, pressupondo que a espessura da camada seja constante entre as duas superfícies, o que

não acontece na produção de imãs de terras-raras pelo processo R-D. Devido às condições do processo R-D serem diferentes e as camadas dos intermetálicos formados variarem, estudos sobre essa “difusão reativa” foram realizados até que fosse possível obter uma explicação do comportamento da formação de camadas durante a mesma.^[17]

Através de muita pesquisa sobre a difusão para o R-D chegou-se à seguinte explicação: se uma difusão ocorre entre dois sólidos como por exemplo, Sm e Co, ou Nd e Fe, uma liga de baixo ponto de fusão será formada a partir da difusão entre os contornos de grão desses dois sólidos, além disso a fusão desse contorno ocorrerá quando houver aquecimento que possibilite atingir a temperatura adotada pelo processo R-D, ou atingir uma temperatura abaixo do ponto de fusão do Sm ou do Nd (1072°C para o Sm e 1024°C para o Nd). Através desse tipo de difusão, fica difícil saber o exato instante do início da difusão, e em alguns casos nem sequer é possível observar a camada formada após o término da difusão. Esse fenômeno sugere que se a terra-rara for abundante, Co (ou Fe) inicialmente se difunde no Sm (ou Nd) para formar uma liga de baixo ponto-de-fusão.^[16]

No caso do processo de R-D, onde os pós são usados como matérias-primas, CECH^[1] notificou em 1974, que se a temperatura for alta o suficiente para permitir que a reação de redução ocorra rapidamente, uma liga de baixo ponto de fusão e rica em terras-raras será formada antes mesmo da difusão do estado sólido entre os átomos de terras-raras iniciada pela transição entre partículas de metal, causando certa aglomeração em todo pó da amostra.^[16]

Vale a pena mencionar aqui que uma vez formado o composto intermetálico, não é o elemento de transição, mas a terra-rara que apresenta o maior raio atômico, sendo ela que se difunde no composto. A maior parte das partículas de Fe ou Co conseguem manter suas formas originais no produto final do processo de R-D, além de apresentarem partículas não reagidas concentradas no centro das partículas formadas.^[16]

O mecanismo de difusão ocorre na seguinte seqüência: em primeiro lugar os átomos de terras-raras se dissolvem no Ca já fundido, em seguida são carregados através do cálcio até as partículas de Co ou Fe e então, finalmente, são difundidos nestas partículas. Dessa forma o excesso de Ca não apenas é justificado para tornar completa a reação de redução, mas também para formar Nd-Ca ou Sm-Ca fundido, que serão levados ao encontro do Co ou Fe. Sem esse excesso essa liga de cálcio mais terra-rara teria um difícil espalhamento pelo material, dificultando desta forma o contato entre Sm e Co ou Nd e Fe. Foi considerado acima um caso em que o excesso de Ca é pequeno, se houver excesso grande de Ca, poderia vir a existir uma competição pelo Sm ou Nd entre o Ca e o Co ou Fe.^[16]

Através de sucessivos experimentos foi possível verificar que não há necessidade de que o Co seja fundido para formação da camada de difusão, uma vez que o Sm devido à combinação Sm-Ca encontra-se na forma de vapor, permitindo sua deposição sobre o Co antes da sua fusão. Pode-se ainda verificar que quanto maior a temperatura do processo R-D, maior a taxa de difusão, e desta forma, menos simples será a liga formada, ou melhor, maior o número de átomos de cada material na liga intermetálica formada.^[16]

Com base nos estudos acima KIMURA et al.^[7] e SONG e OGAWA^{[8] [9]} verificaram que a espessura da camada de difusão de cada componente em uma certa temperatura é proporcional ao quadrado do tempo de difusão. Apesar de se conseguir obter a espessura dessa camada de difusão, no processo R-D ainda não é possível distinguir a espessura das camadas de cada fase formada dentro da espessura total obtida.^[16]

2.4.2.1. Coeficiente de Difusão^[17]

Coeficiente de difusão é uma constante característica de um par de materiais, variando também com cada temperatura. Apresenta a dimensão $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$.

A partir de muitas experiências realizadas e de muitas tentativas de obtenção do coeficiente de difusão das terras-raras constituintes do material que será reduzido-difundido pôde-se chegar à conclusão de que o mesmo está relacionado, ainda, à estrutura cristalina das fases obtidas. Por exemplo, o Sm apresenta um coeficiente de difusão maior na fase SmCo_5 do que na fase $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$.

2.5. A Redução-Difusão para NdFeB

O processo de redução-difusão para produção de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ enfrenta certa dificuldade que a R-D do SmCo não enfrenta, pelo fato de ser um sistema ternário e não secundário, possibilita a formação de outras fases além da desejada, o que até hoje não foi possível de ser controlado.

A composição final da liga formada deveria apresentar em porcentagem de massa dos elementos Nd, Fe e B as seguintes quantidades aproximadamente: 32% de Nd, 63% de Fe e 2% de B e os 3% restantes divididos entre H₂, O₂ entre outros elementos.

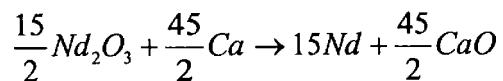
Uma tentativa que está sendo feita para atingir a porcentagem correta desses elementos e das fases intermetálicas visadas é a variação da granulometria dos pós constituintes da matéria-prima, variação também do tempo do processo R-D ou ainda a utilização de FeB no lugar de B₂O₃ como fator de introdução de B.

A partir da quantidade de excesso de Nd₂O₃ empregada obteve-se principalmente a fase Φ (2:14:1). Quanto maior a quantidade de excesso do óxido de neodímio, maior será a quantidade da fase magnética dura Φ e simultaneamente menor será a fase rica em B.

Para a liga de composição atômica Nd₁₅Fe₇₇B₈ as reações que descrevem a sua formação por redução-difusão calciotérmica são:

a) Redução:

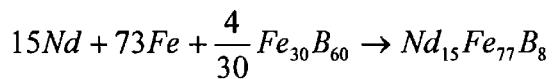
Nessa etapa a reação que se espera atingir é a seguinte:



Equação 2.5-1 – Reação de redução no processo R-D para produção de ligas de NdFeB^[18]

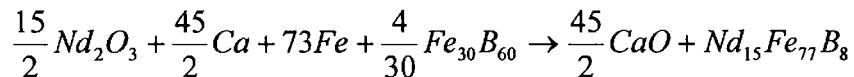
b) Difusão:

Nessa etapa a reação esperada é:



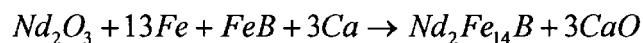
Equação 2.5-2 – Reação de difusão no processo R-D para produção de ligas de NdFeB^[18]

Portanto a reação global para obtenção desse tipo de material fica sendo:



Equação 1 – Reação global para o processo R-D para ligas de NdFeB

Da mesma forma para o caso da liga de Nd₂Fe₁₄B, partindo-se das reações de redução e de difusão, chega-se à seguinte equação geral:



Equação 2.5-3 – Equação geral do processo R-D para ligas de NdFeB

Vale ressaltar aqui que esta seria a equação teórica e que na prática há formação de outras fases magnéticas.

2.5.1 A Redução^[10]

Estudos realizados mostram que a redução começa a partir do momento em que o Ca líquido entra em contato com o Nd₂O₃, sendo esperado, como já mencionado anteriormente, que haja a formação do binário Nd-Ca. Este sólido é formado por volta de 1300K (1027°C) e 1400K (1127°C), e à 1200K (973°C) o Nd sólido coexiste com o Nd-Ca fundido. Tudo isso pode ser observado na figura 2.5-1.

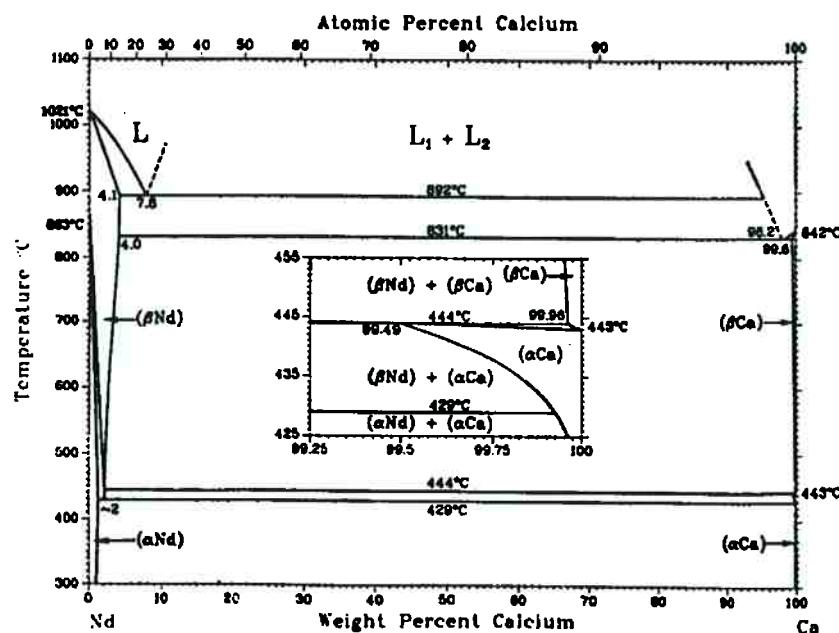


Figura 2.5-1 – Diagrama binário da liga Nd-Ca^[10]

2.5.2 A Difusão^[10]

Como já se sabe o Nd se difunde no Fe, formando um composto intermetálico Nd-Fe - uma liga de baixo ponto de fusão formada pela difusão entre os dois elementos através dos seus contornos de grão – o $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$.^[19]

O próximo passo seria a tentativa de determinação do coeficiente de difusão do B e do Nd restante, para a formação de $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ o que ainda não foi possível devido a dois fatores:

- a) Devido à diversificação das fases magnéticas formadas ao longo da difusão, as camadas cuja composição seriam homogêneas acabam sendo bastante estreitas, dificultando assim a obtenção de fórmulas numéricas para a determinação dos coeficientes de difusão dos materiais;
- b) No diagrama binário, figura 2.5-2, de Nd-Fe, através de estudos realizados, pôde-se verificar que a temperaturas por volta de $1000\text{-}1200^{\circ}\text{C}$, no intervalo de 0-10% em átomos de Nd, a taxa de difusão fica praticamente constante, sendo que após mais ou menos duas horas de difusão essa mesma taxa acaba por se tornar extremamente baixa, anulando-se ao atingir a composição $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$.

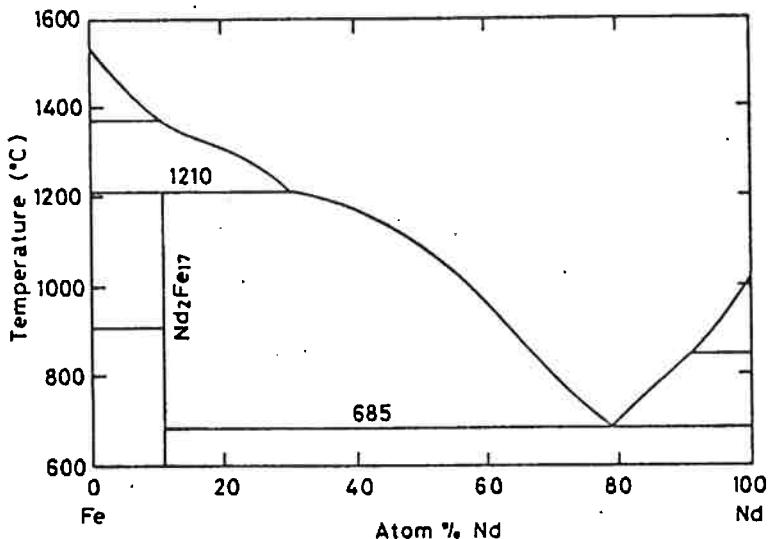


Figura 2.5-2 – Diagrama Binário Nd-Fe^[10]

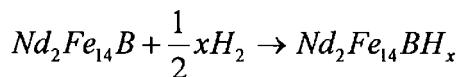
2.6. O Processo HDDR^[2]

HDDR é um processo desenvolvido para a produção de pós de imãs de NdFeB anisotrópicos, visando a eliminação dos cristais de Fe primários não combinados durante a produção da liga de NdFeB desejada. Suas quatro letras, como já foi mencionado anteriormente, possuem os seguintes significados: (a) H – hidrogenação, (b) D – decomposição ou desproporcionamento, (c) D – desabsorção e (d) R – recombinação.

Na hidrogenação há uma combinação à baixa temperatura entre a liga Nd₂Fe₁₄B e o H₂, formando Nd₂Fe₁₄BH_x; na etapa seguinte esse produto da reação anterior se decompõe em NdH_{2+δ} + Fe + Fe₂B. Já na desabsorção como o próprio nome já sugere o H₂ que está combinado com o Nd se separa do mesmo, para que na próxima etapa esse Nd possa se combinar com o Fe e o Fe₂B formando Nd₂Fe₁₄B.

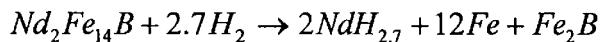
Para uma melhor compreensão do processo HDDR seria necessária uma comparação entre suas duas reações competitivas:

(1) Hidrogenação:



Equação 2.6-1 – Reação esperada para a hidrogenação^[2]

(2) Decomposição:



Equação 2.6-2 – Reação esperada para a decomposição^[2]

A entalpia de reação expressa por mol de H₂, é mais negativa para a reação de decomposição do que para a reação de hidrogenação. Entretanto, para que a decomposição ocorra é necessária à aplicação de uma elevada energia de ativação. A razão para tanto é de que a essa reação envolve uma separação de fases: Nd₂Fe₁₄BH_x em NdH_{2.7}, Fe₂B e grãos de metal de Fe. Essa separação ocorre através de um processo de difusão dos átomos dos metais envolvidos, os quais exigem pelo menos 600⁰C. No caso do Nd₂Fe₁₄B a etapa de degradação ou desproporcionamento ocorre em torno de 650⁰C. Através de análises microscópicas foi possível verificar que o desproporcionamento se inicia nos contornos de grão ricos em Nd, sendo provavelmente o local onde a difusão do hidrogênio acontece nessa etapa do processo HDDR. Após estas duas etapas resta

apenas a eliminação do H₂, obtendo-se Nd metálico para finalmente haver a recombinação de Fe, Fe₂B e Nd.

Uma diferença encontrada entre a liga Nd₂Fe₁₄B obtida pelo processo HDDR e a liga original está no tamanho dos grãos, sendo os mesmos maiores na liga original devido à sua formação por nucleação e crescimento durante a fase líquida à altas temperaturas. No caso da liga obtida pelo processo HDDR a recombinação ocorre no estado sólido com taxas de crescimento e nucleação muito menores que no caso anterior, levando à formação de grãos bem mais finos se comparado com a liga original. Esquematicamente o processo HDDR pode ser visualizado na figura 2.6-1.

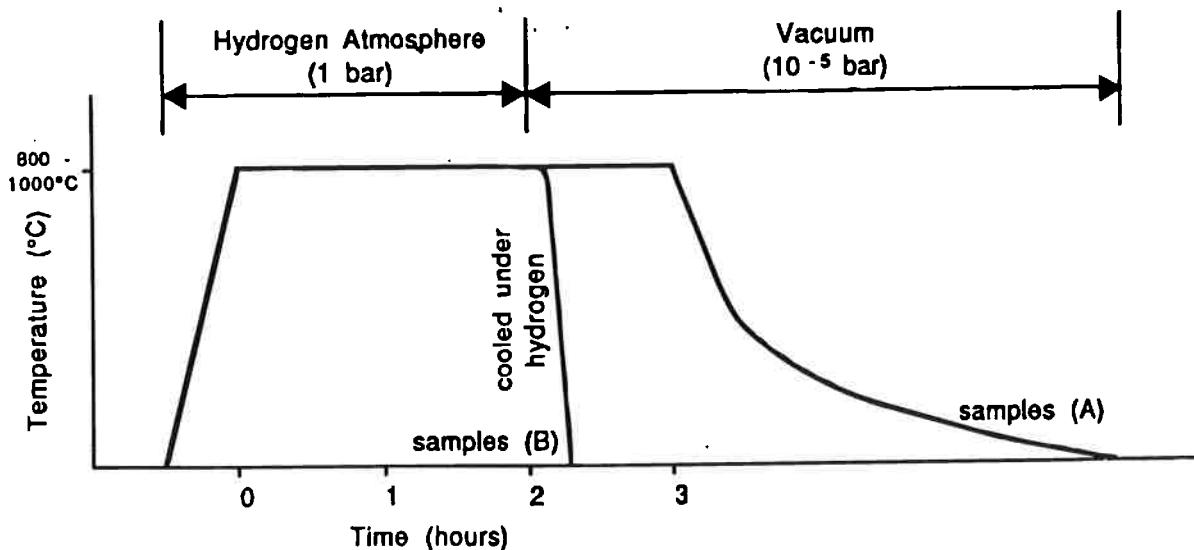


Figura 2.6-1– Processo HDDR. Amostra A: grãos finos de Nd₂Fe₁₄B com alta coercividade, amostra B: mistura de Nd_{2,6}, Fe, Fe₂B e Nd₂Fe₁₄B^[2]

Abaixo, na figura 2.6-2, pode-se observar uma representação esquemática da modificação na estrutura ao longo do processo HDDR.

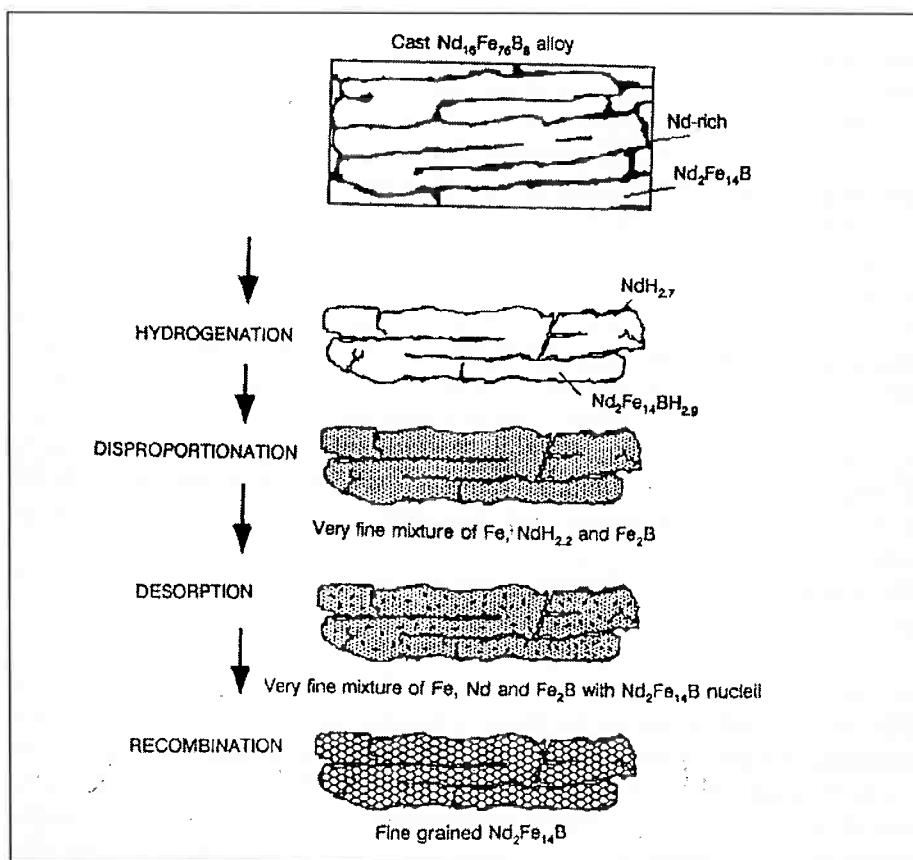


Figura 2.6-2 – Representações esquemáticas das modificações microestruturais da liga $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ao longo do processo HDDR^[2]

O processo HDDR pode ser utilizado ainda para homogeneizar ligas do tipo NdFeB. A fabricação de imãs com elevado produto $\text{BH}_{\text{máx}}$ requerem uma elevada remanência e por esta razão as composições da liga devem estar bem próximas da composição

estequiométrica. Ligas de composição invariável apresentam grãos de dimensões consideráveis de Fe primário dentro dos grãos de Nd₂Fe₁₄B, devido à formação peritética dessa última fase. No caso de materiais homogêneos podem ser obtidos rapidamente se a liga for submetida ao processo HDDR. Isto indica que há certa intensificação da difusão no estado sólido durante o desproporcionamento e que uma grande parte das dendritas de Fe podem ser removidas por um rápido processo de recozimento.

A característica mais importante do processo HDDR é que a coercividade dos pós é mantida para imãs feitos a partir desses pós aglomerados com resina. É importante relembrar que pós de NdFeB obtidos a partir de métodos de redução não apresentam uma boa coercividade. Pós obtidos pelo processo HDDR estão bastante próximos da composição estequiométrica; entretanto tais pós são magneticamente isotrópicos, ou seja, a remanência e o produto energético dos mesmos são baixos. Um método bastante utilizado para a obtenção de pós anisotrópicos através do processo HDDR é a introdução de aditivos, afim de acelerar a nucleação, aumentando então o tamanho dos grãos.

A partir de muitos estudos descobriu-se que o ambiente ideal para o decorrer do processo HDDR seria um local fechado, sob vácuo e a temperaturas acima de 800°C.

Do exposto acima pode-se, portanto, resumir as principais características do processo HDDR como sendo:

- (a) O tamanho do grão da liga Nd₂Fe₁₄B, quando concluído o processo, é por volta de uma ordem de grandeza menor do que as partículas obtidas a partir do processo convencional,
- (b) Os grãos finos obtidos através do HDDR ocorrem aglomerados,

- (c) Os produtos obtidos ao final do processo apresentam elevada coercividade,
- (d) O processo pode ser utilizado como fator homogeneizante de ligas próximas da composição estequiométrica que continham Fe- α na forma de dendritas e,
- (e) Esse processo pode ser usado inclusive para imãs aglomerados por resinas.

2.7. A indústria das terras-raras no Brasil^[13]

Atualmente a indústria brasileira de imãs permanentes de terras-raras é pouco desenvolvida, sendo este um dos motivos que a área de pesquisa e desenvolvimento de métodos para produção desse tipo de imã tem estado sob grande ênfase nos últimos tempos.

O Brasil apresenta extensas reservas de minérios de terras-raras, onde algumas são conhecidas e outras desconhecidas. Partindo-se do desenvolvimento da indústria para a fabricação de imãs permanentes de terras-raras, novas reservas podem vir a serem descobertas, além reduzir despesas com a importação de materiais magnéticos desse tipo.

Sob esse foco, tentativas de desenvolvimento de processos para obtenção das ligas desejadas vêm sendo estudadas e ensaiadas. Por exemplo, foi criado um projeto para desenvolver, condições industriais e tecnologia para produção de ligas de SmCo e NdFeB para imãs, através da redução calcotérmica dos seus constituintes.

O primeiro passo realizado foi a análise da qualidade dos minérios de terras-raras das reservas brasileiras em relação aos minérios de fora, chegando-se à conclusão de que suas propriedades são superiores aos minérios importados. Feito isso passou-se então a

estudar seu comportamento no ensaios de redução, etapa ainda não concluída das pesquisas, mas ainda em desenvolvimento.

3. Materiais e Métodos

3.1. Matérias-primas

Foram utilizadas as seguintes matérias-primas: pó de óxido de neodímio - Nd₂O₃, pó de ferro, pó de ferro-boro - FeB e cálcio metálico na forma de grãos - utilizado como agente redutor.

Os pós de Fe e FeB foram classificados por granulometria, objetivando-se trabalhar somente com menor que 325# e menor que 200#.

Sobre o neodímio sabe-se que apresenta densidade de 7,01g/l (20°C), temperatura de fusão de 1021°C e temperatura de ebulação de 3074°C. Já o óxido de neodímio possui ponto de fusão de 1900°C e ponto de ebulação de 2850°C, além de possuir uma cor meio azulada quando hidratado. Por ser facilmente hidratado quando em contato com a água existente no ar, o óxido de neodímio foi calcinado a uma temperatura de 1000°C em um tempo de duas horas. Sobre sua composição química tem-se a tabela 3.1-1 abaixo, dados do fornecedor:

Análise do Óxido de Neodímio (%)	
La	< 0.05
Ce	< 0.01
Pr	1.07
Nd	98.2
Sm	0.3
Gd	< 0.03
Y	0.16

Tabela 3.1-1 - Composição Química do óxido de neodímio

Sobre o pó de Fe utilizado, o mesmo foi peneirado afim de separá-lo em duas granulometrias: menor que 200# e menor que 325#. Sobre sua composição química basta observar a tabela 3.1-2 abaixo:

Pó de Fe	
C (ppm)	13 + 4
S (ppm)	51 + 7
O (ppm)	1949.67
N (ppm)	25.5
Mn (%)	0.069 + 0.002
Si (%)	< 0.1
P (%)	0.010 + 0.001
Al (%)	< 0.1

Tabela 3.1-2 - Composição Química do pó de ferro

Do pó de FeB, sabe-se que o mesmo é utilizado como agente introdutor de boro na reação, também foi peneirado afim de separá-lo em granulometrias menores que 200# e menores que 325#, desta forma sua composição química pode ser vista na tabela 3.1-3, logo abaixo:

Pó de FeB	
% B	17.8
% Al	2.87
% O	3.67
% N	7.93
% C	0.064
% H	0.024

Tabela 3.1-3 – Composição Química do pó de FeB

Durante a lavagem e a lixiviação fez-se uso ainda de: água DI para lavagem e preparo da solução de lixiviação e ácido acético para preparo da solução de lixiviação.

É importante mencionar ainda que a atmosfera para a realização dos ensaios deve ser controlada, pois o processo R-D envolve a redução de um óxido, sendo inapropriada

a presença de atmosferas oxidantes, tais como o oxigênio, durante a realização dos ensaios. O processo de redução realizado é feito em atmosfera inerte de argônio ultrapuro, cuja composição encontra-se na tabela 3.1-4 abaixo:

Argônio	Pureza (%)	THC	H ₂ O	O ₂	N ₂	CO + CO ₂
	>99,999	<0,5	<2	<1	<3	<0,5

Tabela 3.1-4 - Composição química do argônio utilizado (ppm)

3.2. **Procedimento experimental**

A primeira fase do processo experimental foi o peneiramento dos pós de Fe e de FeB, afim de se obter as granulometrias menor que 200# e menor que 325# e a calcinação do Nd₂O₃ por duas horas, na tentativa de retirar a umidade adquirida enquanto esteve exposto ao ar. Em seguida foram feitas análises químicas dos pós de Fe, FeB e Nd₂O₃ e foram feitas também as micros apenas dos pós de Fe e FeB.

Feito isso, no caso do Fe e do FeB, a quantidade em massa desses pós foi medida e pôde-se com isto definir a massa de cada ensaio a ser realizado, partindo-se da quantidade desejada de se obter de liga. Dessa forma as massas definidas para a obtenção de 100g de liga de composição atômica Nd₁₅Fe₇₇B₈ foram:

- massa _{Fe} = 58,41g
- massa _{Nd₂O₃} = 38,53g
- massa _{FeB} = 7,42
- massa _{Ca} = 13,76g

No entanto, como já foi mencionado acima, trabalha-se com um excesso de 30% em massa de Ca, a fim de garantir que ocorra a reação completa, eliminando possíveis problemas de falta de cálcio. Dessa forma a massa de Ca passou a ser 17,90g.

Passa-se então à preparação das cargas:

Pronta a mistura, a mesma foi disposta em um cadiño, alternando entre camadas da mistura e camadas de cálcio, como mostra a figura 3.2-1 abaixo:

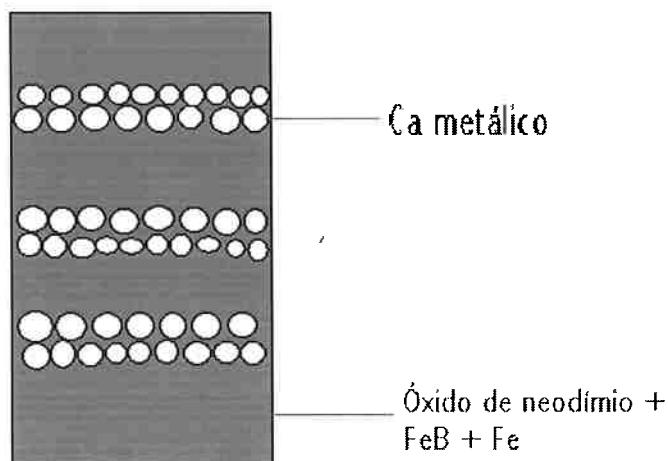


Figura 3.2-1 - Disposição das matérias-primas dentro do cadiño

Na Figura 3.2-2 tem-se as dimensões do cadiño de aço inoxidável utilizado na redução-difusão:

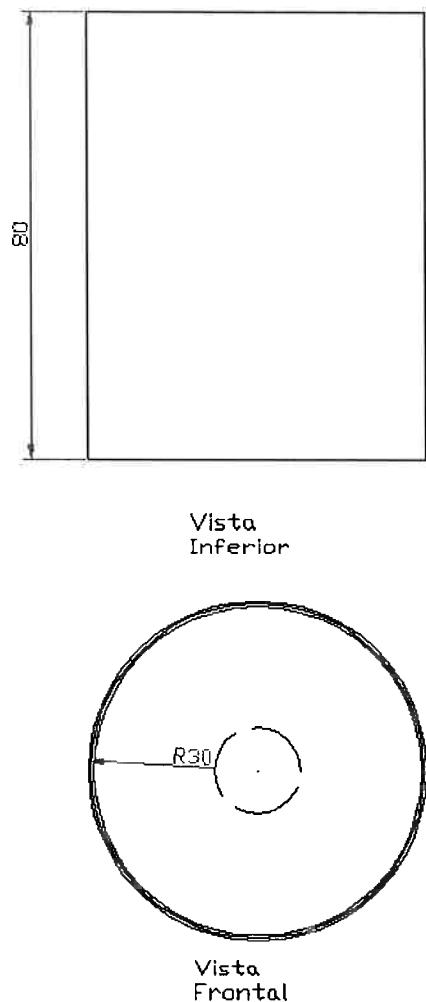


Figura 3.2-2 - Desenho que mostra as dimensões dos cadinhos utilizados nos ensaios de redução-difusão (unidades em)

O próximo passo é a redução-difusão:

O cadinho contendo camadas alternadas de mistura e de cálcio será introduzido no forno, no qual será realizada a redução-difusão, cujo esquema encontra-se logo abaixo na figura 3.2-3:

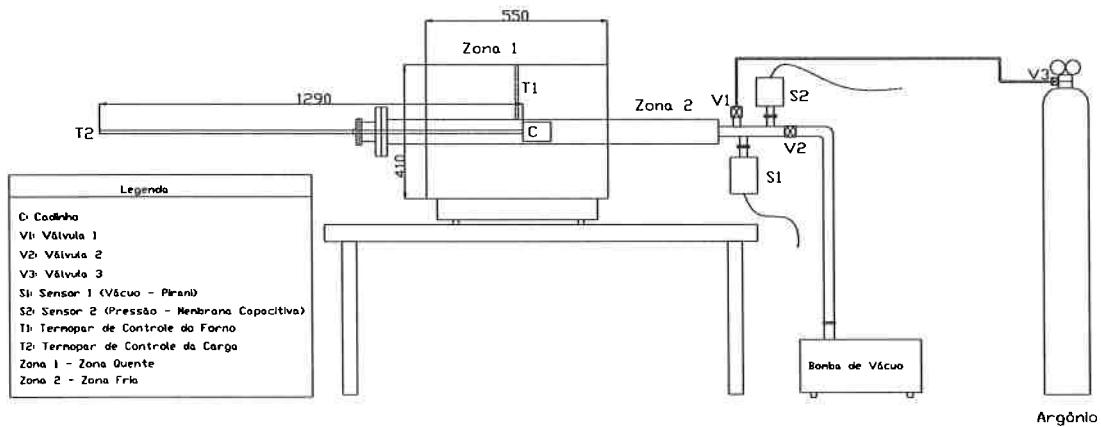


Figura 3.2-3 - Esquema do forno utilizado no processo de redução-difusão (unidades em mm)^[11]

A seguir, na figura 3.2-4, tem-se a foto do forno esquematizado anteriormente:



Figura 3.2-4 - Fotografia do forno resistivo de atmosfera controlada – FR-01^[11]

Neste forno foram realizados os seguintes ensaios:

	Temperatura	1100°C	1150°C
Tempo			
24 horas	- 325 #	NR60B	NR61B
	- 200 #	NR60A	NR61A
5 horas	- 325 #	NR63B	NR64B
	- 200 #	NR63A	NR64B

Tabela 3.2-1 - Ensaios realizados variando tempo, temperatura e granulometria

A redução-difusão teve como uma de suas variáveis, como pode ser visto na tabela acima, o tempo, cinco horas e vinte e quatro horas, sendo esse tempo, o tempo em que a carga estaria já à temperatura de reação da carga.

A carga preparada para a realização da redução-difusão leva certo tempo até que seja atingida a temperatura em que a formação da liga desejada ocorra. Nesse meio tempo a carga passa por diferentes regiões do forno, sendo a primeira a zona fria durante a evacuação do forno. A segunda zona já será a região quente até o final do processo. Nessa zona quente o forno primeiramente tem sua temperatura elevada próxima do ponto de fusão do cálcio, para que neste instante haja a pressurização do forno com argônio e finalmente poder-se elevar a temperatura até a desejada.

Após terminado o processo a amostra é retirada do forno e colocada em água deionizada (DI) realizando deste modo a crepitação desse material. Em alguns casos houve a necessidade de se moer o material quando retirado do forno antes de colocá-lo na água para crepitá.

Depois da crepitação faz-se a lavagem com mais ou menos trinta litros de água deionizada, para que logo em seguida possa ser realizada a lixiviação em uma solução 1% ácido acético, durante cerca de quinze minutos.

Terminada a lixiviação lava-se novamente a amostra até que seu pH atinja um valor neutro – entre seis e sete. A crepitação, lavagem e lixiviação são feitos em um bêquer de cinco litros como na figura 3.2-5 abaixo.

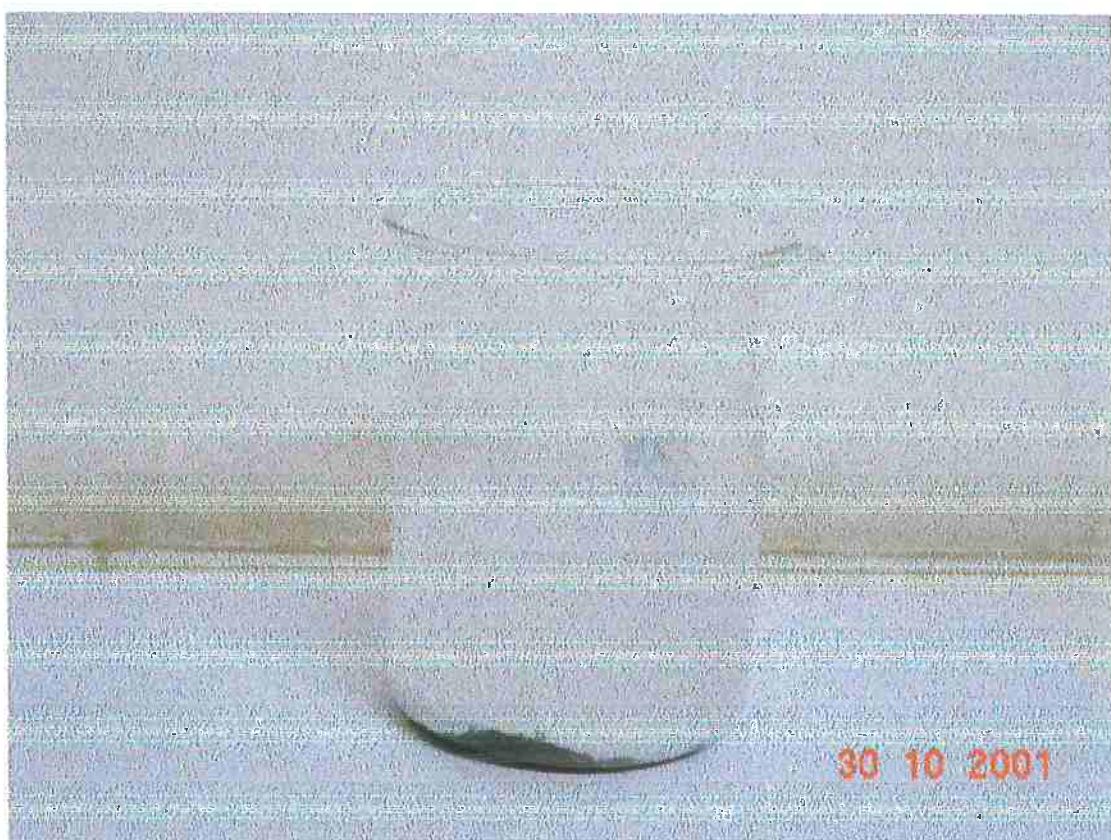


Figura 3.2-5 – Método como a crepitação, lavagem, lixiviação são feitos

O próximo passo seria a realização de todas as análises: TMA, MAV, microscopia óptica, eletrônica de varredura, difração de raio-x, química.; para que finalmente o imã pudesse ser feito.

Realizou-se também análises químicas das soluções de crepitação, lavagem e lixiviação no decorrer do processo.

3.2.1 Análises realizadas

3.2.1.1 TMA

O Analisador de Transições Termo-Magnéticas - TMA – foi desenvolvido para registrar os valores da temperatura em função da susceptibilidade magnética (em unidades arbitrárias) de pequenas amostras ferromagnéticas.

Um pequeno forno de aquecimento, construído com as devidas proteções para não gerar campo magnético e que será preenchido com gás inerte para evitar a oxidação tanto da amostra como da parte do forno que fica em contato com a mesma, permite atingir com facilidade temperaturas da ordem de 600°C , sendo possível atingir temperaturas de até 1000°C sob certas condições de refrigeração e taxas de aquecimento, sempre à vácuo. A temperatura aumenta com o aumento da tensão, sendo essa fonte de tensão contínua que controla a taxa de aquecimento do material ensaiado. Existe ainda um sistema de aquisição de dados que permite gerar curvas de susceptibilidade em função da temperatura com extrema facilidade. Na figura 3.2-6 abaixo está o aparelho:

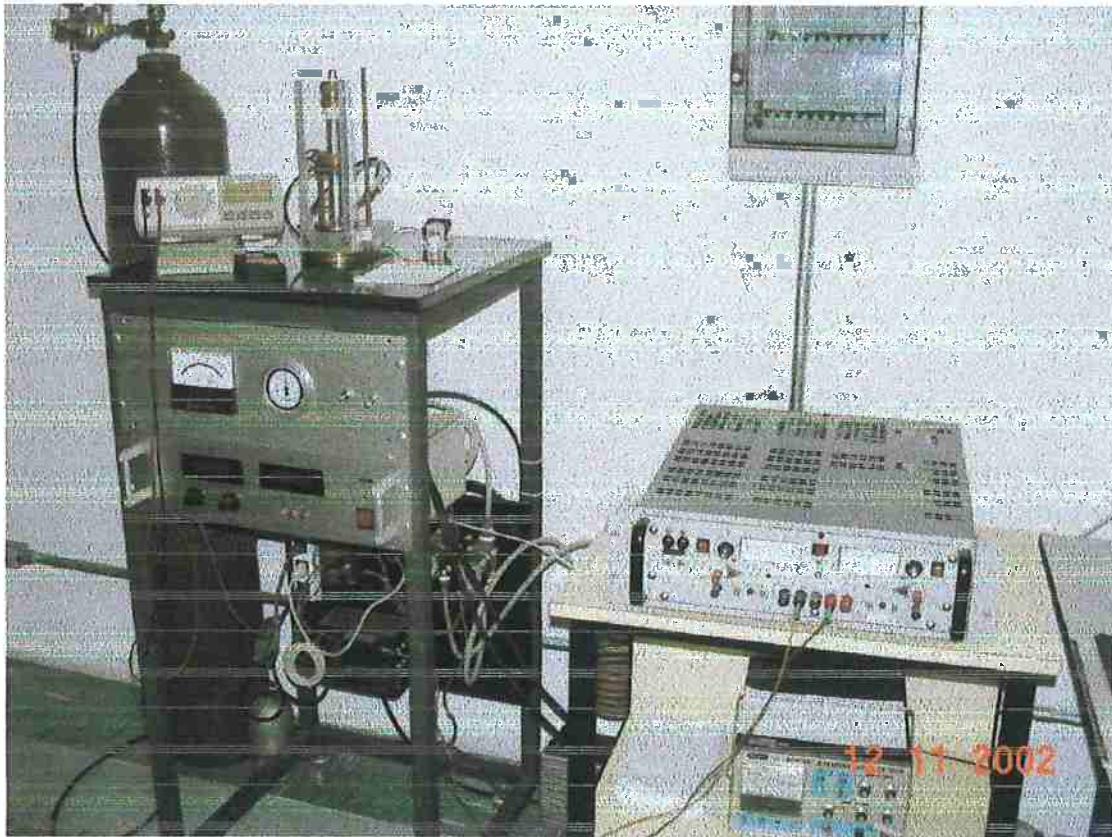


Figura 3.2-6 – Analisador de Transições Termo-Magnéticas (TMA)

3.2.1.2 MAV

O Magnetômetro de Amostra Vibrante – MAV – caracteriza as propriedades magnéticas de pequenas amostras ferromagnéticas (imãs permanentes ou materiais de alta permeabilidade).

Nesse sistema uma amostra de material ferromagnético oscila próxima à bobinas sensoras. O momento magnético é medido através de um amplificador que consegue obter o valor da tensão nas bobinas, induzida pela freqüência e amplitude da vibração.

A partir desse ensaio obtém-se uma curva de histerese, ou seja, como já foi mencionado anteriormente, de momento magnético (emu) versus campo magnético (kOe). Na figura 3.2-7 abaixo encontra-se a aparelhagem toda:



Figura 3.2-7 – Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV)

3.2.1.3 Análise Química

A análise química é utilizada, principalmente, para verificação das porcentagens em massa de cada elemento envolvido no processo, tornando possível a observação de fatores como a perda de massa de neodímio, por exemplo, ao longo da lixiviação, ou ainda a eliminação do cálcio pela lavagem e lixiviação, entre outras coisas.

Inicialmente fez-se análise química via úmida de cada constituinte da mistura, a fim de controlar sua transformação ao longo do processo e criar eventuais hipóteses a respeito do próprio processo.

Tem sido feita também uma análise dos líquidos de lavagem e lixiviação com propósitos de manter certo controle da eliminação do cálcio da liga formada – eventual causador de distorções nos resultados das amostras esperados.

3.2.1.4 MEV

O Microscópio Eletrônico de Varredura – MEV – é um aparelho bastante utilizado na determinação da quantidade, tamanho, morfologia e distribuição das fases e dos defeitos cristalinos existentes em um material. A principal potencialidade da análise realizada pela microscopia eletrônica de varredura, por apresentar profundidade de foco, é a análise de superfícies irregulares

No MEV existem três tipos diferentes de informações a serem obtidas, variando de acordo com os elétrons utilizados:

- elétrons secundários: informações topográficas do material em questão. Sua principal característica é a baixa energia (50eV), pois o elétron ao colidir com o material excita os elétrons de dentro do material fazendo com que o mesmo seja expulso para fora desse material;
- elétrons retroespelhados: informações topográficas, cristalográficas e composição do material estudado.

A única restrição, e de bastante importância, é de que as amostras têm de ser condutoras, exigindo no caso de amostras não condutoras, realizar deposição de ouro sobre a mesma.

No caso das amostras de NdFeB há necessidade de realizar deposição dessa camada de ouro. É nesse microscópio que é realizada a contagem de quantidade de ferro, além da realização do AED – análise por energia dispersiva – a fim de obter a composição do material analisado quantitativamente em um ponto escolhido aleatoriamente.

3.2.1.5 DRX

A difração de raios-X é um método de análise de composição além da análise de textura de deformação de materiais.

O gráfico de intensidade versus 2θ obtido é conhecido por difratograma. Cada pico desse difratograma representa uma família de planos, sendo somente os planos paralelos à superfície registrados.

Dos difratogramas as intensidades mais altas são características do material. É partindo-se deste princípio que a análise dos imãs de NdFeB são feitos no difratômetro de raio-x, afim de identificar os picos obtidos com os difratogramas dos elementos e ligas já estudados separadamente.

3.2.1.6 Microscopia Óptica

O microscópio óptico proporciona um aumento desde de cinqüenta vezes até duas mil vezes. Podendo ser utilizado na determinação da quantidade, tamanho, morfologia e distribuições de fases e defeitos cristalinos.

Com o intuito de verificar as fases presentes nas amostras, a análise microestrutural nas amostras foi realizada. Nos pós de NdFeB através da microestrutura pode-se verificar a presença ou a ausência de domínios magnéticos, região existente somente no caso de materiais ferromagnéticos ($Nd_2Fe_{14}B$). Além disso, pode-se ainda estudar a formação de diferentes fases ao longo do processo de redução-difusão.

Os corpos de prova metalográficos são lixados em lixa de SiC com grana de até 1000#, polidos com pasta de diamante até $1\mu m$, $3\mu m$ e $6\mu m$, para depois as análises serem feitas no microscópio.

4. Resultados e Discussões

4.1. Fases Presentes

Abaixo está a microestrutura do flake, apresentando somente a fase Nd₂Fe₁₄B:

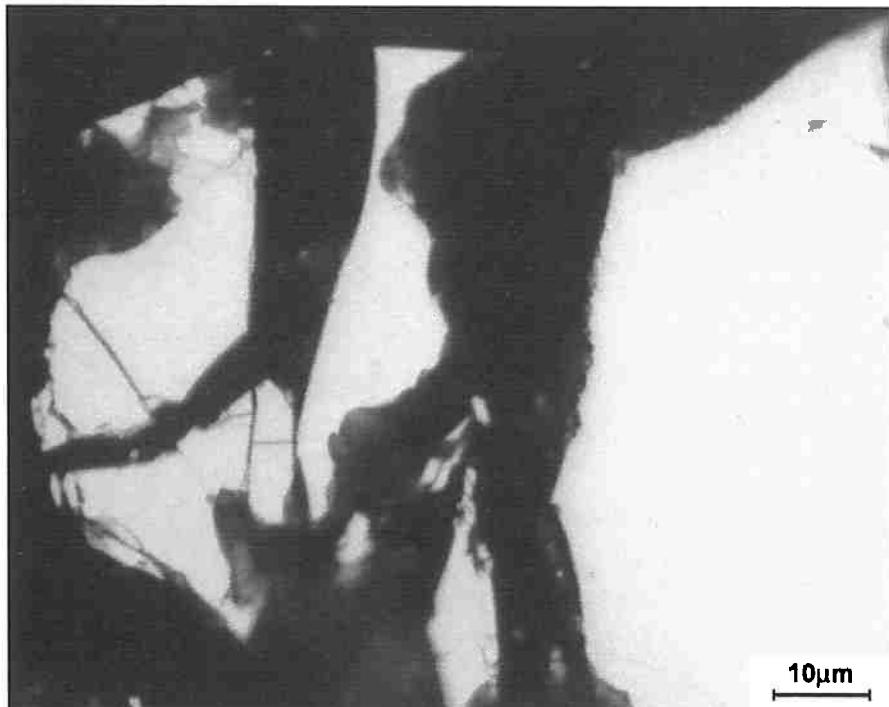


Figura 4.1-1 – Microestrutura do flake

Como pode ser observado o flake não apresenta domínios magnéticos, embora seja constituído somente de Nd₂Fe₁₄B, isso deve-se ao fato do tamanho do grão ser menor que 1 μm.

Para as amostras os cálculos realizados foram feitos visando a obtenção de 100g de composição atômica Nd₁₅Fe₇₇B₈, apresentando em sua microestrutura pelo menos duas fases, uma fase tetragonal e uma fase rica em Nd.

Abaixo estão as microestruturas das amostras:

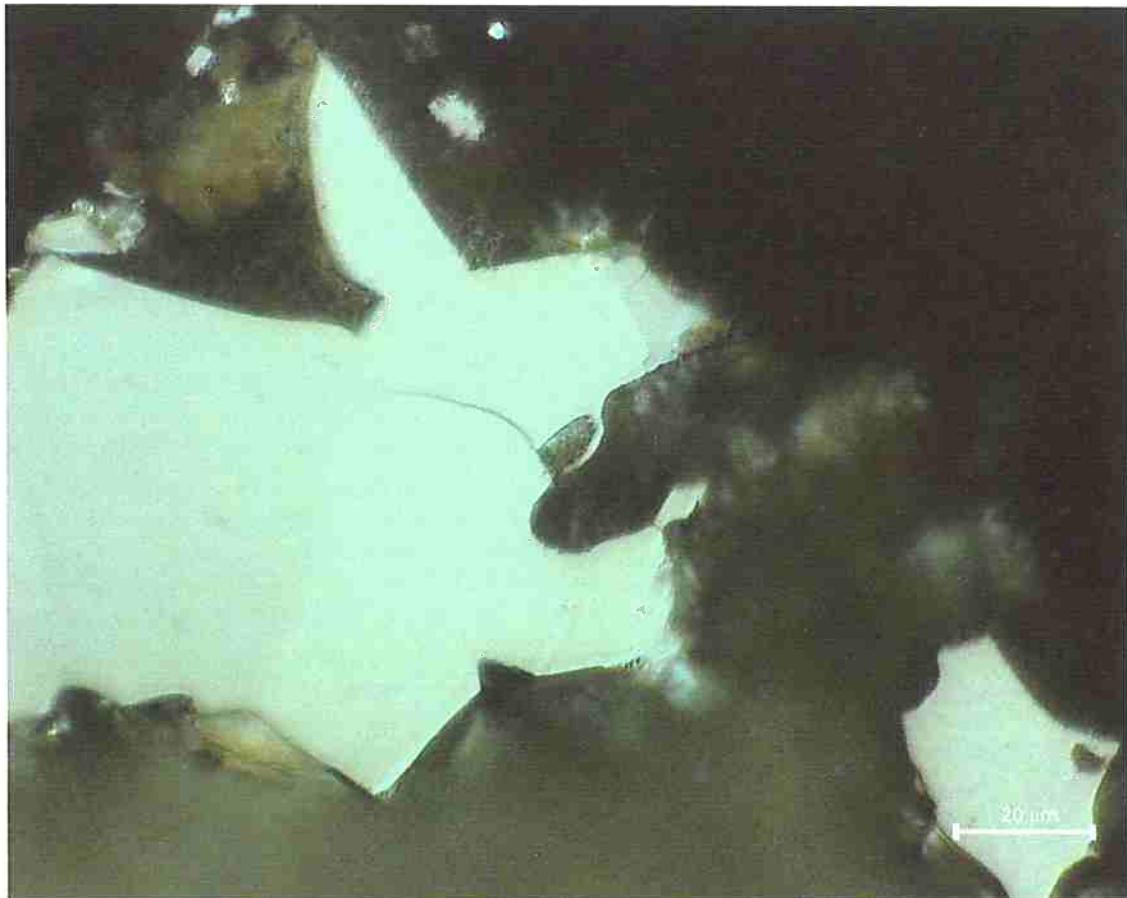
NR 60A:

Figura 4.1-2 - Microestrutura obtida para a amostra NR 60A com aumento de 1000x

Como pode ser visto pela figura 4.1-2, observa-se a presença de duas fases diferentes na amostra NR 60A (24 horas de R-D à 1100^0C e granulometria do Fe e FeB menor que 200#): a primeira na qual há domínios magnéticos – fase ϕ e a segunda cuja morfologia não é tão arredondada e sua cor é acinzentada – fase η .

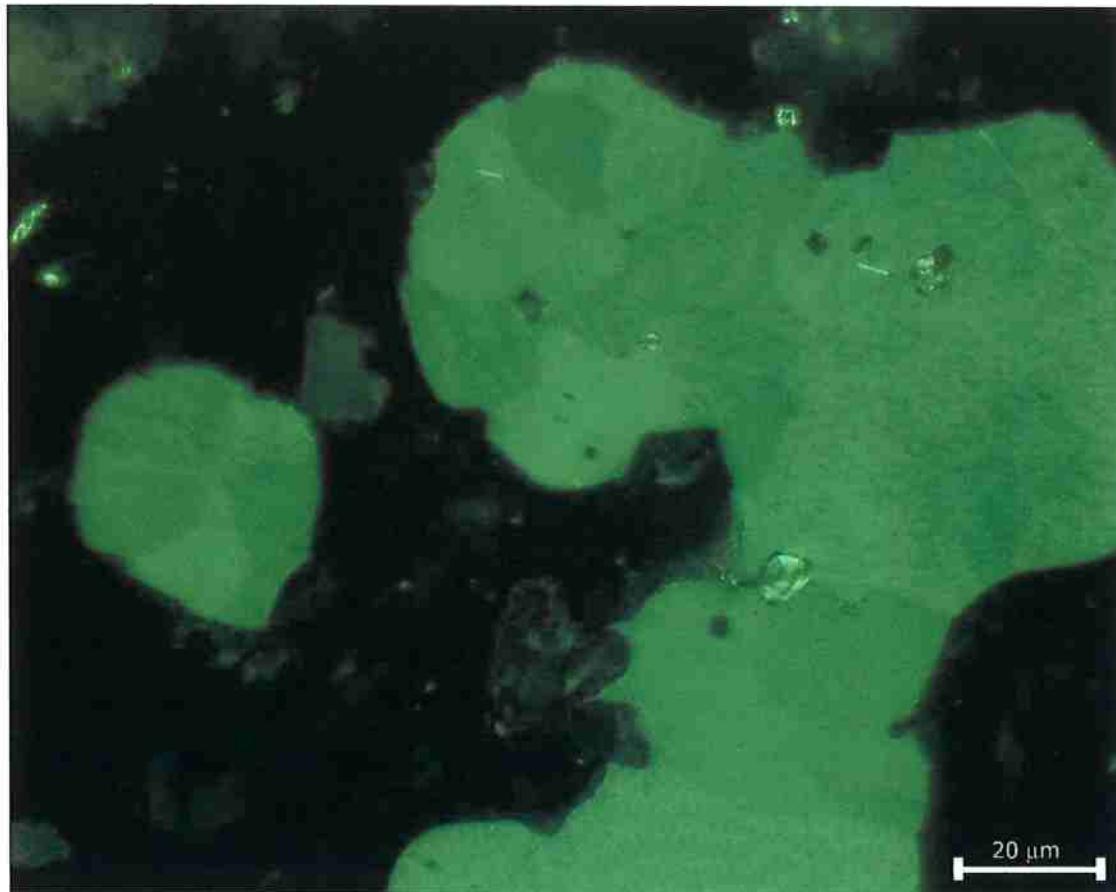
NR 60B:

Figura 4.1-3 - Microestrutura obtida para a amostra NR 60B com aumento de 1000x

Pela figura 4.1-3 pode-se observar duas fases na amostra NR 60B (24 horas de R-D à 1100°C e granulometria do Fe e FeB menor que 325#): na primeira há presença de domínios magnéticos – fase ϕ e a segunda na qual não é observado domínio magnético e apresenta morfologia arredondada – Fe- α .

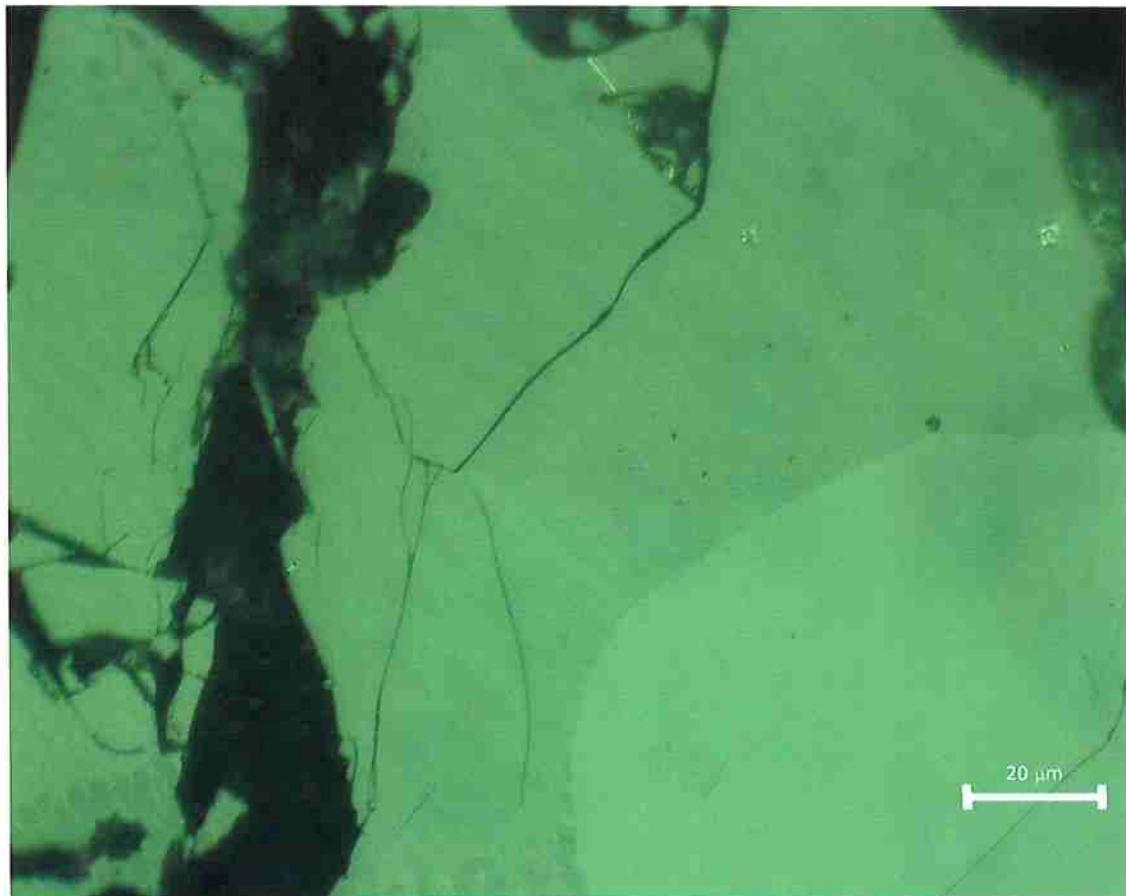
NR 61A:

Figura 4.1-4 - Microestrutura obtida para a amostra NR 61A com aumento de 1000x

A amostra NR 61A (24 horas de R-D à 1150°C e granulometria do Fe e FeB menor que 200#), observada na figura 4.1-4, apresentou duas fases: uma onde há presença de domínios magnéticos – a fase ϕ e outra com ausência desses domínios magnéticos na presença de luz polarizada e com morfologia arredondada – Fe-a.

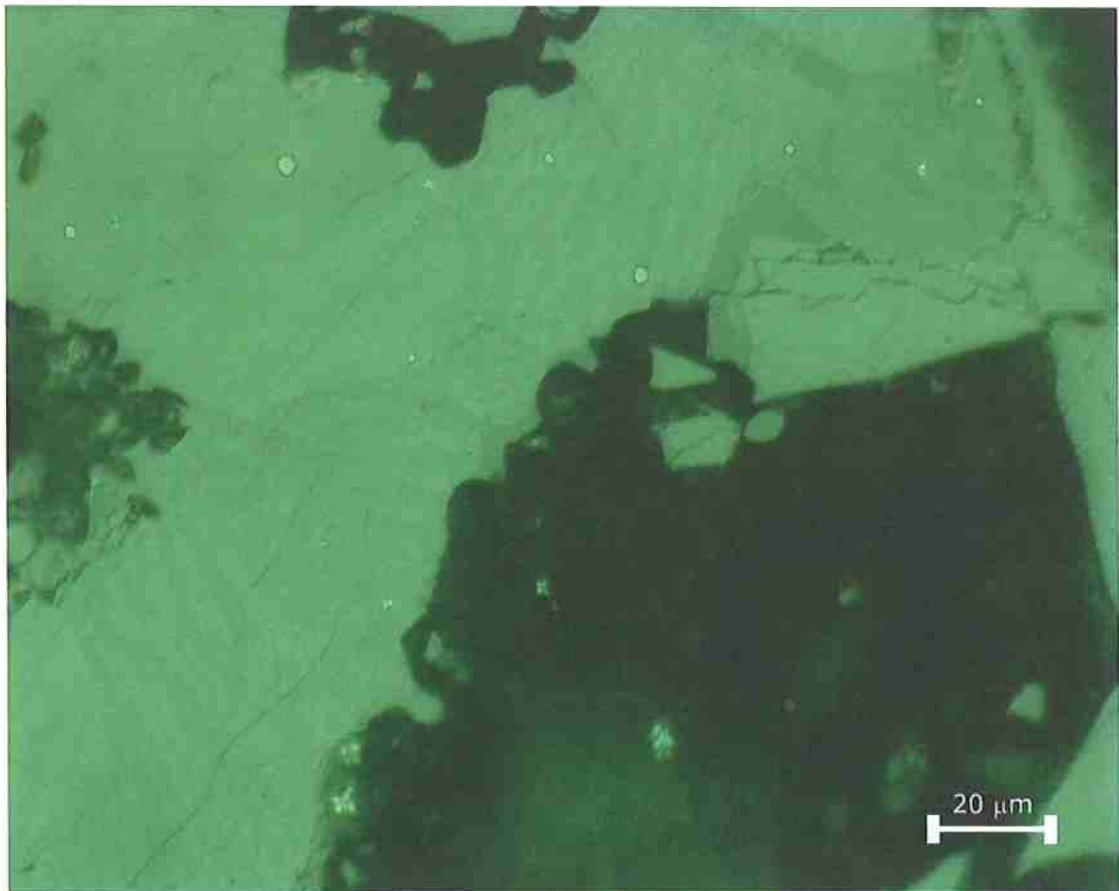
NR 61B:

Figura 4.1-5 - Microestrutura obtida para a amostra NR 61B com aumento de 1000x

Na figura 4.1-5 pôde-se observar duas fases distintas na amostra NR 61B (24 horas de R-D à 1150⁰C e granulometria do Fe e FeB menor que 325#): uma com a presença de domínios magnéticos – fase ϕ – e outra com ausência desses domínios magnéticos e cor acinzentada – fase η .

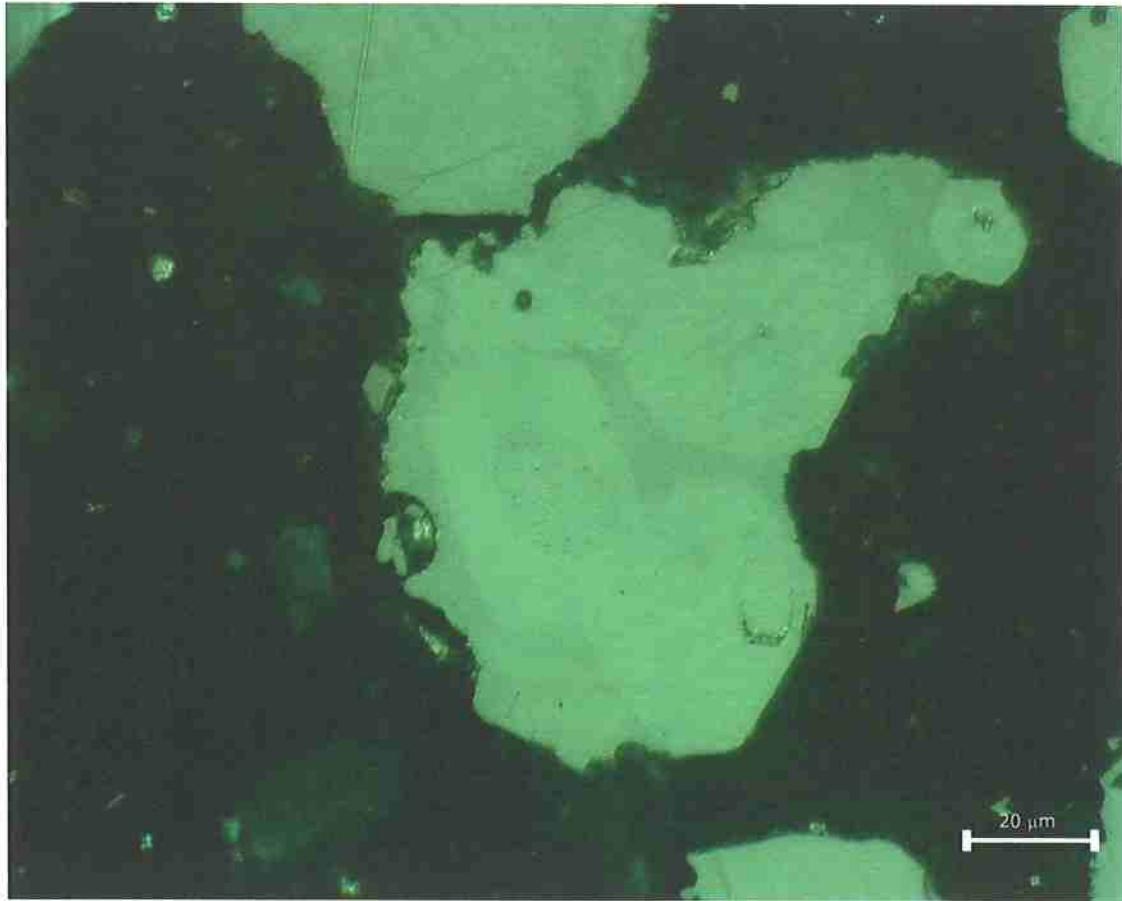
NR 63A:

Figura 4.1-6 - Microestrutura obtida para a amostra NR 63A com aumento de 1000x

Pela foto, figura 4.1-6, da amostra NR 63A (5 horas de R-D à 1100⁰C e granulometria do Fe e FeB menor que 200#) pôde-se observar a presença de duas fases distintas: a primeira apresentando domínios magnéticos – fase ϕ e a segunda cuja morfologia é arredondada e não há presença desses domínios magnéticos – Fe- α .

NR 63B:

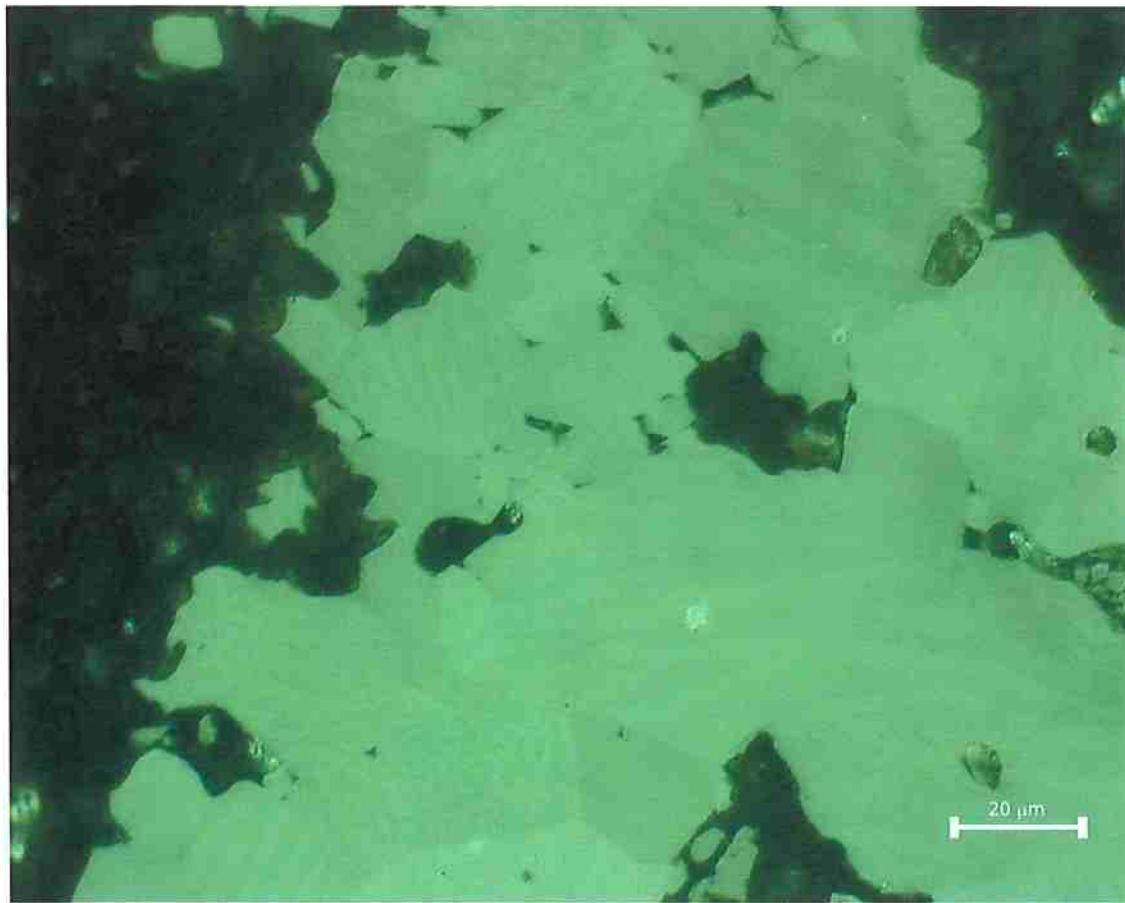


Figura 4.1-7 - Microestrutura obtida para a amostra NR 63B com aumento de 1000x

Acima, na figura 4.1-7, a amostra NR 63B (5 horas de R-D à 1100⁰C e granulometria do Fe e FeB menor que 325#) pode-se observar de três fases distintas: uma com domínios magnéticos – fase ϕ – outra sem domínios e com morfologia arredondada – Fe- α – e uma terceira fase sem domínios magnéticos e cor acinzentada – fases η .

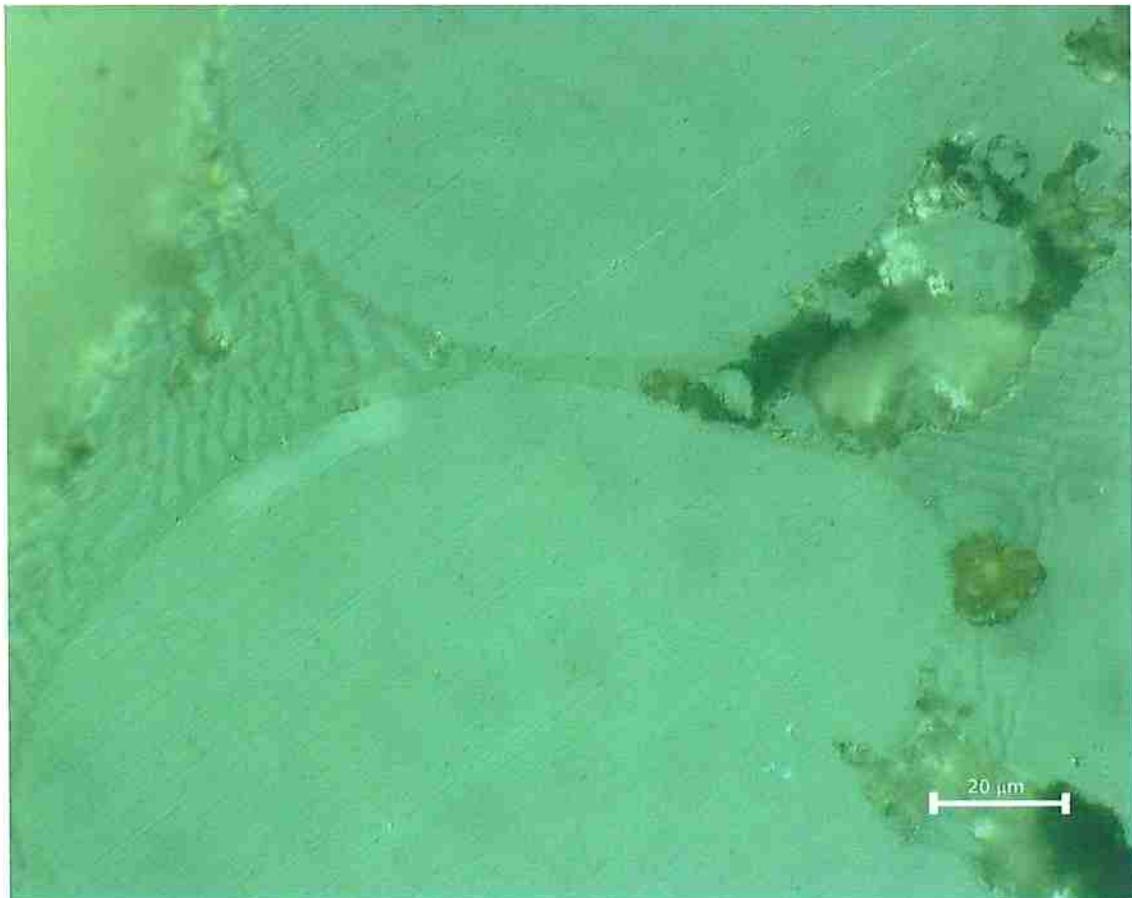
NR 64A:

Figura 4.1-8 - Microestrutura obtida para a amostra NR 64A com aumento de 1000x

Como pode ser visto pela foto da amostra NR 64A (5 horas de R-D à 1150°C e granulometria do Fe e FeB menor que 200#), figura 4.1-8, existem duas fases: uma com a presença de domínios magnéticos – fase ϕ – e outra sem domínios e com morfologia arredondada – Fe- α .

NR 64B:

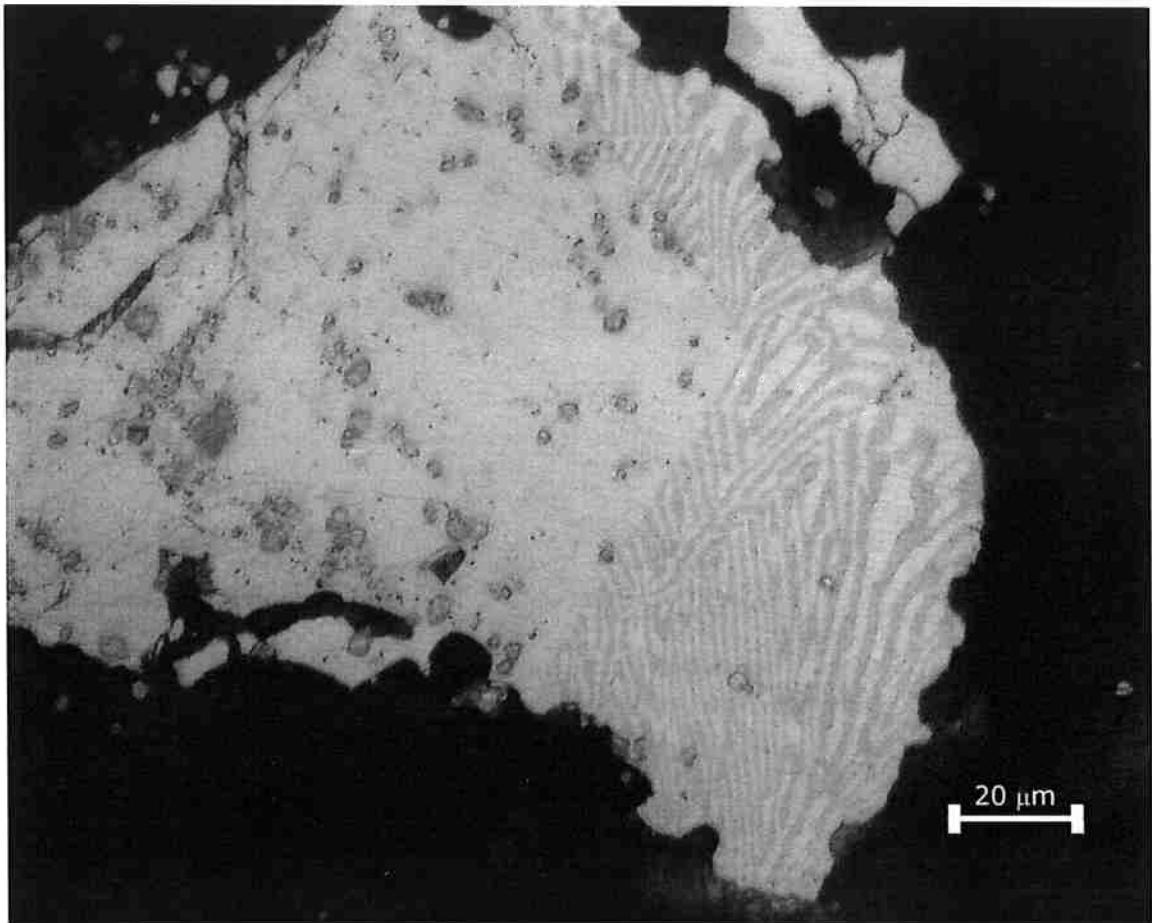


Figura 4.1-9 - Microestrutura obtida para a amostra NR 64B com aumento de 1000x

Na foto da amostra NR 64B (5 horas de R-D à 1150°C e granulometria do Fe e FeB menor que 325#), figura 4.1-9, observam-se duas fases: uma com a presença de domínios magnéticos – fase ϕ – e outra sem domínios magnéticos e com morfologia arredondada – Fe- α . Nessa amostra existem ainda manchas de secagem.

Foi feita contagem da fração volumétrica de ferro e os valores obtidos seguem-se na tabela abaixo 4.1-1:

Amostras	% Fe
NR 60A	6.19
NR 60B	6.93
NR 61A	10.83
NR 61B	9.57
NR 63A	9.30
NR 63B	30.33
NR 64A	32.62
NR 64B	1.78

Tabela 4.1-1 – Análise Quantitativa do Fe das amostras

Pelos valores obtidos na tabela a liga NR 64B (24 horas de R-D à 1150°C e granulometria do Fe e FeB menor que 325#) apresentou menor quantidade de Fe em relação às demais amostras.

A presença da fase η está diretamente relacionada ao teor de boro da liga, sendo a mesma maior quanto maior for o teor desse elemento. Como as ligas obtidas apresentaram teor de boro superior ao apresentado pelo flake esperava-se que essa fase aparecesse. É importante ressaltar que esta fase não apresenta domínio magnético na presença de luz polarizada.

Com relação ao Fe- α formado pôde-se verificar sua presença na maioria das amostras, sendo este um indicativo de que o Fe não foi totalmente reagido.

Pelas fotos observou-se ter formado a fase ϕ em todas as amostras.

Ao comparar-se a microestrutura das amostras com o flake sabe-se, que haverá fases não encontradas nele que estarão presentes nas amostras, como exemplo tem-se a fase η . O tamanho do grão do flake, por ser muito pequeno, não permitiu a visualização

dos domínios magnéticos, sendo este um indicativo de que o tamanho do grão das amostras é superior ao do tamanho do grão do flake.

Os dados obtidos através da metalografia quantitativa das amostras realizadas pelo MEV não servem como parâmetro de comparação, uma vez que o número de medidas feitas para cada amostra foi pequeno, acentuado a margem de erros. Além disso na preparação das cargas a mistura pode não ter sido muito bem feita, interferindo na homogeneidade da amostra e os campos de contagem por serem aleatórios passarem uma idéia errada sobre a quantidade de Fe- α das amostras.

4.2. Curvas de Histerese

Como pode ser visto na figura 4.2-1 abaixo, para o pó de flake, o valor esperado para o momento magnético está próximo de 100 emu/g de material. Este seria o valor esperado para as curvas de histerese das amostras produzidas.

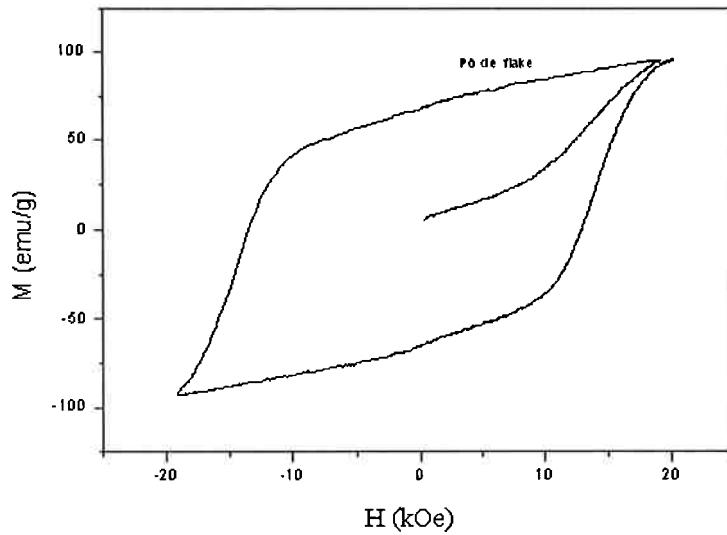


Figura 4.2-1 – Curva de histerese para o pó de flake

As curvas de histerese dos materiais obtidos nos ensaios produziram alguns resultados comparativos conforme seguem abaixo:

(1) Comparação entre amostras feitas à mesma temperatura e com a mesma duração de tempo de R/D, mas com granulometrias das suas matérias-primas diferentes:

a) Redução-Difusão para NR 60A e NR 60B:

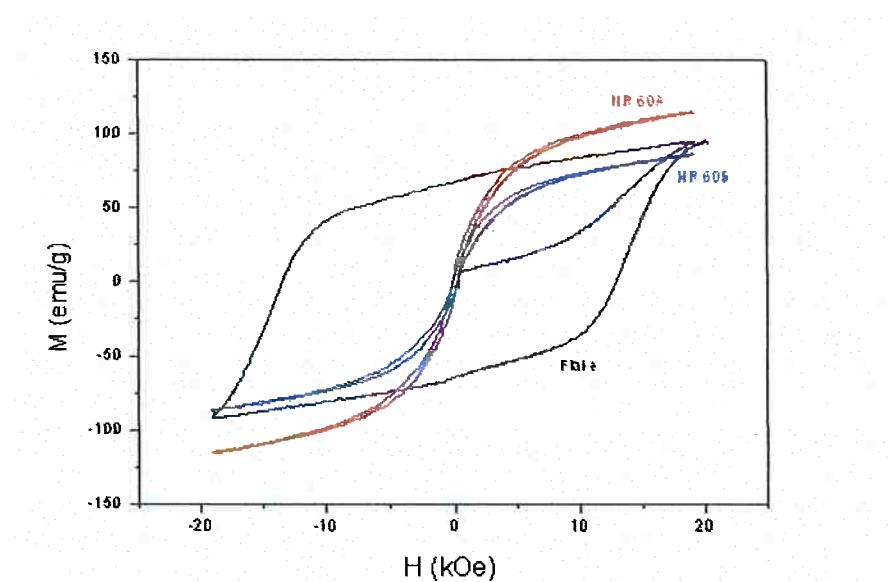


Figura 4.2-2 – Curva de histerese das amostras NR 60A e NR 60B

Na figura 4.2-2 acima verificou-se que para mesmas condições de temperatura e tempo, com diferença apenas nas granulometria dos precursores de Fe e FeB utilizados na preparação das amostras, o momento magnético foi maior para a amostra cuja granulometria desses precursores foi menor que 200# e menor para a amostra cuja granulometria desses mesmos precursores foi menor que 325#. Com relação à coercividade, não há diferenças significativas entre as duas amostras.

Ambas as amostras se comparadas com o flake apresentaram valores do momento magnético próximos ao momento magnético apresentado pelo mesmo, enquanto a coercividade do flake e a coercividade exibida pelas amostras diferem demasiadamente.

Na amostra NR 60A (24 horas de R-D à 1100°C e granulometria do Fe e FeB menor que 200#) o momento magnético foi maior do que o apresentado pelo flake, enquanto que a amostra NR 60B (24 horas de R-D à 1100C e granulometria do Fe e FeB menor que 325#) o momento magnético foi menor que o apresentado pelo flake.

b) Redução-Difusão para NR 61A e NR 61B:

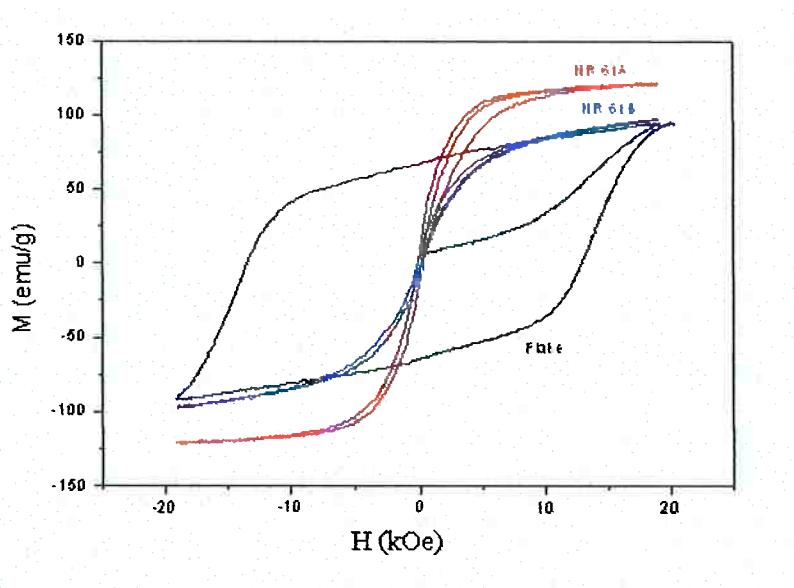


Figura 4.2-3 - Curva de histerese das amostras NR 61A e NR 61B

Na figura 4.2-3 pôde-se constatar uma diferença entre os momentos magnéticos apresentados pelas amostras, sendo o mesmo maior para a amostra NR 61A (24 horas de R-D à 1150°C e granulometria do Fe e FeB menor que 200#) e menor para a amostra NR

61B (24 horas de R-D à 1150⁰C e granulometria do Fe e FeB menor que 325#).

Novamente com relação à coercividade, não é verificada uma variação significativa entre as amostras citadas.

Se comparados ao flake os valores dos momentos magnéticos e das coercividades das amostras, verifica-se que a amostra NR 61A apresentou momento superior ao apresentado pelo flake e coercividade inferior, enquanto que a amostra NR 61B apresentou momento próximo ao apresentado pelo flake e coercividade novamente inferior.

c) redução-Difusão para NR 63A e NR 63 B:

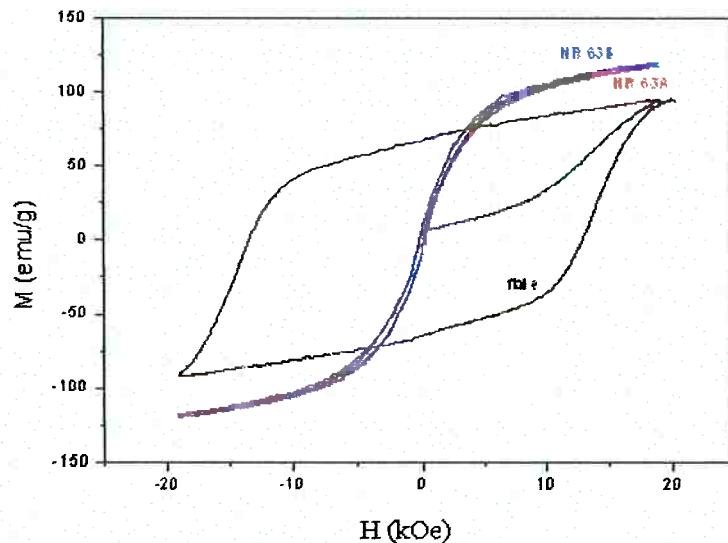


Figura 4.2-4 - Curva de histerese das amostras NR 63A e NR 63B

Nesse caso embora as condições de temperatura e tempo sejam as mesmas para ambas as amostras, novamente há variação na granulometria dos precursores FeB e Fe (NR 63A - 5 horas de R-D à 1150⁰C e granulometria do Fe e FeB menor que 200# e NR 63B - 5 horas de R-D à 1150⁰C e granulometria do Fe e FeB menor que 325#). Neste

caso não foram verificadas diferenças significativas nos valores dos momentos magnéticos e das coercividades entre as mesmas.

d) Redução-Difusão para NR 64A e NR 64B:

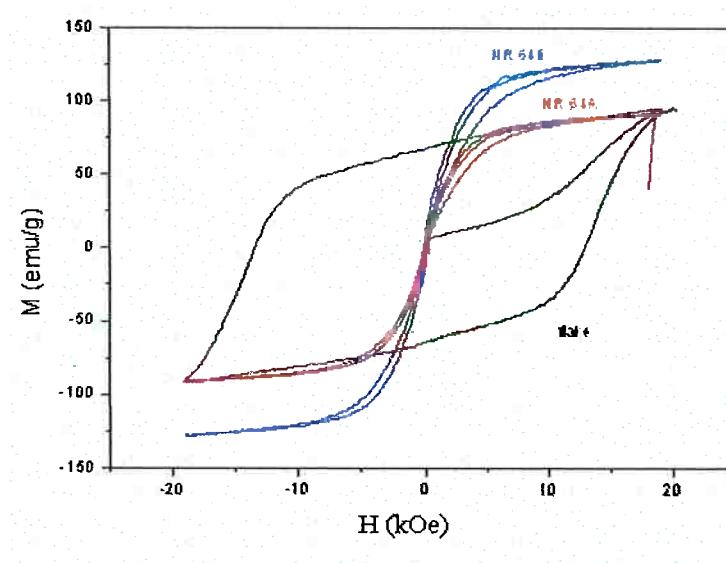


Figura 4.2-5 - Curva de histerese das amostras NR 64A e NR 64B

Na figura 4.2-5 pôde-se verificar uma razoável diferença entre os valores das duas amostras com relação ao momento magnético: a amostra NR 64B (5 horas de R-D à 1150^0C com granulometria do Fe e FeB menor que 325#) apresentou momento magnético superior não somente ao momento magnético apresentado pela amostra NR 64A (5 horas de R-D à 1150^0C com granulometria do Fe e FeB menor que 200#), mas também ao momento apresentado pelo flake. Novamente a variação na coercividade observada entre as amostras não apresentou diferenças significativas.

A amostra NR 64B apresentou momento magnético superior ao apresentados pelo flake, enquanto que a amostra NR 64A apresentou momento próximo ao momento apresentado pelo flake.

(2) Comparação entre amostras realizadas em temperaturas diferentes e com a mesma duração de tempo de R/D, e com as mesmas granulometrias:

a) Redução-Difusão para NR 60A e NR 61A:

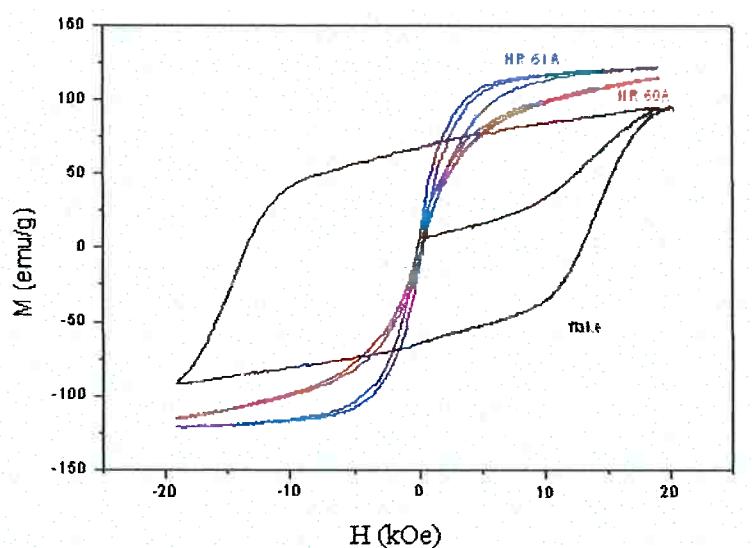


Figura 4.2-6 - Curva de histerese das amostras NR 60A e NR 61A

Comparando-se amostras com condições de tempo e granulometria dos pós de Fe e de FeB iguais, mas com temperaturas de redução-difusão diferentes pôde-se verificar que houve diferença significativa somente em relação ao momento magnético e não em relação à coercividade. O momento magnético foi maior para a amostra cuja temperatura de R-D foi de 1150°C (NR 61A) e menor para a amostra de 1100°C (NR 60A).

b) Redução-Difusão para NR 60B e NR 61B:

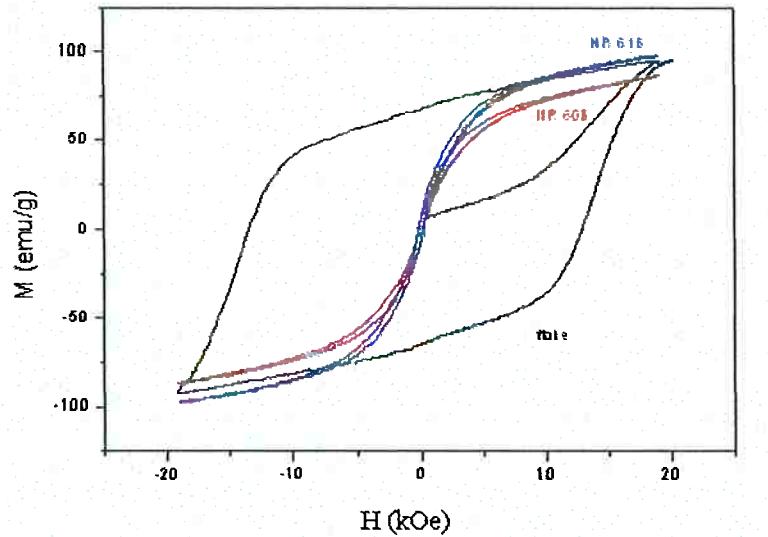


Figura 4.2-7 - Curva de histerese das amostras NR 60B e NR 61B

Novamente a comparação foi feita entre duas amostras que houve somente variação entre as temperaturas de redução-difusão. Assim como no curva da figura 4.2-6, a amostra cuja temperatura de R-D foi de 1150°C (NR 61B) apresentou momento magnético superior ao momento apresentado pela amostra cuja R-D foi realizada à temperatura de 1100°C (NR 60B). A coercividade não apresentou diferença significativa entre as amostras.

c) Redução-Difusão para NR 63A e NR 64A:

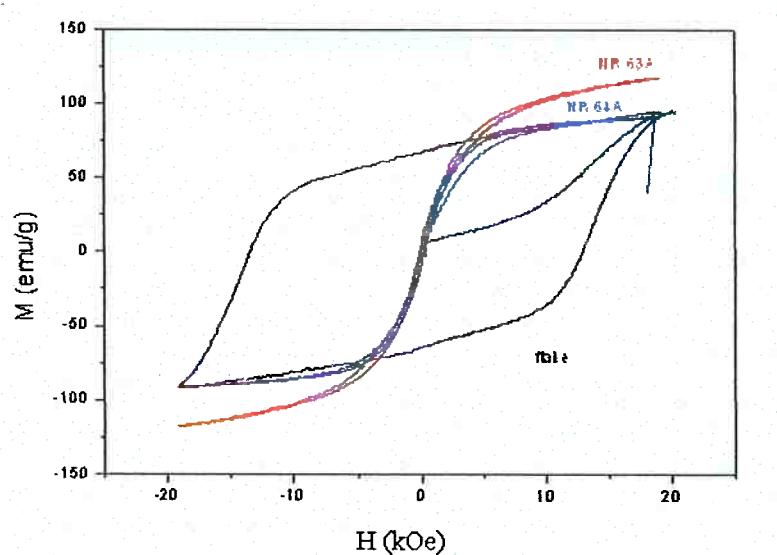


Figura 4.2-8 - Curva de histerese das amostras NR 63A e NR 64A

Na comparação realizada acima entre amostras cuja redução-difusão foram feitas à 1100°C para NR 63A e à 1150°C para NR 64A, o momento magnético foi superior para a amostra cuja temperatura de R-D foi menor. A coercividade não variou muito entre as duas amostras.

d) Redução-Difusão para NR 63B e NR 64B:

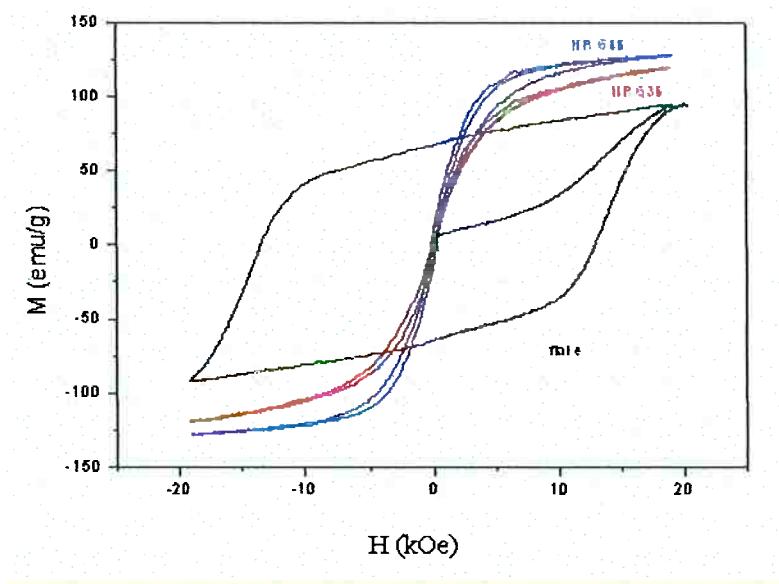


Figura 4.2-9 - Curva de histerese das amostras NR 63B e NR 64B

Entre as duas amostras cujas R-D foram realizadas pelo mesmo tempo e com a mesma granulometria dos precursores Fe e FeB: menor que 325#, pôde-se verificar que as coercividades foram praticamente as mesmas, enquanto que a amostra NR 64B (5 horas de R-D à 1150⁰C) apresentou momento magnético superior ao apresentado pela amostra NR 63B (5 horas de R-D à 1100⁰C).

(3) Comparação entre amostras de granulometrias e temperaturas diferentes, mas com mesma duração de tempo de R/D:

a) Redução-Difusão para NR 60A e NR 61B:

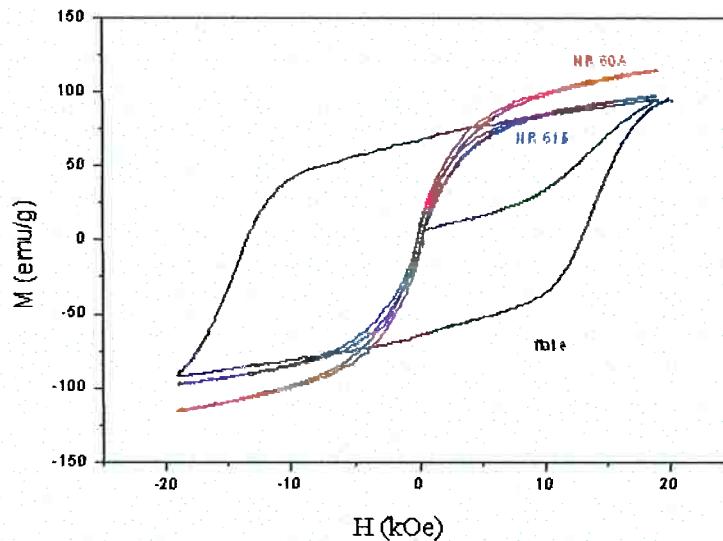


Figura 4.2-10 - Curva de histerese das amostras NR 60A e NR 61B

Nesse caso existiram duas condições diferentes, a temperatura e a granulometria dos pós de Fe e FeB e apenas uma em comum, o tempo. Dessa comparação pode-se verificar que a amostra cuja R-D foi feita à 1100°C com granulometria dos precursores menor que 200# (NR 60A) apresentou maior valor para o momento magnético que a amostra com R-D realizada à 1150°C com granulometria dos precursores menor que 325# (NR 61B). A coercividade não variou muito.

b) Redução-Difusão para NR 61A e NR 60B:

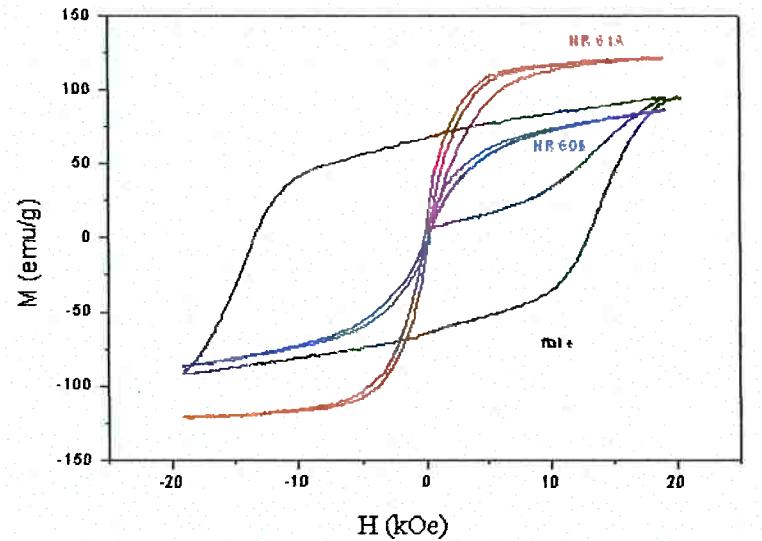


Figura 4.2-11 - Curva de histerese das amostras NR 61A e NR 60B

Com essas curvas fez-se a comparação entre amostras cuja duração da R-D foi a mesma, enquanto que a temperatura e a granulometria do Fe e FeB de cada amostra foram diferentes. Pode-se verificar que para a amostra NR 61A (-200# e R-D à 1150°C) o momento foi superior ao apresentado pela amostra NR 60B (-325# e R-D à 1100°C). A coercividade praticamente foi a mesma.

c) Redução-Difusão para NR 63A e NR 64B:

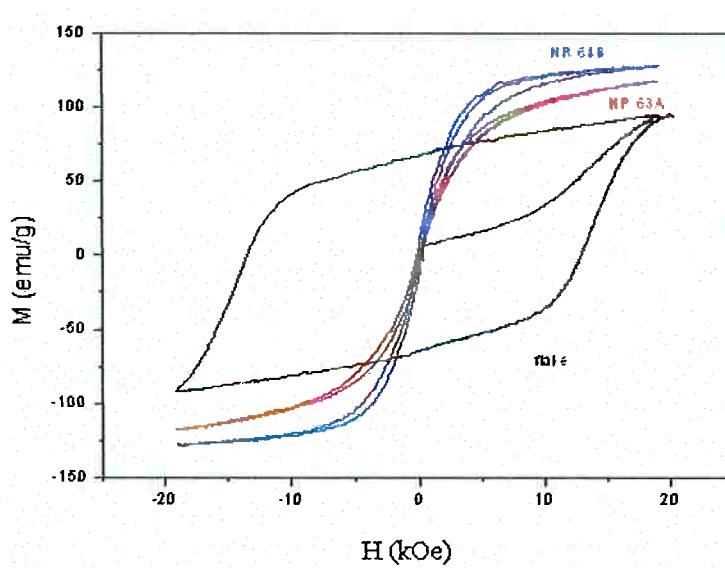


Figura 4.2-12 - Curva de histerese das amostras NR 63A e NR 64B

Para essas duas amostras os momentos magnéticos estão próximos, sendo o momento apresentado pela amostra NR 64B (-325# e R-D à 1150°C) pouco maior que o apresentado pela amostra NR 63A (-200# 3 R-D à 1100°C). Quanto à coercividade, foram obtidos praticamente os mesmos valores para as duas amostras.

d) Redução-Difusão para NR 64A e NR 63B:

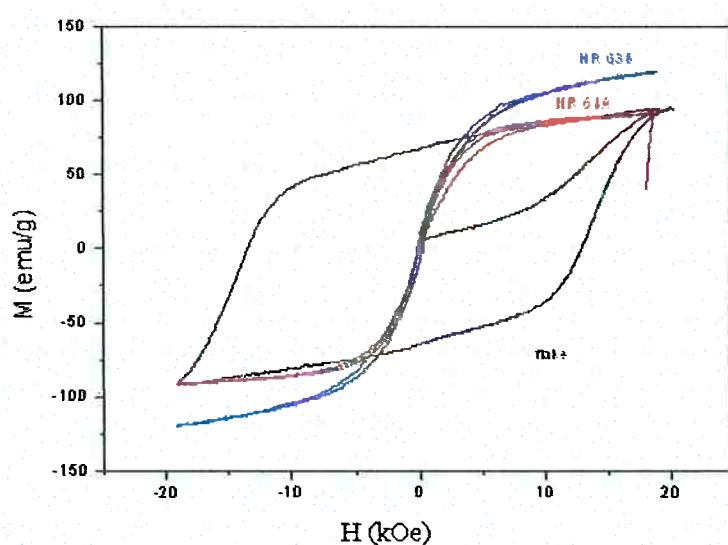


Figura 4.2-13 - Curva de histerese das amostras NR 64A e NR 63B

Como pode ser observado, para a amostra NR 63B (-325# e R-D à 1100°C) o momento magnético foi maior que para a amostra NR 64A (-200# e R-D à 1150°C), sendo o valor do momento desta, por sua vez, praticamente o mesmo do flake. A coercividade não variou muito entre as amostras.

(7) Comparação entre amostras de mesma granulometria e mesma temperatura, mas duração de tempos diferentes de R/D:

a) Redução-Difusão para NR 60A e NR 63A:

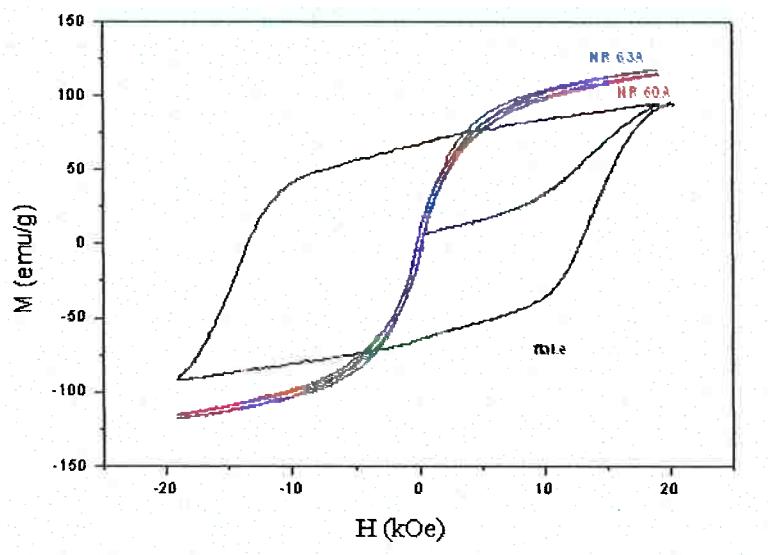


Figura 4.2-14 - Curva de histerese das amostras NR 60A e NR 63A

Pela comparação entre amostras cuja R-D foi feita à mesma temperatura e os precursores Fe e FeB com granulometria menor que 200#, variando-se apenas o tempo de duração dos ensaios (NR 63A - 5 horas de R-D à 1100⁰C com granulometria do Fe e FeB menor que 200#, NR 60A - 24 horas de R-D à 1100⁰C com granulometria do Fe e FeB menor que 200#), pôde-se verificar que os valores dos momentos magnéticos foram praticamente os mesmos e as coercividades também.

b) Redução-Difusão para NR 60B e NR 63B:

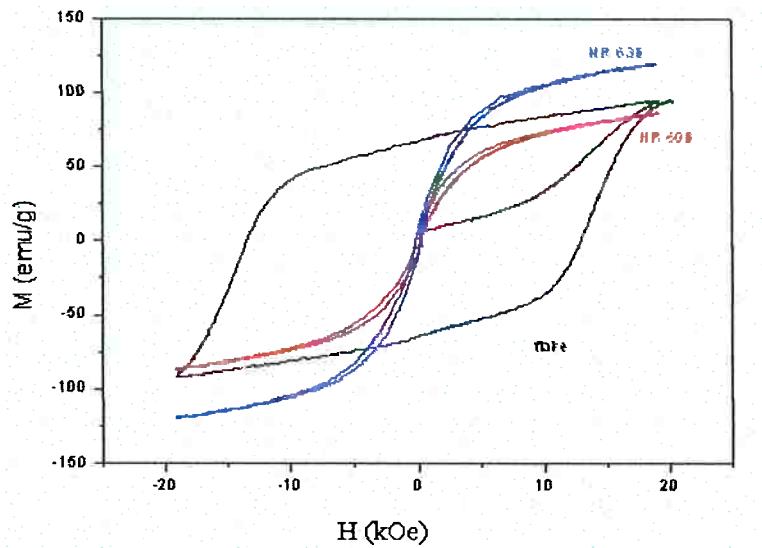


Figura 4.2-15 - Curva de histerese das amostras NR 60B e NR 63B

Nesse caso a comparação feita, assim como no caso anterior, foi entre amostras que somente a duração da R-D variou entre 5 horas para NR 63B e 24 horas para NR 60B, de restante a temperatura de R-D foi a mesma 1100°C e a granulometria dos precursores Fe e FeB foi menor que 325#. Como pôde-se observar a amostra que teve menor tempo de duração do ensaio apresentou maior momento magnético que a de maior tempo de duração. A coercividade continua sendo praticamente a mesma.

c) Redução-Difusão para NR 61A e NR 64A:

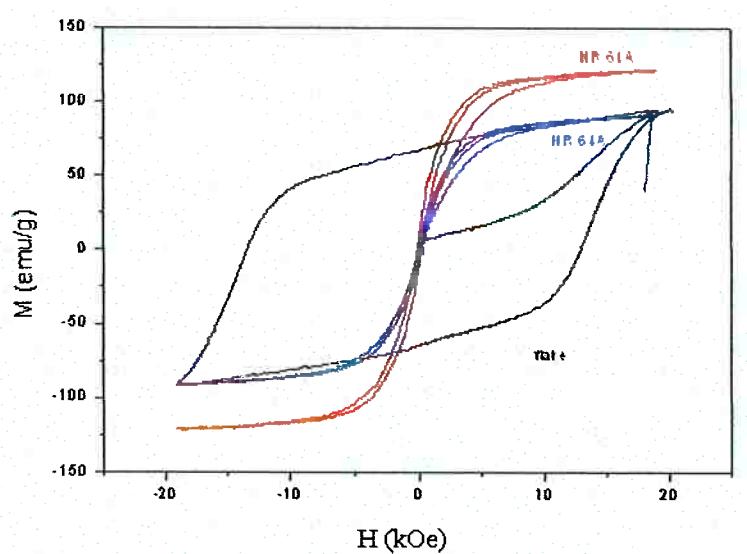


Figura 4.2-16 - Curva de histerese das amostras NR 61A e NR 64A

Nesse caso fez-se comparação entre amostras cuja R-D foi feita à 1150⁰C e granulometria dos pós de Fe e FeB de -200#. Como pôde ser observado para a amostra NR 61A cujo tempo de R-D foi de 24 horas o momento magnético acabou sendo maior que o da amostra cujo tempo de R-D foi de 5 horas. Com relação à coercividade verificou-se que a mesma não apresenta diferenças significativas entre as amostras.

d) Redução-Difusão para NR 61B e NR 64B:

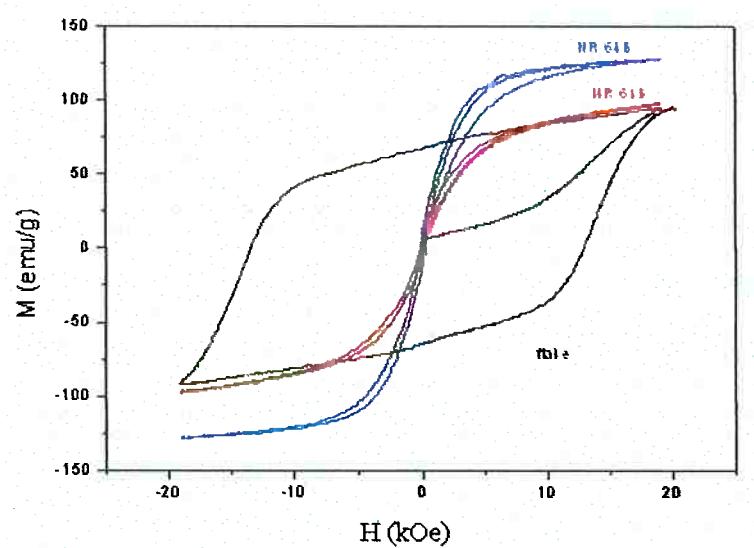


Figura 4.2-17 - Curva de histerese das amostras NR 61B e NR 64B

Mais uma vez pôde-se estar verificando que a amostra cujo tempo de duração da R-D foi menor (NR 64B – 5 horas de R-D à 1150°C e granulometria do Fe e FeB menor que 325#), o momento magnético foi maior que o da amostra cuja duração da R-D foi mais longa – 24 horas (NR 61B – R-D à 1150°C e granulometria do Fe e FeB menor que 325#).

(8) Comparação entre amostras de diferentes granulometrias e diferentes tempos de duração, mas com mesma temperatura de R/D:

a) Redução-Difusão para NR 60A e NR 63B:

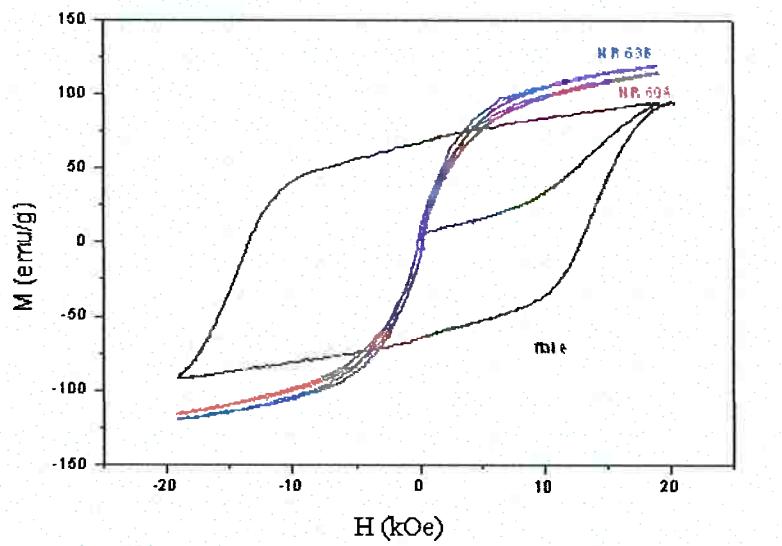


Figura 4.2-18 - Curva de histerese das amostras NR 60A e NR 63B

Sendo o fator temperatura de redução-difusão a única constante nesta comparação – 1100°C , pôde-se observar que para amostra NR 63B (-325# e 5 horas de R-D) e para a amostra NR 60A (-200# e 24 horas de R-D), o momento magnético da amostra NR 63B ligeiramente superior ao momento da amostra NR 60A.

b) Redução-Difusão para NR 60B e NR 63A:

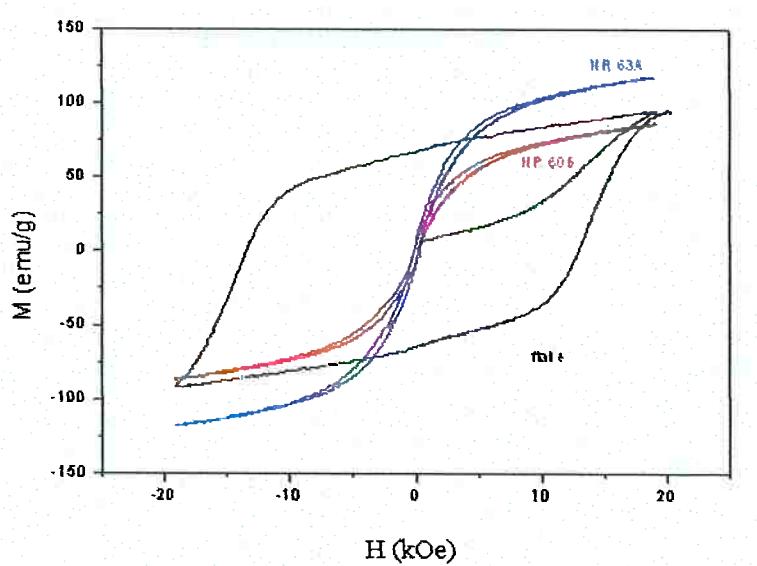


Figura 4.2-19 - Curva de histerese das amostras NR 60B e NR 63A

Nesse caso a amostra NR 63A (5 horas de R-D à 1100°C e granulometria do Fe e FeB menor que 200#) apresentou momento magnético superior ao apresentado pela amostra NR 60B (24 horas de R-D à 1100°C e granulometria do Fe e FeB menor que 325#). Quanto à coercividade, foi possível verificar que é praticamente a mesma.

c) Redução-Difusão para NR 61A e NR 64B:

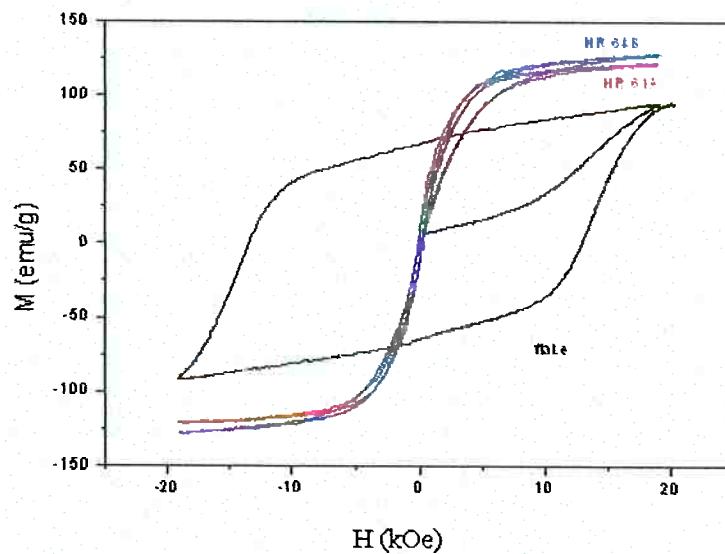


Figura 4.2-20 - Curva de histerese das amostras NR 61A e NR 64B

Na figura 4.2-20 fez-se comparação entre amostras que somente a temperatura de R-D foi a mesma - 1150°C, a granulometria e o tempo de R-D foram diferentes: NR 61A (24 horas de R-D e granulometria do Fe e FeB menor que 200#) e NR 64B (5 horas de R-D e granulometria menor que 325#). Como pôde ser observado o momento magnético da amostra NR 64B apresentou momento magnético ligeiramente superior ao apresentado pela amostra NR 61A.

Com relação à coercividade não houve grandes diferenças entre os valores obtidos.

d) Redução-Difusão para NR 61B e NR 64A:

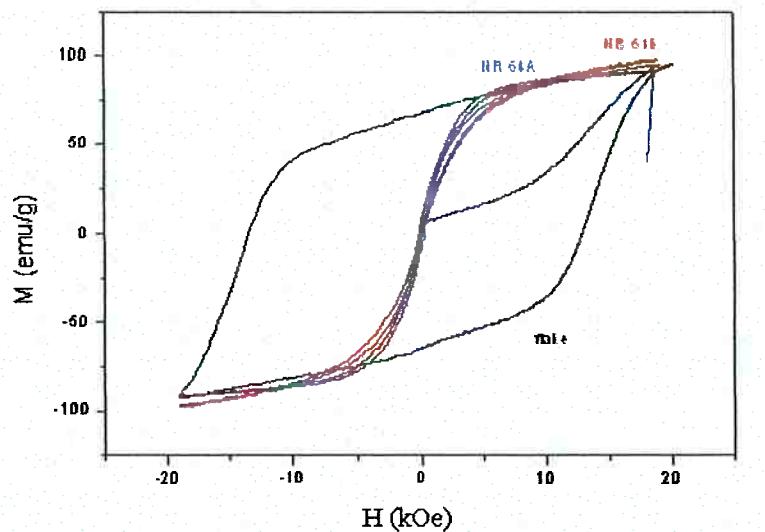


Figura 4.2-21 - Curva de histerese das amostras NR 61B e NR 64A

Na figura 4.2-21 pôde-se observar que os valores dos momentos magnéticos e da coercividade não apresentaram diferenças demasiadas entre a amostra NR 61B (-325# e 24 horas de R-D), cujo momento magnético foi ligeiramente superior ao da amostra NR64A (-200# e 5 horas de R-D). Ambos valores estão próximos ao momento apresentado pelo flake.

(9) Comparação entre amostras de mesma granulometria, mas tempo e temperatura diferentes de R/D:

a) Redução-Difusão para NR 60A e NR 64A:

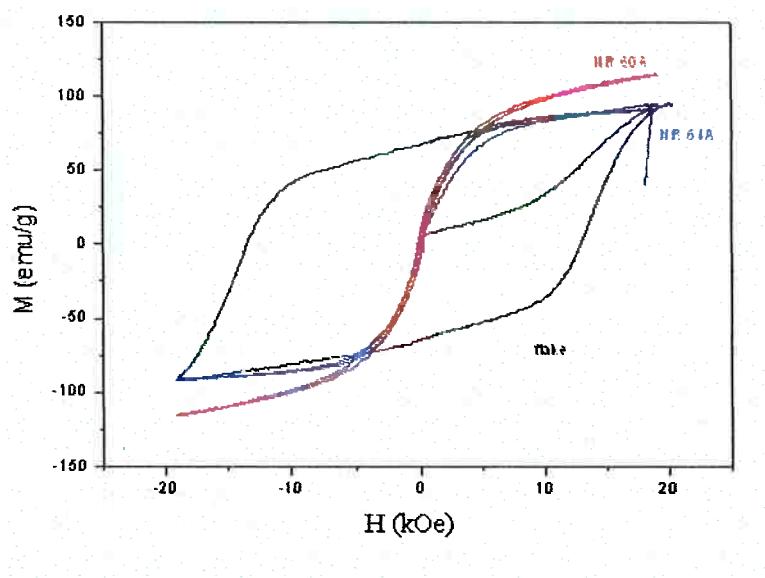


Figura 4.2-22 - Curva de histerese das amostras NR 60A e NR 64A

Na figura 4.2-22, pôde-se observar que a amostra NR 60A (24 horas de R-D à 1100°C) apresentou momento magnético superior ao apresentado pela amostra NR 64A (5 horas de R-D à 1150°C). Quanto à coercividade, os valores observados estão bastante próximos estas amostras.

b) Redução-Difusão para NR 60B e NR 64B:

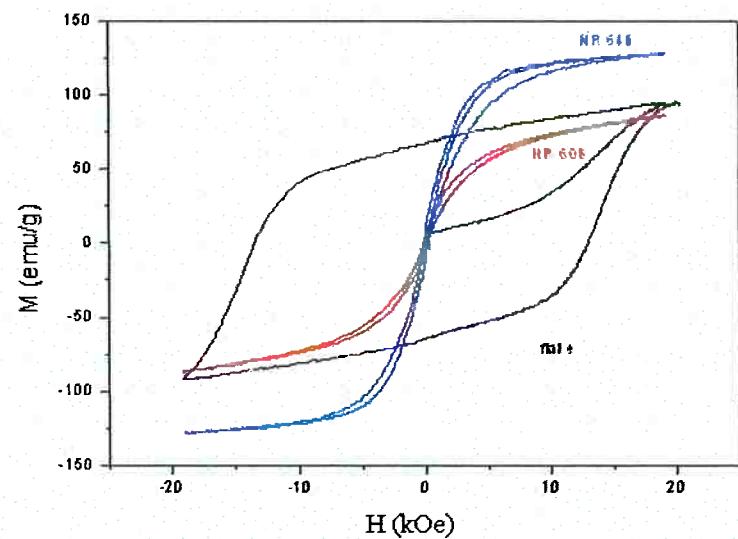


Figura 4.2-23 - Curva de histerese das amostras NR 60B e NR 64B

Como pôde-se notar a amostra NR 64B (5 horas de R-D à 1150°C e granulometria do Fe e FeB menor que 325#) apresentou momento bastante superior aos apresentados pela amostra NR 60B (24 horas de R-D à 1100°C e granulometria do Fe e FeB menor que 325#). A coercividade mais uma vez não apresentou grandes diferenças entre as amostras.

c) Redução-Difusão para NR 61A e NR 63A:

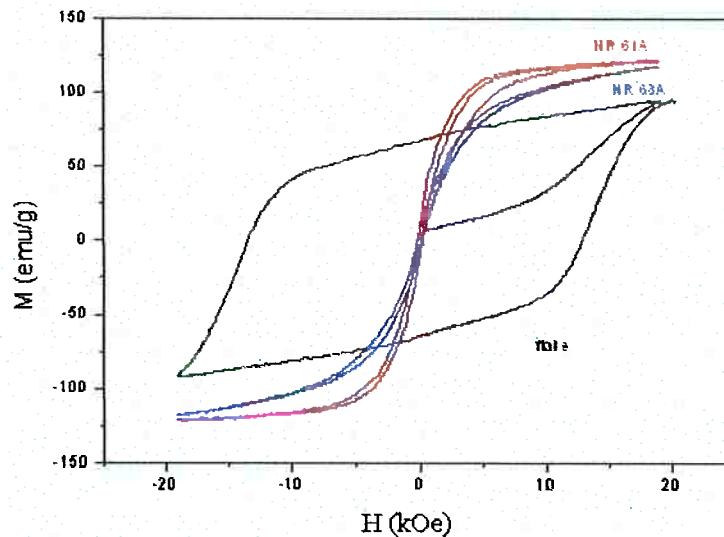


Figura 4.2-24 - Curva de histerese das amostras NR 61A e NR 63A

As amostras apresentaram valores próximos entre seus momentos magnéticos. A NR 61A (24 horas de R-D à 1150⁰C e granulometria do Fe e FeB menor que 200#) apresentou momento ligeiramente superior ao apresentado pela amostra NR 63A (5 horas de R-D à 1100⁰C e granulometria do Fe e FeB menor que 200#). Não houve diferenças significativas entre as coercividades apresentadas pelas amostras.

d) Redução-Difusão para NR 61B e NR 63B:

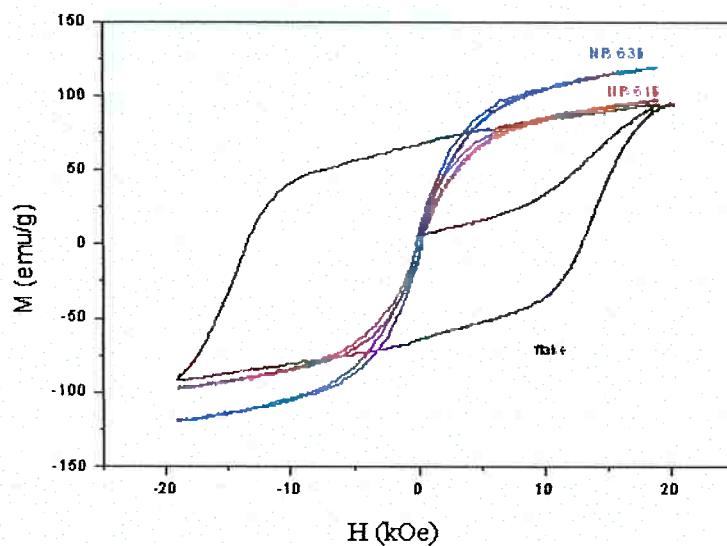


Figura 4.2-25 - Curva de histerese das amostras NR 61B e NR 63B

Na figura 4.2-25 pôde-se observar que a NR 61B (24 horas de R-D à 1150⁰C e granulometria do Fe e FeB menor que 325#) obteve momento magnético inferior ao apresentado pela amostra NR 63B (5 horas de R-D à 1100⁰C e granulometria do Fe e FeB menor que 325#).

Do exposto acima, através das curvas levantadas, pôde-se chegar à seguinte tabela 4.2-1 com os valores dos momentos máximos de cada amostra:

Amostra	M (emu/g)
flake	95.62
NR 60A	115.24
NR 60B	86.87
NR 61A	122.15
NR 61B	97.95
NR 63A	118.18
NR 63B	120.10
NR 64A	91.90
NR 64B	128.84

Tabela 4.2-1 – Momentos máximos obtidos para cada amostra

O elevado momento magnético e a baixa coercividade são justificados pela grande quantidade de Fe- α nas amostras, material este que apresenta uma pequena coercividade e um elevado momento magnético, interferindo nas propriedades magnéticas da liga obtida.

4.3. Curvas obtidas do TMA

Sabendo-se que a curva do ensaio de TMA para o imã de NdFeB apresenta um pico próximo aos 400°C tanto no aquecimento quanto no resfriamento, podendo ser considerado sinônimo de presença da fase 2:14:1, como pode ser visto nas figuras 4.3-1 e 4.3-2. Além desse pico existem ainda outros picos: o do FeB e do Fe₂B. O primeiro aparece por volta de 300°C enquanto que o segundo por volta de 500°C - esses dois picos só aparecem no aquecimento. Picos de fases magneticamente moles se apresentam não tão acentuados, mas bastante suaves, praticamente no formato de uma onda, como para o Fe, FeB e Fe₂B.

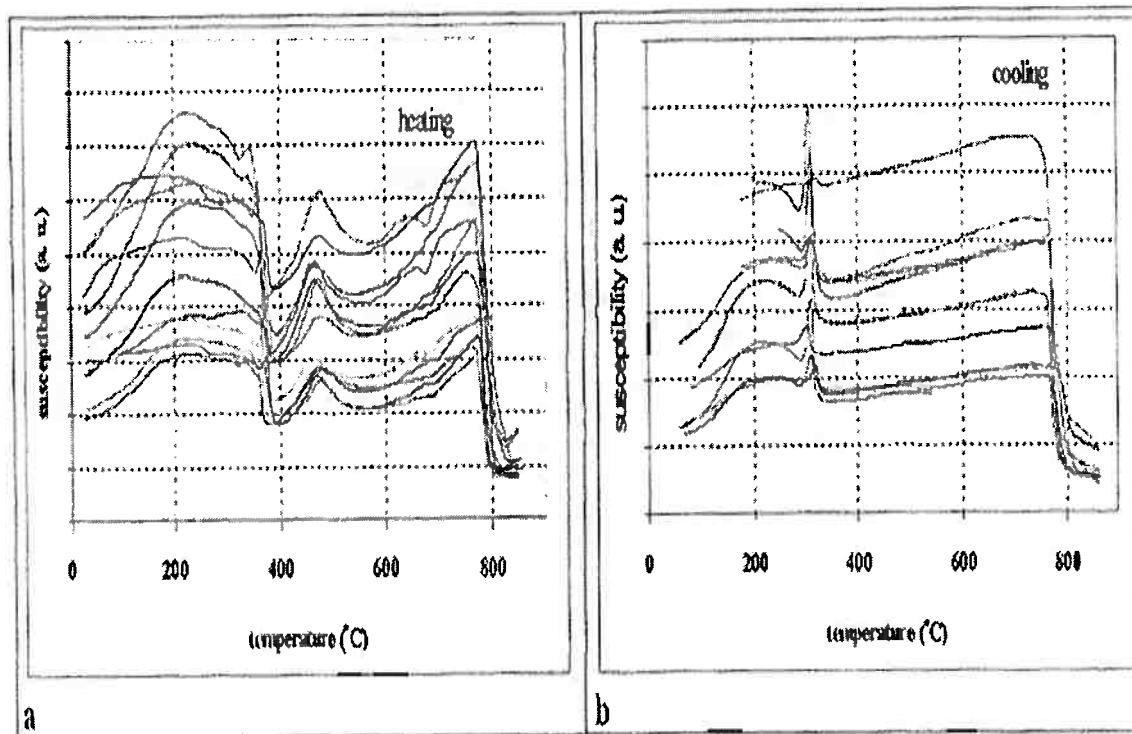


Figura 4.3-1 – Curvas de (a) aquecimento e (b) resfriamento do pó de NdFeB após R-D^[13]

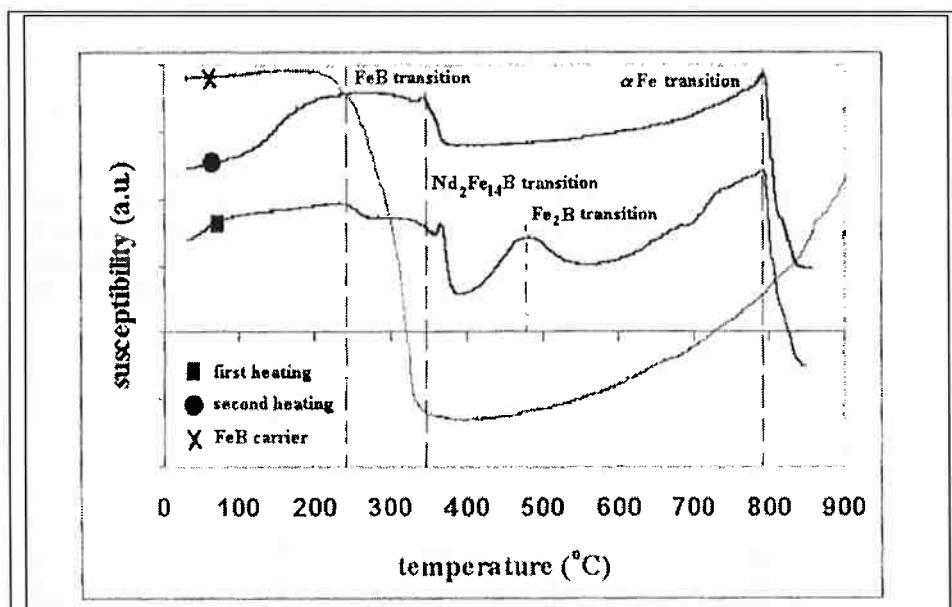


Figura 4.3-2 – Curvas termomagnéticas das matérias-primas Nd e FeB usadas no processo R-D para imãs de NdFeB^[13]

Para o flake – liga de NdFeB obtida a partir do processo Magnequench – tanto no aquecimento, quanto no resfriamento aparecem dois picos bem definidos, sendo o maior da liga obtida Nd₂Fe₁₄B e o menor da liga Nd₂Fe₂₃B₃, como na figura 4.3-3 abaixo:

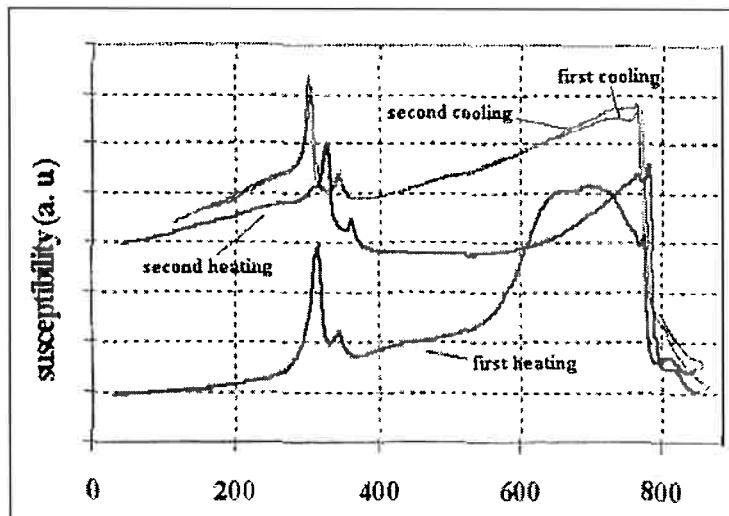


Figura 4.3-3 – Curvas de aquecimento e resfriamento do flake no ensaio do TMA^[13]

As curvas dos materiais obtidos nos ensaios de TMA produziram alguns resultados comparativos conforme seguem abaixo:

(1) Comparação entre amostras cuja R/D foram feitas à mesma temperatura e pelo mesmo tempo, mas com granulometrias das suas matérias-primas diferentes:

a) Redução-Difusão para NR 60A e NR 60B:

Aquecimento:

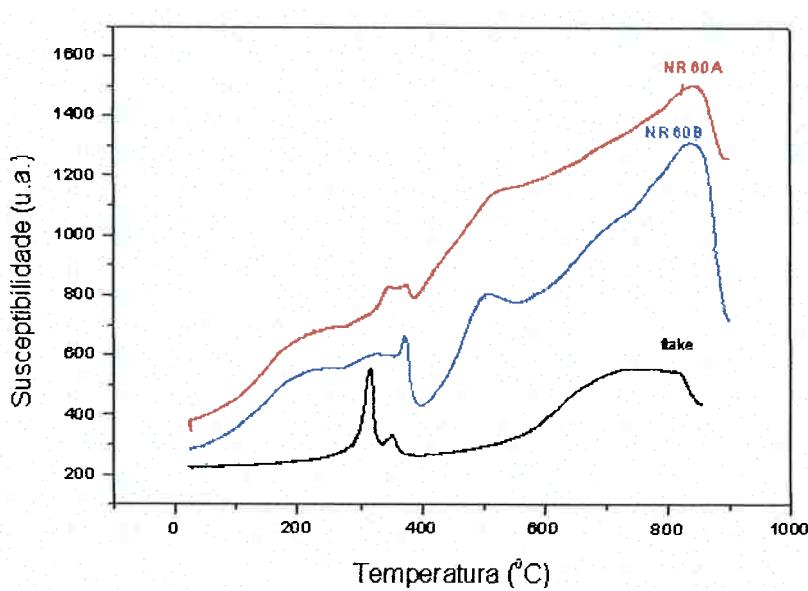


Figura 4.3-4 – Curvas de aquecimento para amostras NR 60A e NR 60B

Pelas curvas obtidas na figura 4.3-4 verificou-se que em nenhuma delas o pico indicativo da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ no flake – o menor pico – apareceu. Com relação ao pico da fase 2:14:1, na amostra NR 60B (24 horas de R-D à 1100°C e granulometria do Fe e do FeB menor que 325#), apesar de ser pequeno em relação ao pico dessa mesma fase no flake, apareceu e mostrou-se ligeiramente superior ao apresentado pela amostra NR 60A (24 horas de R-D à 1100°C e granulometria do Fe e do FeB menor que 200#).

Além disso, pôde-se observar a presença de Fe nas duas amostras ensaiadas pela curva ao final do aquecimento, próximo dos 850°C .

Resfriamento:

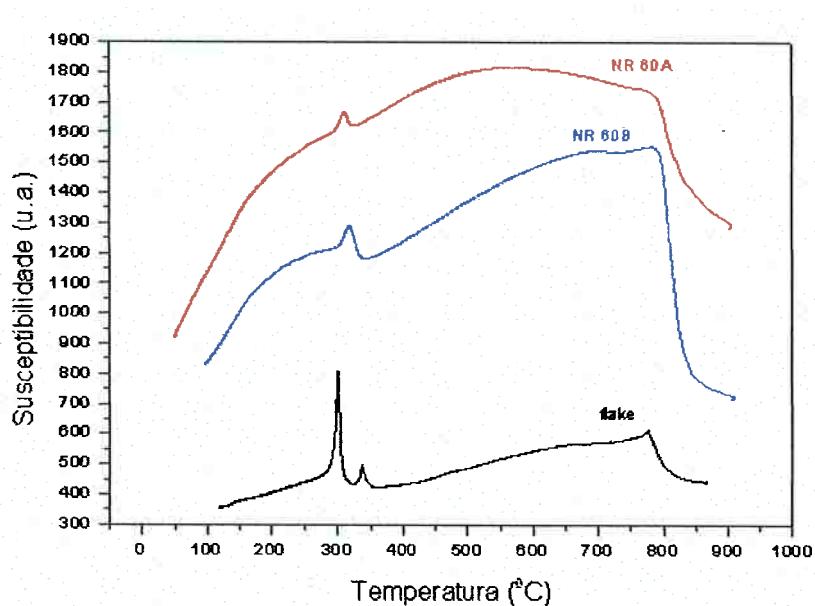


Figura 4.3-5 – Curvas de resfriamento para amostras NR 60A e NR 60B

Pela curva de resfriamento as fases ficam mais definidas, mostrando, portanto, que realmente o pico da fase ϕ está presente nas duas amostras e é superior para o da amostra NR 60B. Ficou também bastante evidente a presença de Fe nas amostras nas proximidades dos 850^0C .

b) Redução-Difusão para NR 61A e NR 61B:

Aquecimento:

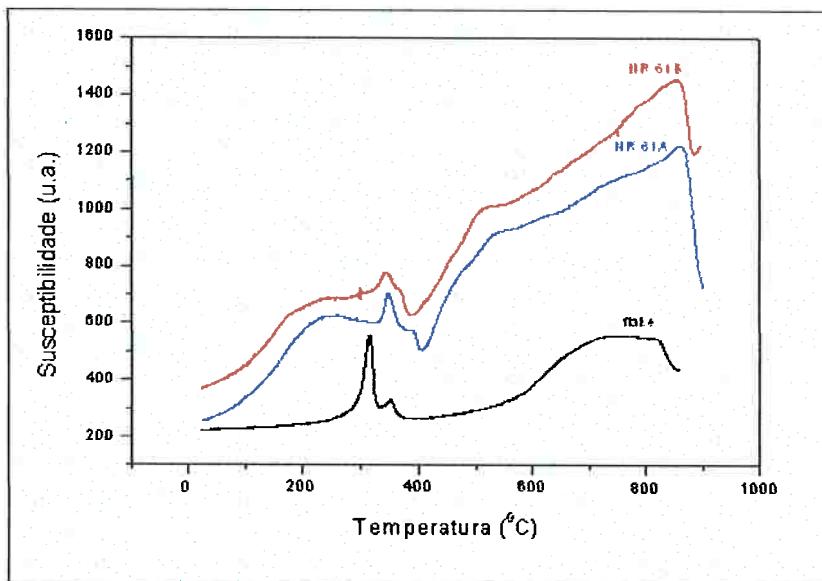


Figura 4.3-6 – Curva de aquecimento para amostras NR 61A e NR 61B

Como pôde ser observado nas curvas acima ambas as amostras apresentaram a fase ϕ . No caso da amostra NR 61A (24 horas de R-D à 1150^0C e granulometria do Fe e FeB menor que 200#) o pico é um tanto maior que na amostra NR 61B (24 horas de R-D à 1150^0C e granulometria do Fe e FeB menor que 325#), indicativo de que há maior quantidade de 2:14:1 formado ao longo da R-D na primeira amostra mencionada.

Ambas as amostras apresentaram também Fe ao final da curva obtida, por volta dos 850^0C . Além disso, nas duas amostras não houve aparecimento do pico identificador da presença da fase 2:23:3 existente no flake.

Resfriamento:

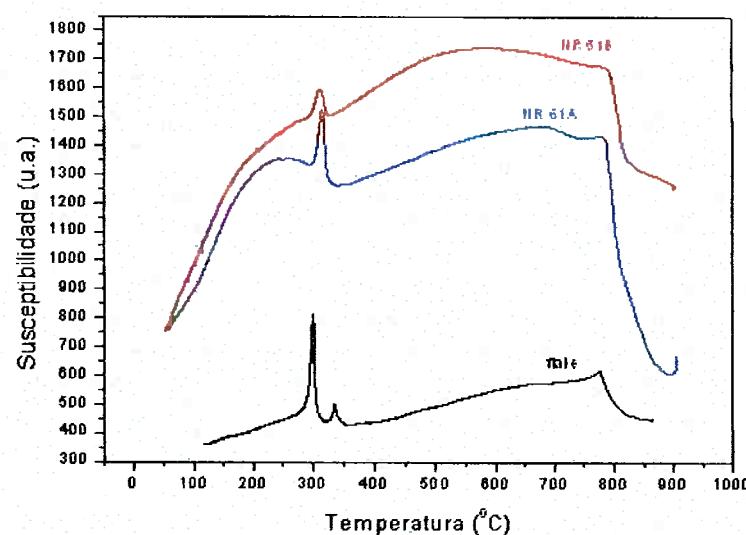


Figura 4.3-7 – Curva de resfriamento para amostras NR 61A e NR 61B

No resfriamento ficou bastante evidente a diferença em relação ao tamanho do pico da fase ϕ de cada uma das amostras. A amostra NR 61A apresentou um pico da fase ϕ razoavelmente acentuado, mesmo assim continuou sendo menor que o apresentado pelo flake . O Fe também ficou bastante evidente nas amostras, identificado nas proximidades dos 850°C .

c) redução-Difusão para NR 63A e NR 63 B:

Aquecimento:

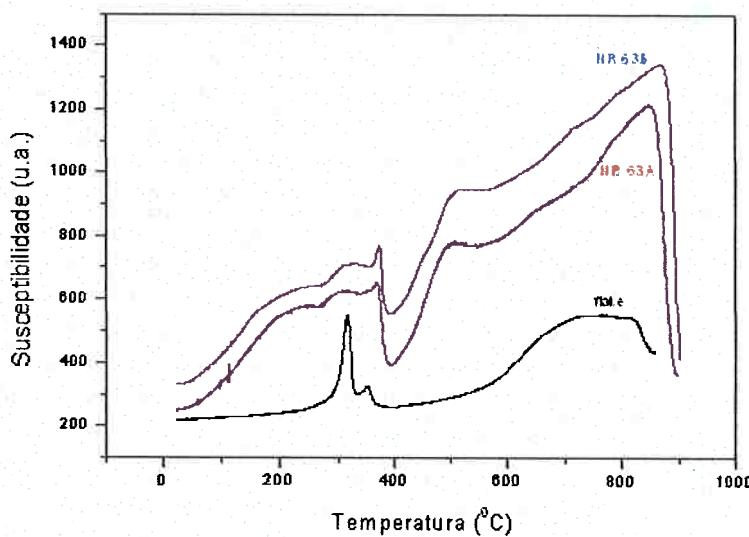


Figura 4.3-8 - Curva de aquecimento para amostras NR 63A e NR 63B

Mais uma vez há existência de picos por volta dos 400°C , servindo de identificação da presença da fase ϕ . As amostras NR 63B (5 horas de R-D à 1100°C e granulometria do Fe e FeB menor que 325#) e NR 63A (5 horas de R-D à 1100°C e granulometria do Fe e do FeB menor que 200#) apresentaram picos com intensidades próximas.

Novamente a presença de Fe é evidente nas duas amostras e em nenhuma delas aparece a fase 2:23:3 existente no flake.

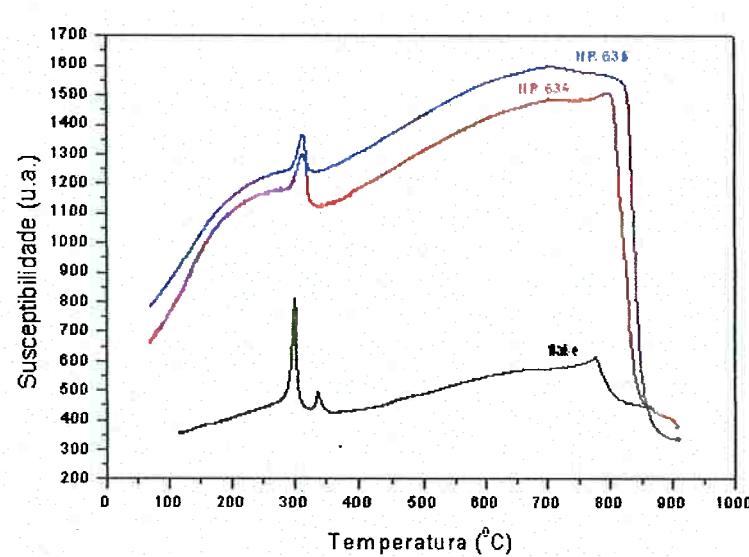
Resfriamento:

Figura 4.3-9 - Curva de resfriamento para amostras NR 63A e NR 63B

Pela curva de resfriamento foi possível verificar que o pico indicativo da presença da fase magnética dura ϕ é ligeiramente maior para a amostra NR 63A em comparação com a amostra NR 63B. A presença de Fe também foi confirmada.

d) Redução-Difusão para NR 64A e NR 64B:

Aquecimento:

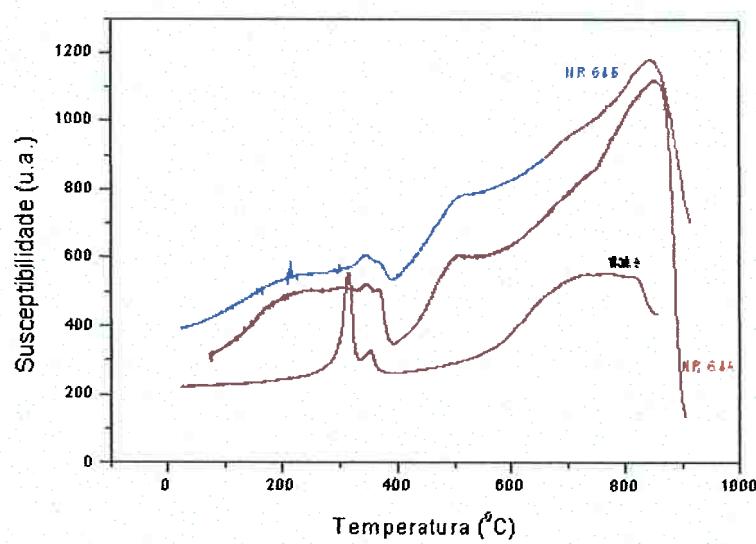


Figura 4.3-10 - Curva de aquecimento para amostras NR 64A e NR 64B

Nas curvas obtidas durante o aquecimento das amostras NR 64A (5 horas de R-D à 1150^0C e granulometria do Fe e do FeB menor que 200#) e NR 64B (5 horas de R-D à 1150^0C e granulometria do Fe e do FeB menor que 325#) obtiveram-se curvas semelhantes para ambas as amostras, sendo os picos identificadores da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ relativamente pequenos.

Como nas demais amostras pôde-se observar ainda que a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ não existe em nenhuma das duas amostras, e que o Fe foi identificado nas proximidades dos 850^0C .

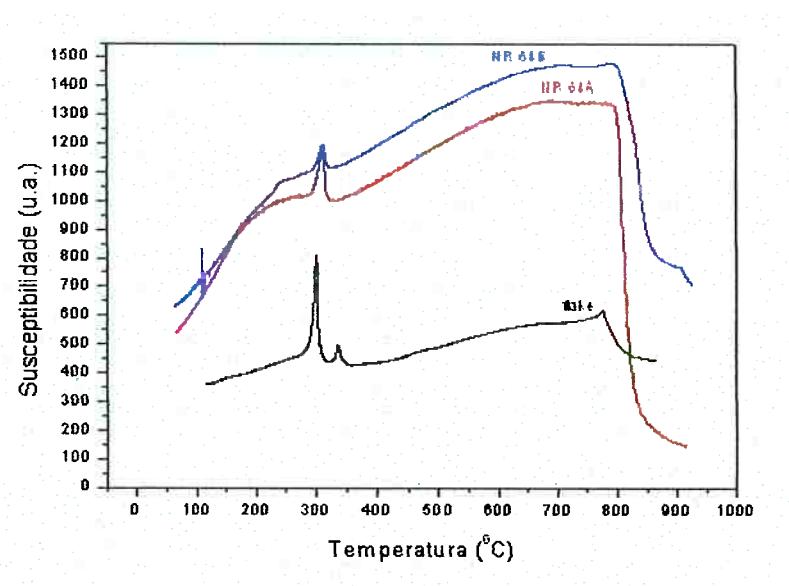
Resfriamento:

Figura 4.3-11 - Curva de resfriamento para amostras NR 64A e NR 64B

Através das curvas de resfriamento pôde-se confirmar a existência da fase ϕ em ambas as amostras, além de mostrar maior intensidade do mesmo para a amostra NR 64A em relação à amostra NR 64B.

O Fe mostrou-se presente em ambas as amostras.

(2) Comparação entre amostras realizadas em temperaturas diferentes e com a mesma duração de tempo de R/D, e com as mesmas granulometrias:

a) Redução-Difusão para NR 60A e NR 61A:

Aquecimento:

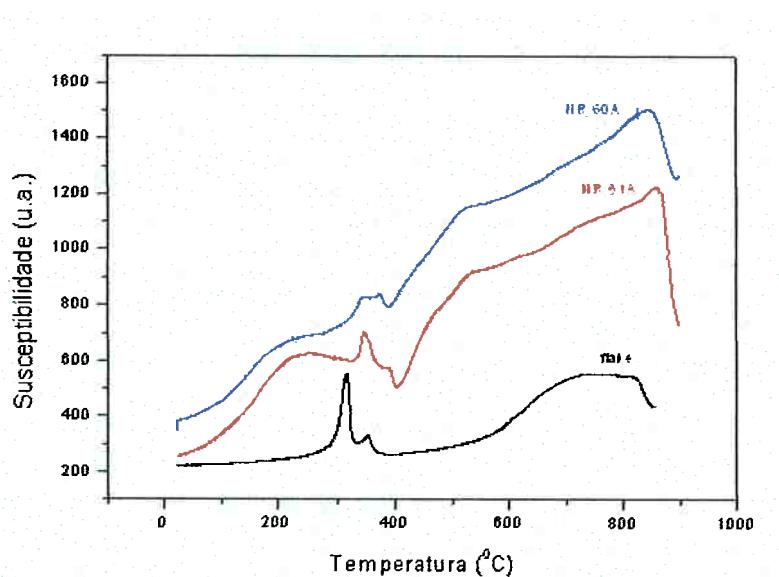


Figura 4.3-12 – Curvas de aquecimento das amostras NR 60A e NR 61A

Nesse caso fêz-se uma comparação de duas amostras cujas temperaturas de R-D foram diferentes, deixando explícito que para a amostra cuja temperatura de R-D foi maior (NR 61A – 24 horas de R-D à 1150°C e granulometria do Fe e do FeB menor que 200#) que da outra amostra (NR 60A – 24 horas de R-D à 1100°C e granulometria do fe e de FeB menor que 200#), obteve-se maior intensidade do pico identificador da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

O Fe foi também identificado nas proximidades dos 850°C pela parte não tão acentuada, mas mais suave que o pico de identificação da fase 2:14:1, ao final das curvas obtidas.

Resfriamento:

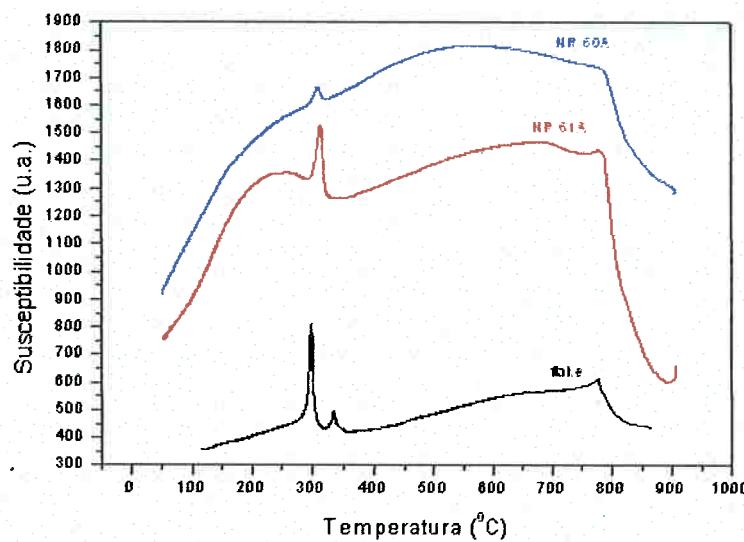


Figura 4.3-13 - Curvas de resfriamento das amostras NR 60A e NR 61A

Pela curva de resfriamento a diferença de intensidade entre os picos identificadores da fase ϕ nas amostras ficou bem evidente, mostrando ser o pico da amostra NR 61A maior que o da amostra NR 60A.

No resfriamento o Fe mostrou-se também presente nas curvas obtidas para as amostras NR 60A e NR 61A.

b) Redução-Difusão para NR 60B e NR 61B:

Aquecimento:

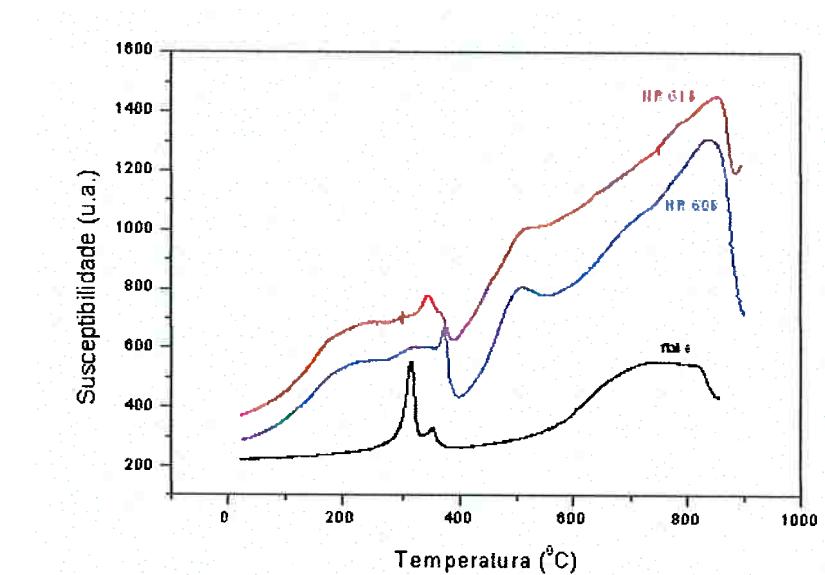


Figura 4.3-14 - Curvas de aquecimento das amostras NR 60B e NR 61B

A comparação feita acima foi entre duas amostras diferindo apenas na temperatura de R-D, uma à 1150°C (NR 61B – 24 horas de R-D e granulometria do Fe e FeB menor que 325#) e outra à 1100°C (NR 60B - 24 horas de R-D e granulometria do Fe e FeB menor que 325#). Nesse caso a amostra NR 61B apresentou pico de 2:14:1 menor que o pico apresentado pela amostra NR 60B.

Observando-se mais um pouco as curvas obtidas para as amostras foi possível verificar que existe bastante Fe nas amostras NR 60B e NR 61B.

Resfriamento:

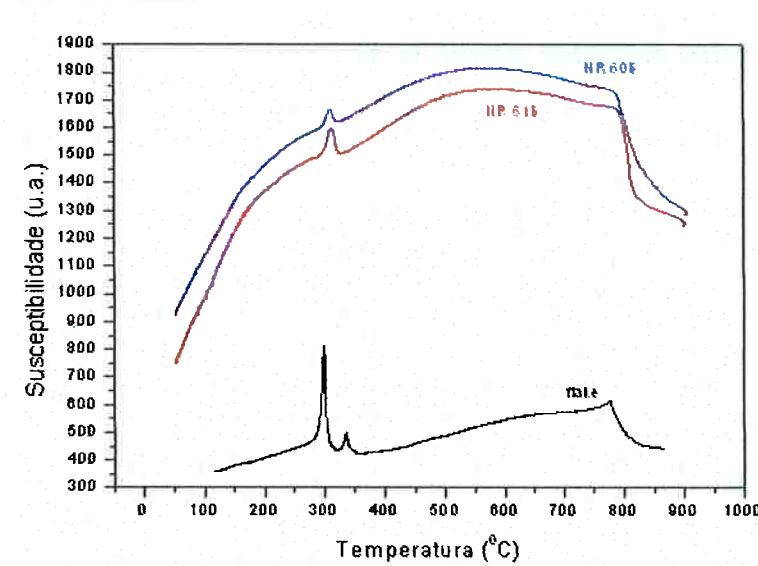


Figura 4.3-15 - Curvas de resfriamento das amostras NR 60B e NR 61B

Mais uma vez os picos que servem de identificação da fase 2:14:1 na amostra apresentaram-se bem definidos durante o resfriamento, sendo maior para a amostra NR 61B (-325# e temperatura de R-D igual à 1150°C) do que para a amostra NR 60B (-325# e temperatura de R-D igual à 1100°C).

Por volta dos 850°C a presença de Fe foi confirmada novamente.

c) Redução-Difusão para NR 63A e NR 64A:

Aquecimento:

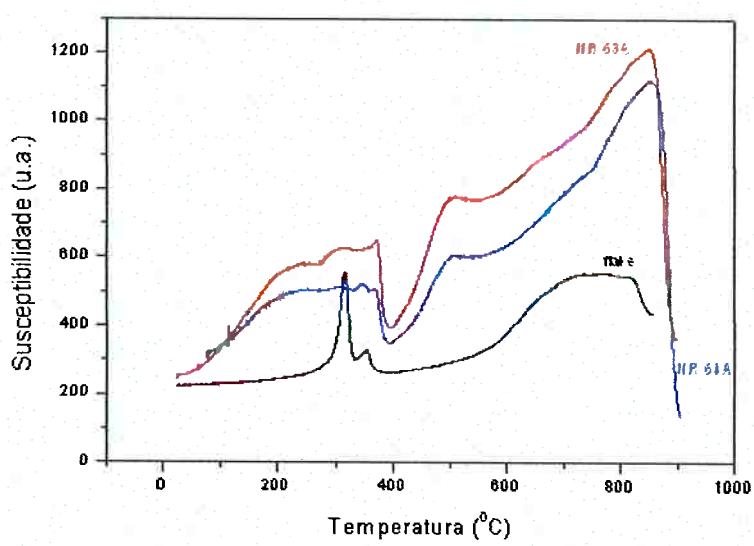


Figura 4.3-16 - Curvas de aquecimento das amostras NR 63A e NR 64A

Em ambas as amostras – NR 63A (5 horas de R-D à 1110^0C e granulometria do Fe e do FeB menor que 200#) e NR 64A (5 horas de R-D à 1150^0C e granulometria do Fe e do FeB menor que 200#) – não houve presença do pico que serve de identificação para a fase 2:23:3, e quanto ao pico da fase ϕ foi observado nas duas amostras, mas sendo os mesmos relativamente pequenos.

Ao final das curvas das amostras verificou-se um aumento brusco da susceptibilidade, seguido por uma também brusca queda, servindo de identificação da presença de Fe nas amostras.

Resfriamento:

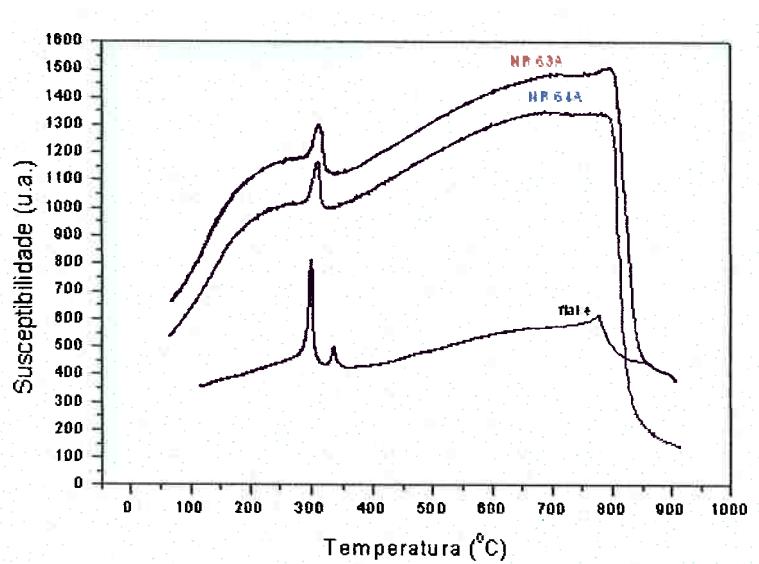


Figura 4.3-17 - Curvas de resfriamento das amostras NR 63A e NR 64A

No resfriamento os picos ficam mais evidentes, tornando possível uma melhor comparação em relação à quantidade de fases formadas. Como pôde ser visto na figura 4.3-17, a amostra NR 64A apresentou um pico da fase ϕ pouca coisa maior que o pico da fase ϕ da amostra NR 63A.

Além disso, o Fe novamente ficou evidente nas proximidades da temperatura de 850°C .

d) Redução-Difusão para NR 63B e NR 64B:

Aquecimento:

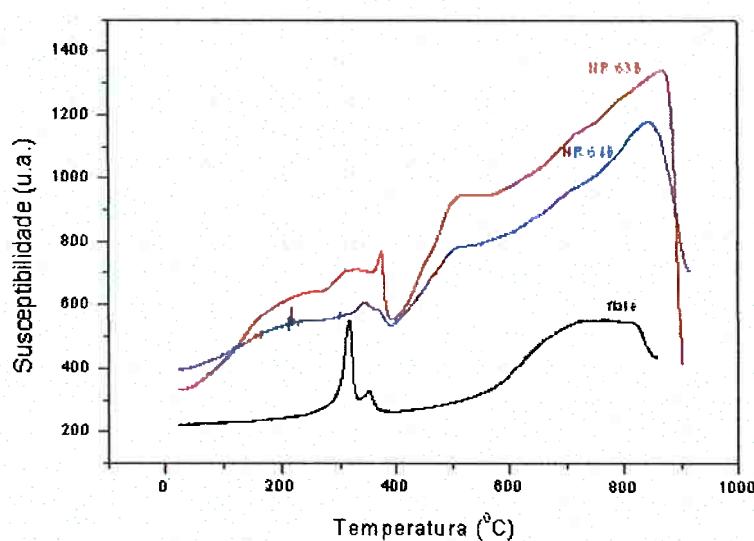


Figura 4.3-18 - Curvas de aquecimento das amostras NR 63B e NR 64B

Nesse caso já no aquecimento o pico de 2:14:1 para a amostra NR 63B (5 horas de R-D à 1100°C e granulometria do Fe e do FeB menor que 325#) foi maior que o pico dessa mesma fase para a amostra NR 64B (5 horas de R-D à 1150°C e granulometria do Fe e do FeB menor que 325#).

Novamente o pequeno pico existente no flake, identificador da fase 2:23:3 não apareceu em nenhuma das amostras. Em ambas as amostras o Fe foi identificado.

Resfriamento:

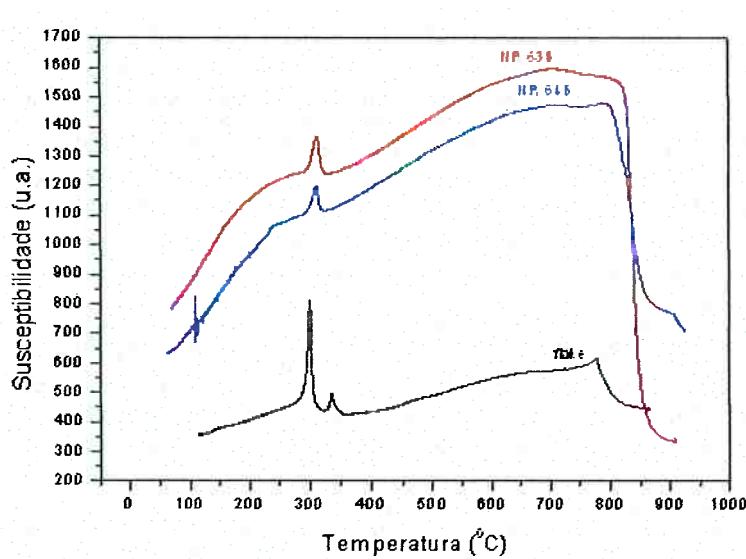


Figura 4.3-19 - Curvas de resfriamento das amostras NR 63B e NR 64B

Pelo resfriamento pôde-se observar a diferença na magnitude dos picos de 2:14:1 apresentados pelas amostras, onde o pertencente à NR 63B é ligeiramente superior ao apresentado pela amostra NR 64B.

O Fe novamente foi identificado nas proximidades da temperatura 850°C .

(3) Comparação entre amostras de granulometrias e temperaturas diferentes, mas com mesma duração de tempo de R/D:

a) Redução-Difusão para NR 60A e NR 61B:

Aquecimento:

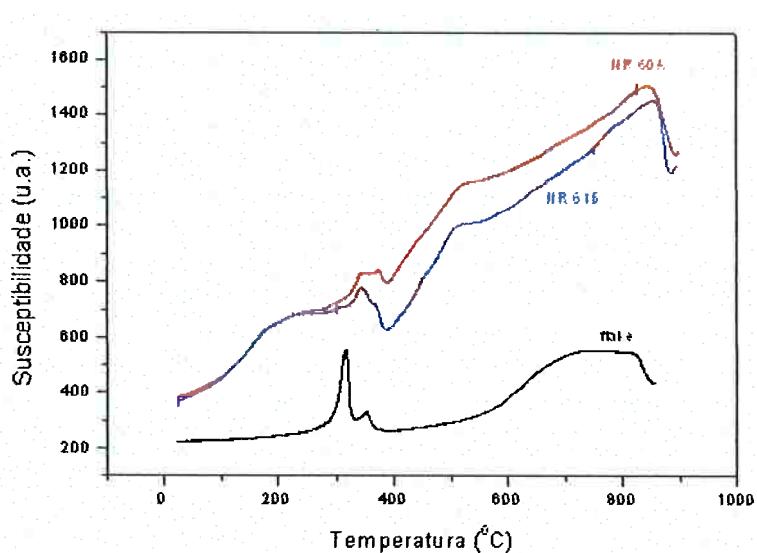


Figura 4.3-20 - Curvas de aquecimento das amostras NR 60A e NR 61B

Pela comparação entre as curvas das amostras NR 60A (24 horas de R-D à 1100°C e granulometria do Fe e do FeB menor que 200#) e NR 61B (24 horas de R-D à 1150°C e granulometria do Fe e do FeB menor que 325#) pôde-se verificar que para a amostra NR 61B o pico da fase ϕ é maior que o pico dessa mesma fase para a amostra NR 60A, apesar de ambos os picos serem muito pequenos se comparados ao apresentado pelo flake.

Ambas as amostras apresentaram bastante Fe.

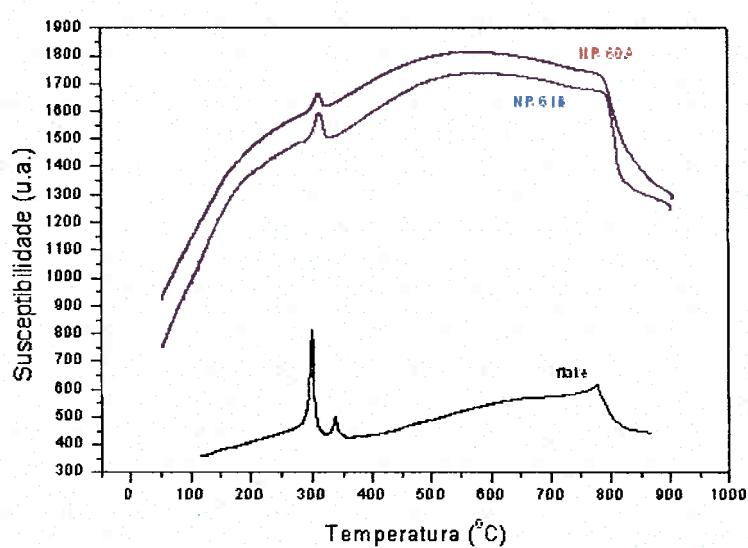
Resfriamento:

Figura 4.3-21 - Curvas de resfriamento das amostras NR 60A e NR 61B

A curva de resfriamento somente serviu de confirmação sobre a intensidade dos picos de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ existentes nas amostras, sendo mais intenso para a amostra NR 61B do que para a amostra NR 60A. O Fe também foi confirmado em ambas as amostras.

b) Redução-Difusão para NR 61A e NR 60B:

Aquecimento:

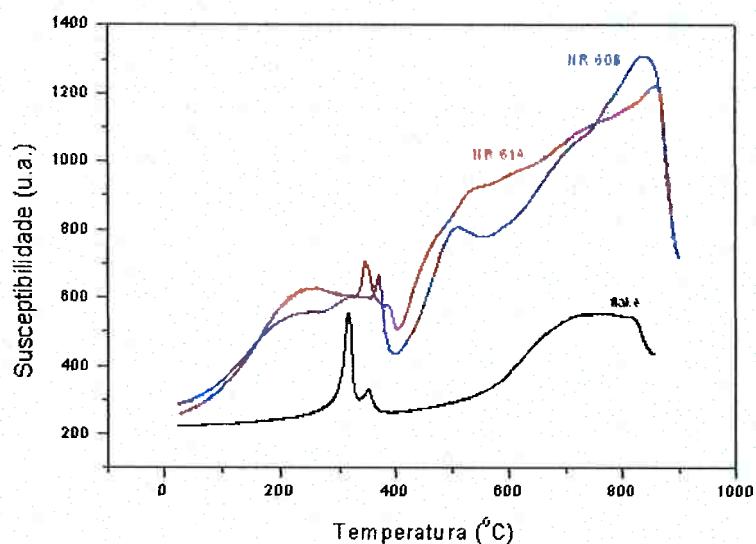


Figura 4.3-22 - Curvas de aquecimento das amostras NR 61A e NR 60B

Como pode ser observado a amostra NR 61A (24 horas de R-D à 1150°C e granulometria do Fe e do FeB menor que 200#) apresentou o pico da fase φ maior que o apresentado pela amostra NR 60B (24 horas de R-D à 1110°C e granulometria do Fe e do FeB menor que 325#)

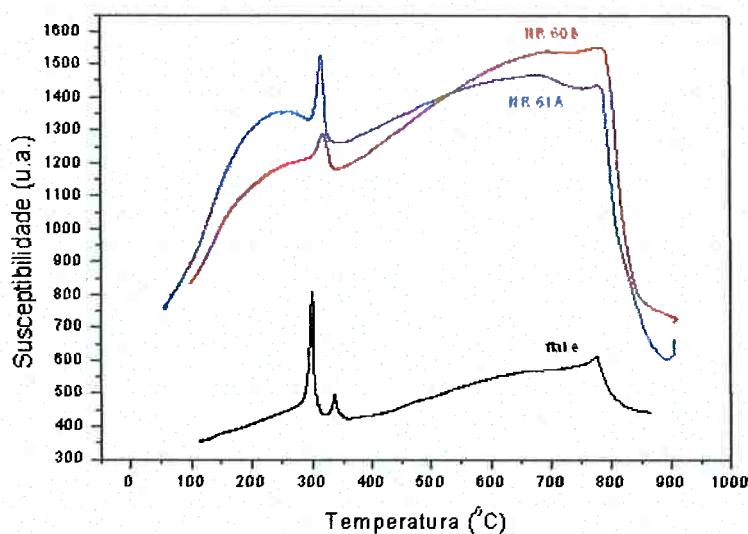
Resfriamento:

Figura 4.3-23 - Curvas de resfriamento das amostras NR 61A e NR 60B

A partir das curvas de resfriamento os picos das fases presentes passam a ficar mais estáveis, ou seja, passam a ser mais evidentes. Como pode ser observado a amostra NR 61A apresenta um pico indicativo da fase ϕ superior ao pico indicativo dessa mesma fase para a amostra NR 60B.

c) Redução-Difusão para NR 63A e NR 64B:

Aquecimento:

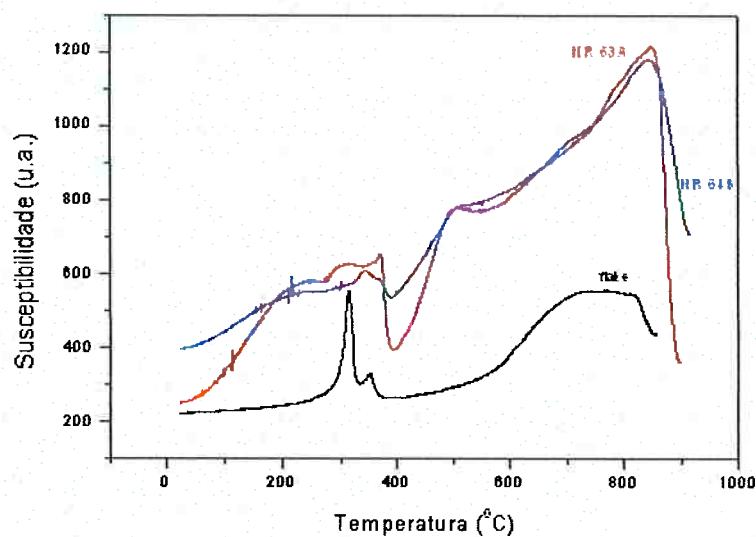


Figura 4.3-24 - Curvas de aquecimento das amostras NR 63A e NR 64B

Pela comparação das duas amostras pode-se verificar que em ambas os picos de Nd₂Fe₁₄B foram relativamente pequenos. O pico dessa fase ϕ apresentou-se maior para a amostra NR 63A (5 horas de R-D à 1110°C e granulometria do Fe e do FeB menor que 200#) ligeiramente superior ao apresentado pela amostra NR 64B (5 horas de R-D à 1150°C e granulometria do Fe e do FeB menor que 325#).

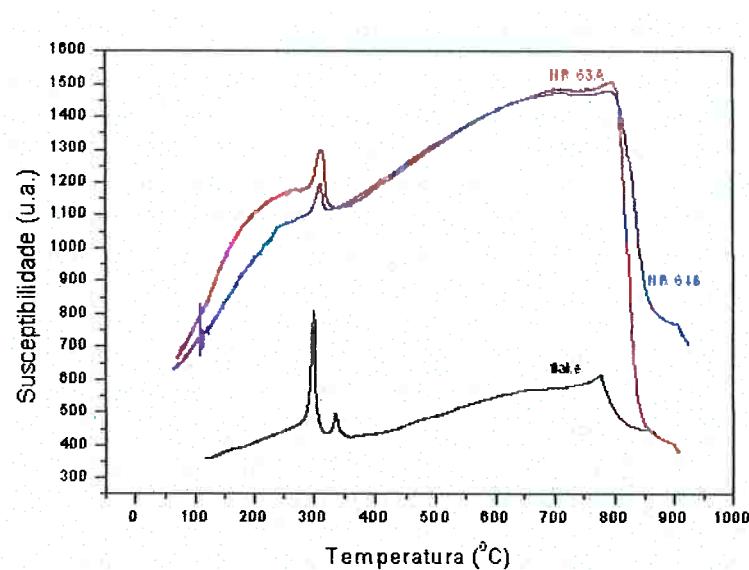
Resfriamento:

Figura 4.3-25 - Curvas de resfriamento das amostras NR 63A e NR 64B

A partir da curva do resfriamento pôde-se visualizar a diferença de intensidade dos picos da fase 2:14:1 das amostras claramente, mostrando que a amostra NR 63A possui um pico maior que o da amostra NR 64B.

d) Redução-Difusão para NR 64A e NR 63B:

Aquecimento:

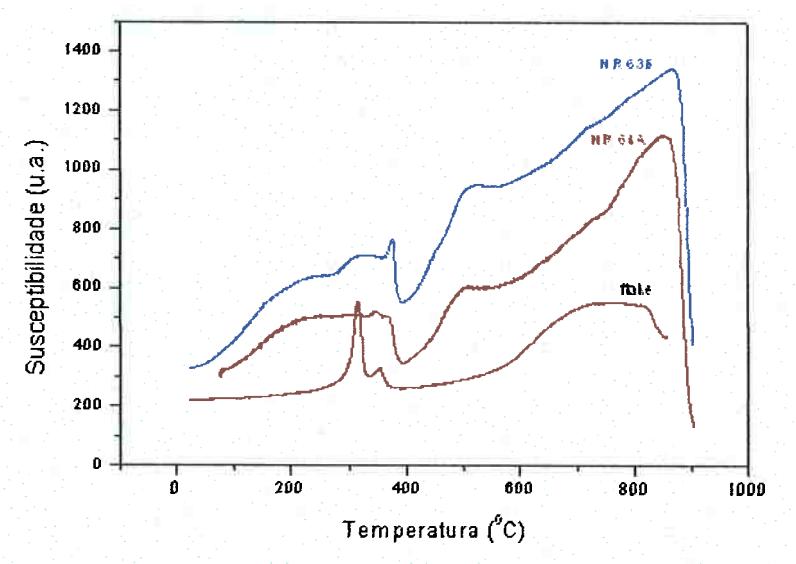


Figura 4.3-26 - Curvas de aquecimento das amostras NR 64A e NR 63B

Dessa vez a amostra cujos precursores Fe e FeB apresentavam granulometria menor que 325# e temperatura de R-D 1100°C (NR 63B) apresentou pico da fase ϕ superior ao pico dessa mesma fase apresentado para a amostra com granulometria dos precursores Fe e FeB menor que 200# e temperatura de R-D de 1150°C (NR 64A).

O Fe está presente e em grande quantidade nas duas amostras.

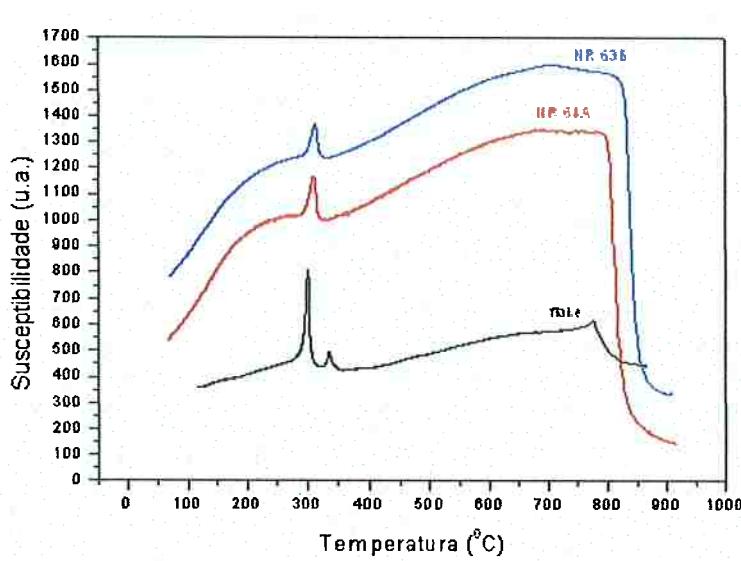
Resfriamento:

Figura 4.3-27 - Curvas de resfriamento das amostras NR 64A e NR 63B

Pelo resfriamento pôde-se obter uma comparação mais nítida a respeito das intensidades dos picos identificadores da fase ϕ para as amostras, deixando claro que a mesma foi superior para a amostra NR 64A em relação à amostra NR 63B.

(7) Comparação entre amostras de mesma granulometria e mesma temperatura, mas duração de tempos diferentes de R/D:

a) Redução-Difusão para NR 60A e NR 63A:

Aquecimento:

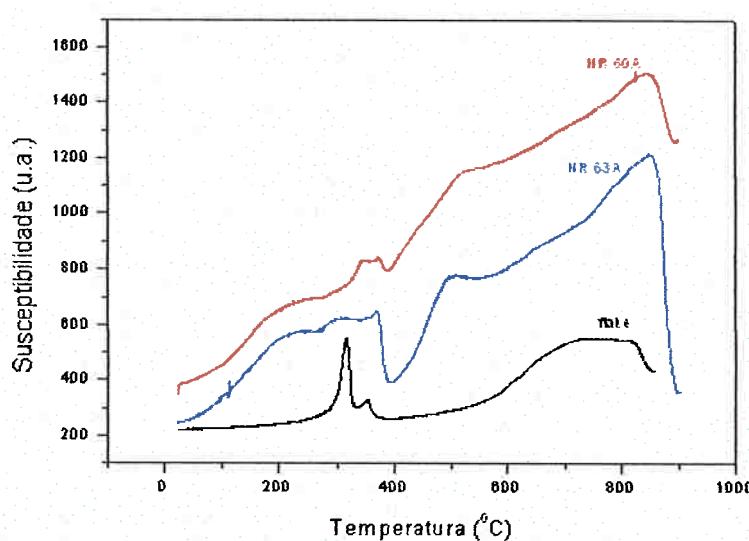


Figura 4.3-28 - Curvas de aquecimento das amostras NR 60A e NR 63A

Pelas curvas levantadas a amostra NR 63A (5 horas de R-D à 1100°C e granulometria do Fe e do FeB menor que 200#) apresentou o pico de ϕ levemente superior ao apresentado pela amostra NR 60A (24 horas de R-D à 1100°C e granulometria do Fe e do FeB menor que 200#). Ambas as amostras apresentaram também bastante Fe.

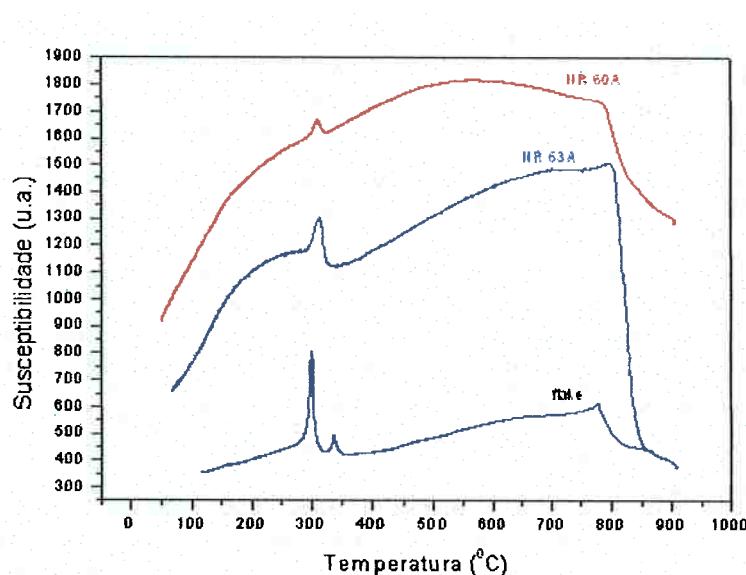
Resfriamento:

Figura 4.3-29 - Curvas de resfriamento das amostras NR 60A e NR 63A

Através das curvas de resfriamento levantadas pôde-se verificar que realmente a amostra NR 63A apresentou um pico da fase 2:14:1 mais intenso que o apresentado pela amostra NR 60A. Pôde-se também confirmar a presença do Fe em ambas as amostras.

b) Redução-Difusão para NR 60B e NR 63B:

Aquecimento:

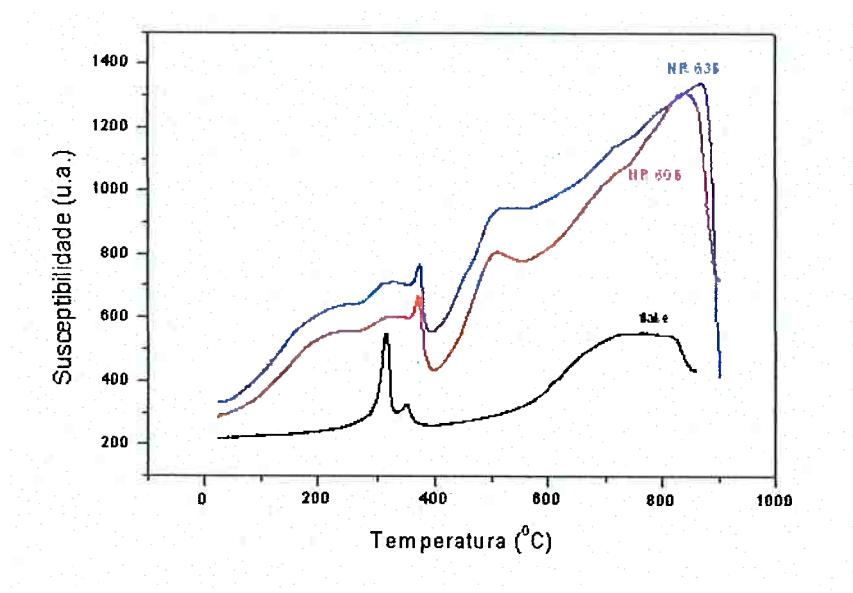


Figura 4.3-30 - Curvas de aquecimento das amostras NR 60B e NR 63B

Nesse caso as intensidades dos picos de 2:14:1 obtidos mostraram-se próximas uma da outra para as duas amostras acima – NR 63B (5 horas de R-D à 1100°C e granulometria do Fe e do FeB menor que 325#) e NR 60B (24 horas de R-D à 1100°C e granulometria do Fe e do FeB menor que 325#) – não sendo, portanto, possível identificar diferença entre ambas.

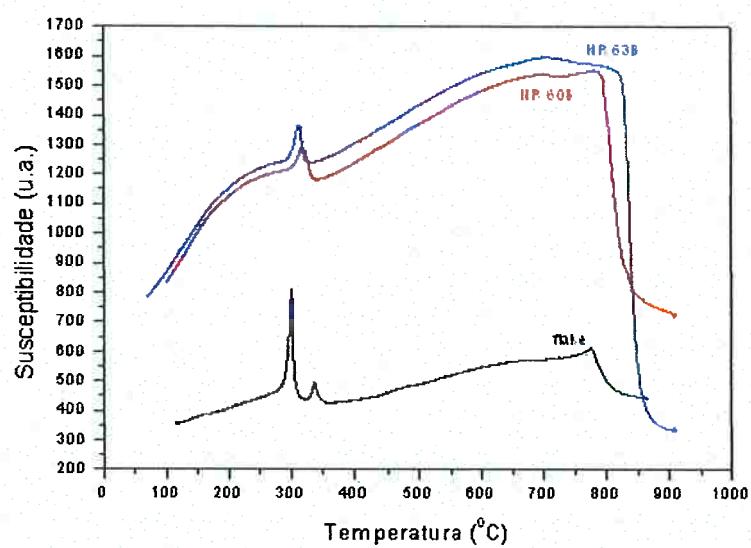
Resfriamento:

Figura 4.3-31 - Curvas de resfriamento das amostras NR 60B e NR 63B

As curvas de resfriamento levantadas serviram para confirmar que não houve diferença entre as intensidades dos picos de ϕ obtidos.

O Fe como em todas as amostras analisadas aqui está presente.

c) Redução-Difusão para NR 61A e NR 64A:

Aquecimento:

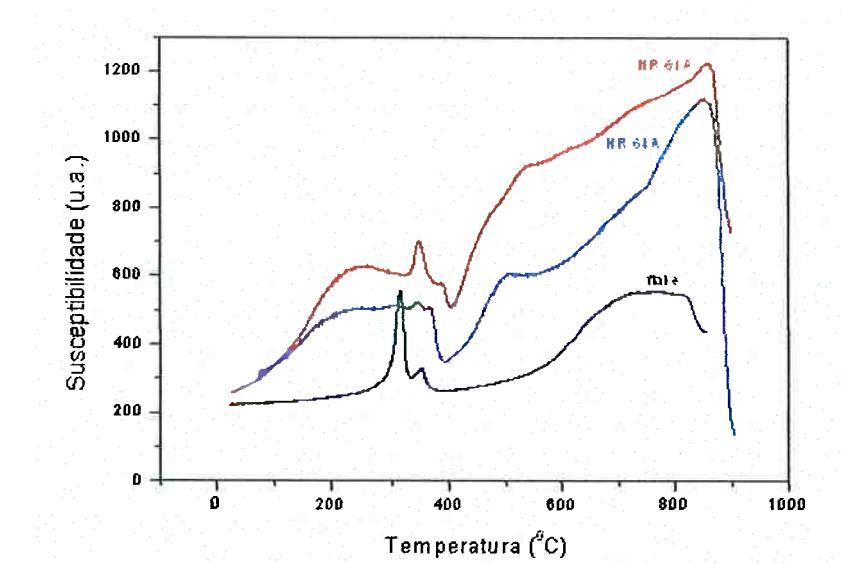


Figura 4.3-32 - Curvas de aquecimento das amostras NR 61A e NR 64A

Da comparação entre as curvas obtidas para as amostras NR 61A (24 horas de R-D à 1150°C e granulometria do Fe e do FeB menor que 200#) e NR 64A (5 horas de R-D à 1150°C e granulometria do Fe e do FeB menor que 200#) pôde-se verificar que a primeira apresentou pico de 2:14:1 superior ao apresentado pela segunda. Fora esse pico foi confirmada também a presença de Fe em ambas as amostras.

Resfriamento:

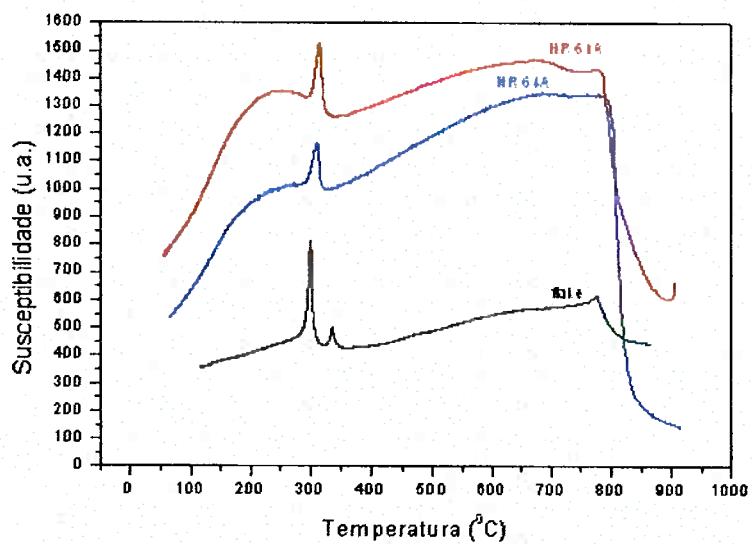


Figura 4.3-33 - Curvas de resfriamento das amostras NR 61A e NR 64A

Pela curva de resfriamento pôde-se observar novamente a diferença de intensidade dos picos de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, confirmando ser a intensidade do pico de ϕ maior para a amostra NR 61A do que para a amostra NR 64A. Além desse pico a presença de Fe também foi confirmada nas duas amostras.

d) Redução-Difusão para NR 61B e NR 64B:

Aquecimento:

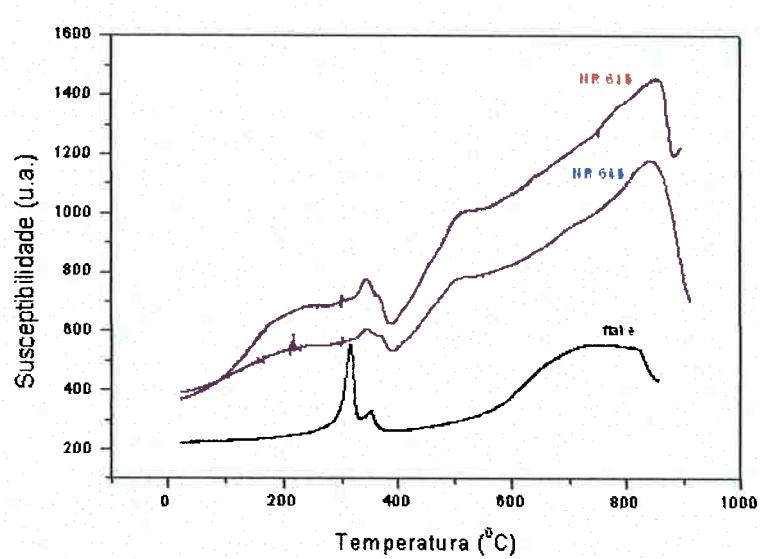


Figura 4.3-34 - Curvas de aquecimento das amostras NR 61B e NR 64B

Nesse caso, pela comparação realizada entre as amostras NR 61B (24 horas de R-D à 1150°C e granulometria do Fe e do FeB menor que 325#) e NR 64B (5 horas de R-D à 1150°C e granulometria do Fe e do FeB menor que 325#) chegou-se à conclusão de que o pico de ϕ obtido foi ligeiramente superior para a amostra NR 61B.

O Fe também encontrou-se presente em ambas as amostras.

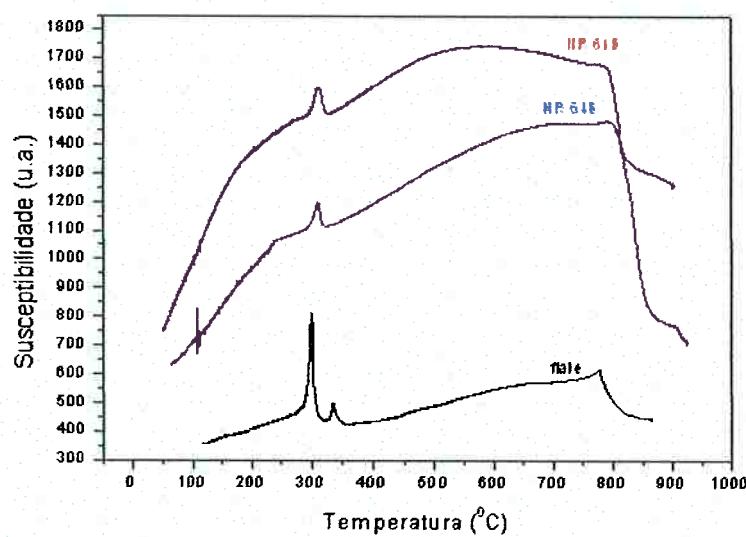
Resfriamento:

Figura 4.3-35 - Curvas de resfriamento das amostras NR 61B e NR 64B

A curva de resfriamento confirmou os resultados fornecidos pela de aquecimento, deixando mais evidente ainda que não houve grandes diferenças nas intensidades dos picos de 2:14:1 exibidos pelas amostras. O Fe novamente foi confirmado.

(8) Comparação entre amostras de diferentes granulometrias e diferentes tempos de duração, mas com mesma temperatura de R/D:

a) Redução-Difusão para NR 60A e NR 63B:

Aquecimento:

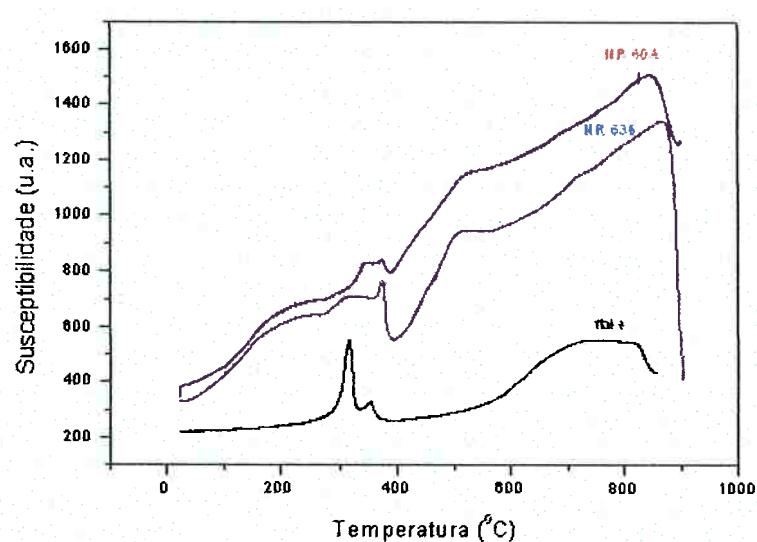


Figura 4.3-36 - Curvas de aquecimento das amostras NR 60A e NR 63B

Nesse caso foi feita um比较 entre amostras de mesma temperatura de R-D, mas com granulometria dos precursores Fe e FeB diferentes, além de diferentes tempos de R-D. Para a amostra NR 63B (5 horas de R-D à 1100°C e granulometria do Fe e do FeB menor que 325#) o pico de 2:14:1 obtido foi maior que para a amostra NR 60A (24 horas de R-D à 1100°C e granulometria do Fe e do FeB menor que 200#). Além disso, o Fe mostrou-se presente em ambas as amostras.

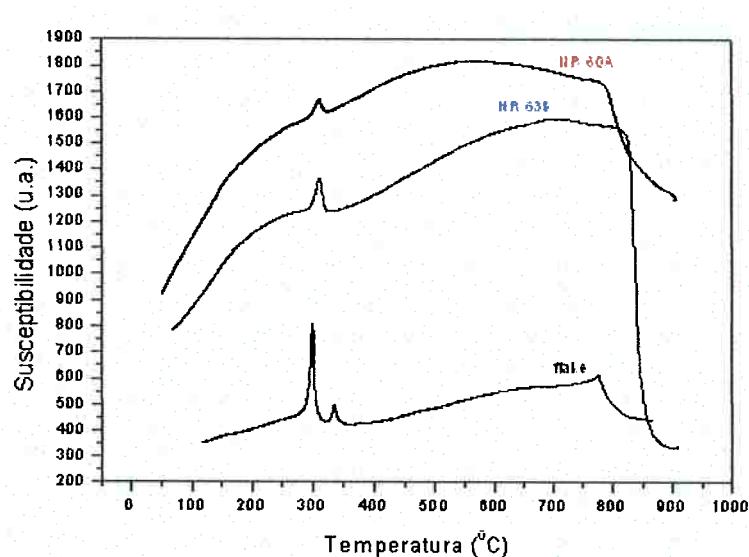
Resfriamento:

Figura 4.3-37 - Curvas de resfriamento das amostras NR 60A e NR 63B

Pela curva de resfriamento a diferença entre as intensidades dos pico da fase ϕ formada ficaram mais evidentes, deixando bastante claro que para a amostra NR 63B o mesmo é mais intenso que para a amostra NR 61A.

b) Redução-Difusão para NR 60B e NR 63A:

Aquecimento:

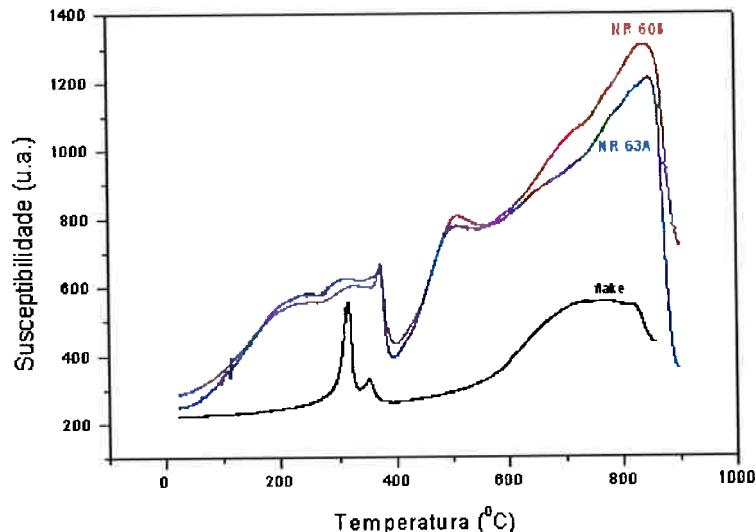


Figura 4.3-38 - Curvas de aquecimento das amostras NR 60B e NR 63A

Nesse caso a amostra NR 60B apresentou pico superior de 2:14:1 ao da amostra NR 63A. Tanto para a amostra NR 60B (24 horas de R-D à 1150°C e granulometria do Fe e do FeB menor que 325#) quanto para a amostra NR 63A (5 horas de R-D à 1100°C e granulometria do Fe e do FeB menor que 200#) houve presença de Fe.

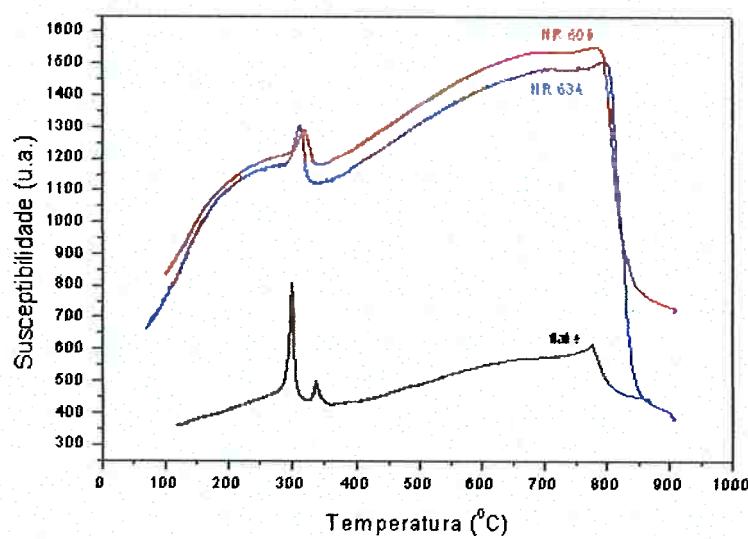
Resfriamento:

Figura 4.3-39 - Curvas de resfriamento das amostras NR 60B e NR 63A

Dessa vez as curvas de resfriamento das amostras NR 60B e NR 63A, serviram para mostrar a diferença entre as intensidades dos picos de ϕ formadas ao longo da R-D, deixando evidente que para a amostra NR 63A esse pico foi mais intenso que para a amostra NR 60B.

c) Redução-Difusão para NR 61A e NR 64B:

Aquecimento:

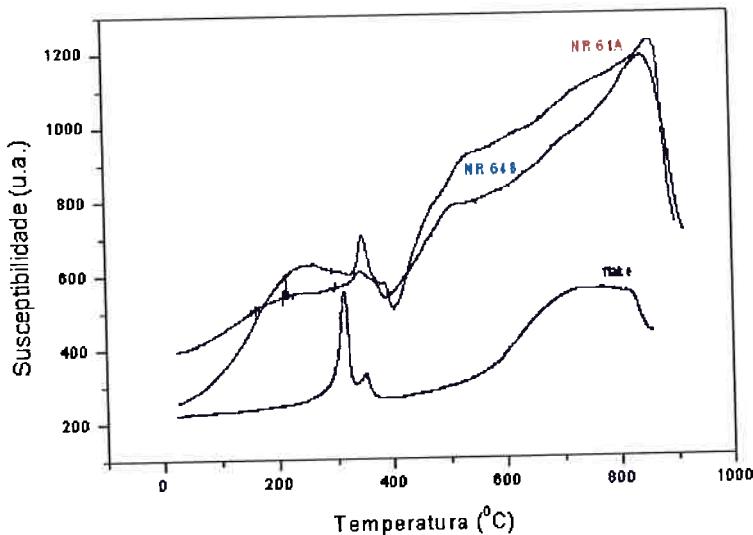


Figura 4.3-40 - Curvas de aquecimento das amostras NR 61A e NR 64B

No caso dessa comparação entre a NR 61A (24 horas de R-D à 1150⁰C e granulometria do Fe e do FeB menor que 200#) e a NR 64B (5 horas de R-D à 1150⁰C e granulometria do Fe e do FeB menor que 325#) pôde-se verificar que a intensidade do pico identificador da fase Nd₂Fe₁₄B obtida para a NR 61A foi superior à intensidade desse pico para a amostra NR 64B. Como nas demais amostras ensaiadas, a presença de Fe ocorreu em ambos os casos aqui mencionados.

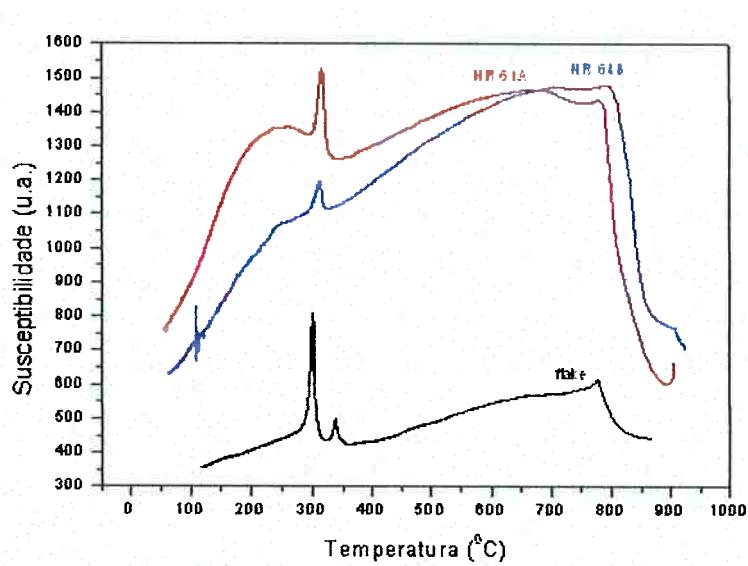
Resfriamento:

Figura 4.3-41 - Curvas de resfriamento das amostras NR 61A e NR 64B

Pelas curvas de resfriamento pôde-se confirmar a diferença entre os picos da fase ϕ , ficando mais nítido ainda que a amostra NR 61A apresentou pico de ϕ superior ao apresentado pela amostra NR 64B.

d) Redução-Difusão para NR 61B e NR 64A:

Aquecimento:

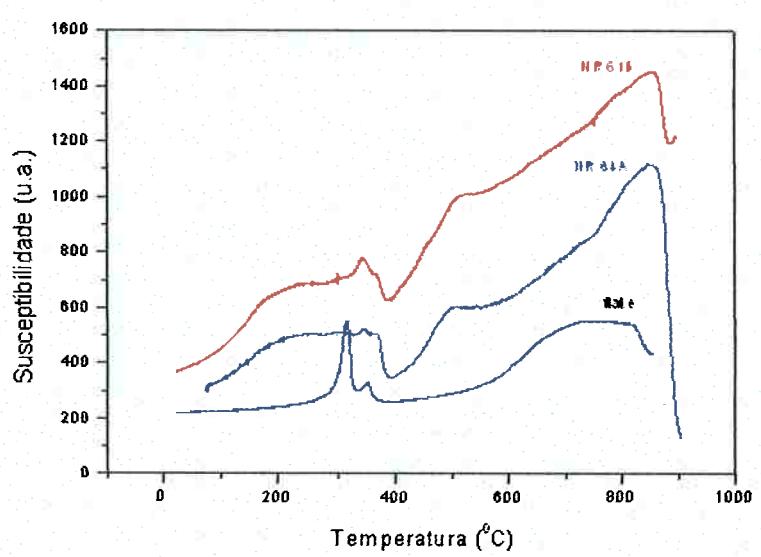


Figura 4.3-42 - Curvas de aquecimento das amostras NR 61B e NR 64A

Pela comparação feita acima na figura 4.3-42, pôde-se verificar uma leve diferença entre os picos de ϕ obtidos pelos ensaios das amostras, sendo o pico apresentado pela amostra NR 61B (24 horas de R-D à 1150^0C e granulometria do Fe e do FeB menor que 325#) ligeiramente superior ao apresentado pela amostra NR 64A (5 horas de R-D à 1150^0C e granulometria do Fe e do FeB menor que 200#). O Fe novamente mostrou-se presente em ambas as amostras.

Resfriamento:

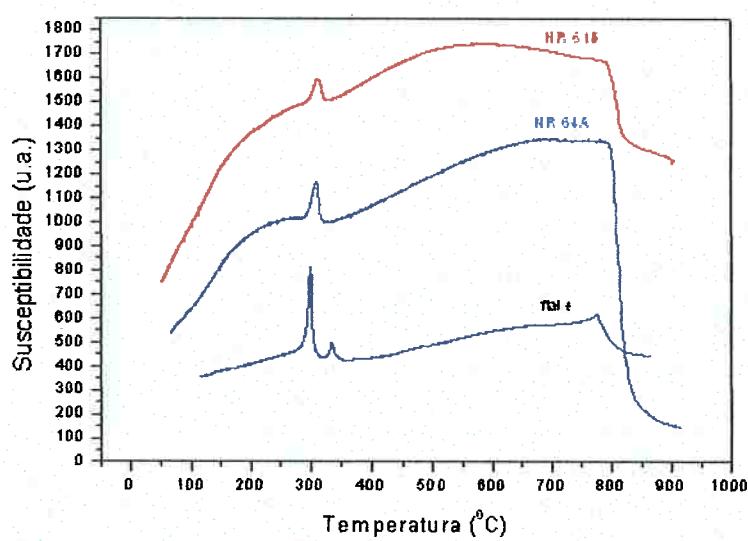


Figura 4.3-43 - Curvas de resfriamento das amostras NR 61B e NR 64A

Pelo resfriamento pôde-se ver que o pico de 2:14:1 apresentado pela amostra NR 64A, na verdade, é superior ao apresentado pela amostra NR 61B, contradizendo o resultado apresentado pelas curvas levantadas no aquecimento. Como sempre foi confirmada a presença do Fe em ambas as amostras.

(9) Comparação entre amostras de mesma granulometria, mas tempo e temperatura diferentes de R/D:

a) Redução-Difusão para NR 60A e NR 64A:

Aquecimento:

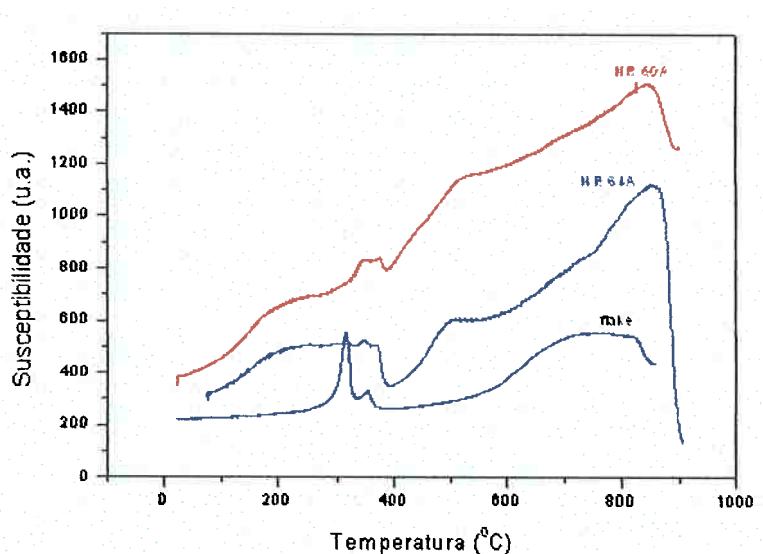


Figura 4.3-44 - Curvas de aquecimento das amostras NR 60A e NR 64A

Pela figura acima fica difícil definir qual das duas amostras apresentou pico de 2:14:1 mais intenso em relação à outra amostra. Aparentemente a amostra NR 64A (5 horas de R-D à 1150°C e granulometria do Fe e do FeB menor que 200#) obteve o pico de ϕ ligeiramente superior ao da amostra NR 60A (24 horas de R-D à 1100°C e granulometria do Fe e do FeB menor que 200#).

Em ambas as amostras o Fe foi também identificado.

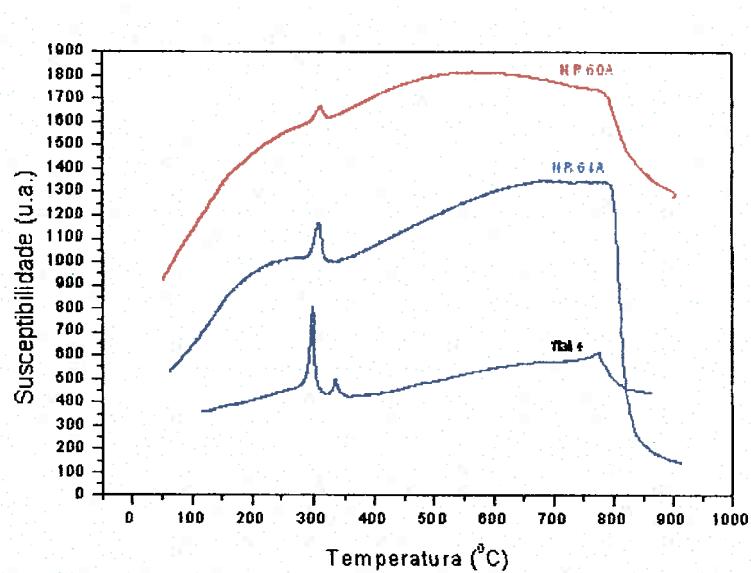
Resfriamento:

Figura 4.3-45 - Curvas de resfriamento das amostras NR 60A e NR 64A

Através da curva de resfriamento pôde-se verificar que no caso a amostra NR 64A apresentou pico de 2:14:1 mais intenso que o apresentado pela amostra NR 60A, o que era motivo de dúvida pelas curvas de aquecimento obtidas.

b) Redução-Difusão para NR 60B e NR 64B:

Aquecimento:

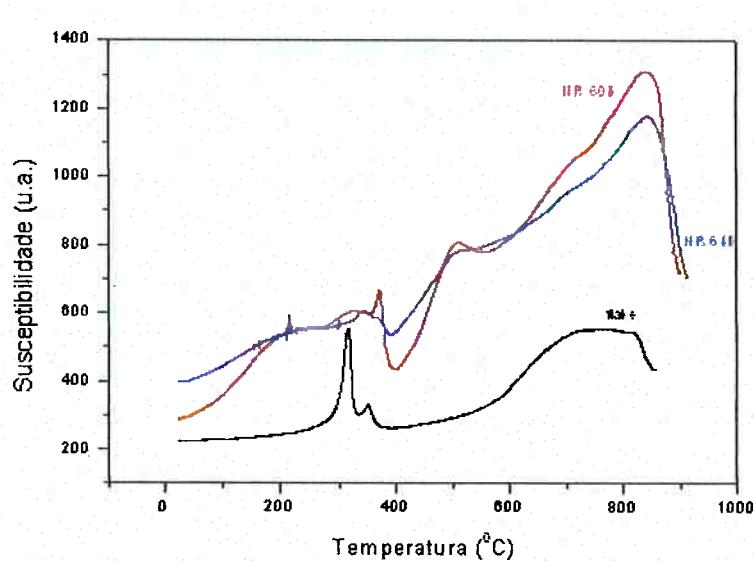


Figura 4.3-46 - Curvas de aquecimento das amostras NR 60B e NR 64B

Da comparação entre as amostras NR 60B (24 horas de R-D à 1100⁰C e granulometria do Fe e do FeB menor que 325#) e NR 64B (5 horas de R-D à 1150⁰C e granulometria do Fe e do FeB menor que 325#), observou-se que aparentemente a amostra NR 60B apresentou pico de ϕ mais intenso que o pico dessa mesma fase apresentado pela amostra NR 64B. Com relação ao Fe, novamente ambas as amostras apresentaram Fe- α identificados nas suas curvas.

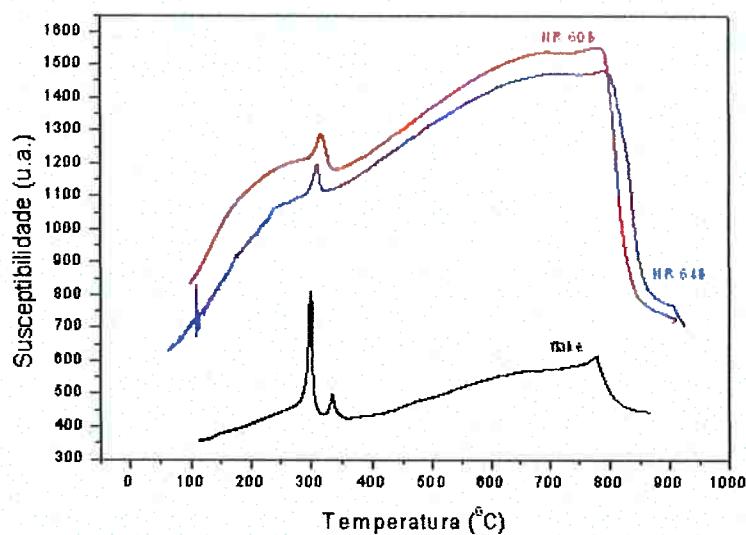
Resfriamento:

Figura 4.3-47 - Curvas de resfriamento das amostras NR 60B e NR 64B

As curvas de resfriamento serviram para confirmar ser a intensidade do pico de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ligeiramente superior para a amostra NR 60B em relação à amostra NR 64B.

c) Redução-Difusão para NR 61A e NR 63A:

Aquecimento:

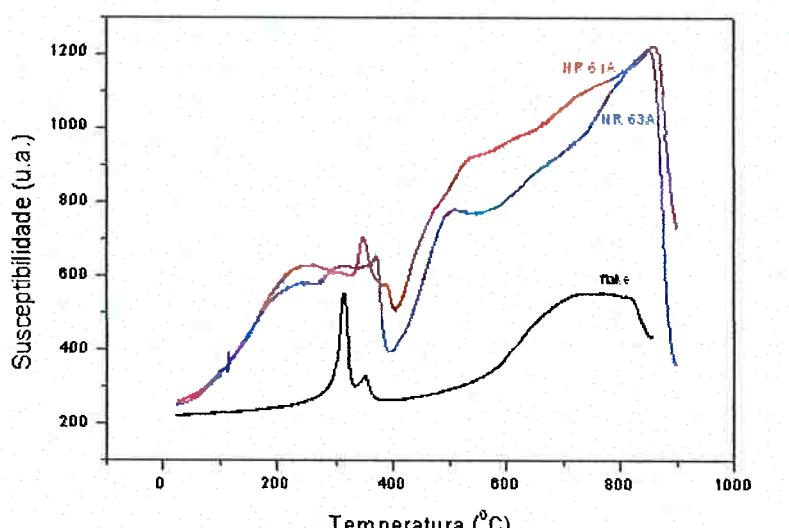


Figura 4.3-48 - Curvas de aquecimento das amostras NR 61A e NR 63A

Pela figura acima pôde-se observar a presença de um pico de 2:14:1 superior para a amostra NR 61A (24 horas de R-D à 1150⁰C e granulometria do Fe e do FeB menor que 200#) em relação à amostra NR 63 (5 horas de R-D à 1100⁰C e granulometria do Fe e do FeB menor que 325#). Além disso, pôde-se observar mais uma vez a presença de Fe em ambas as amostras.

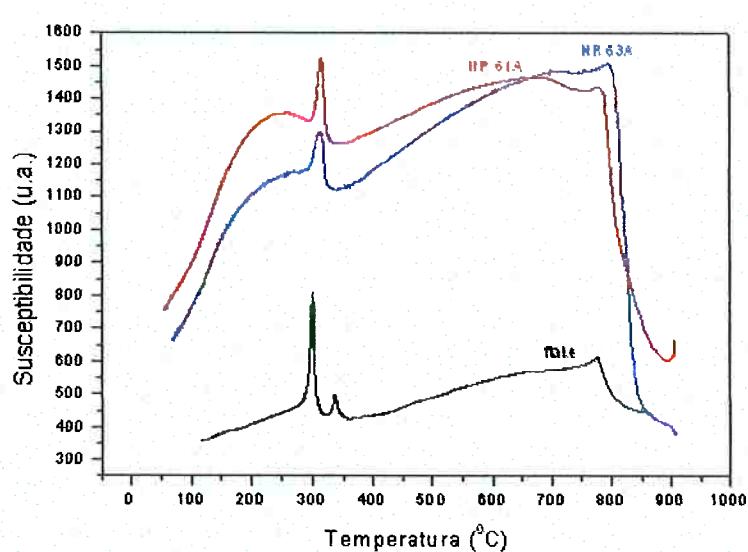
Resfriamento:

Figura 4.3-49 - Curvas de resfriamento das amostras NR 61A e NR 63A

As curvas de resfriamento levantadas acima confirmam a diferença entre as intensidades dos picos de 2:14:1 de cada amostra, deixando evidente ser o pico da amostra NR 61A maior que o pico da amostra NR 63A.

d) Redução-Difusão para NR 61B e NR 63B:

Aquecimento:

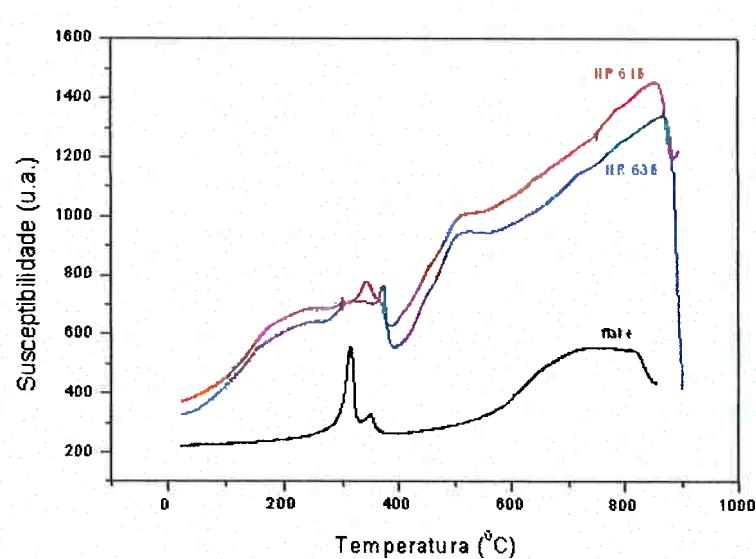


Figura 4.3-50 - Curvas de aquecimento das amostras NR 61B e NR 63B

Da comparação entre as curvas levantadas para as amostras NR 61B (24 horas de R-D à 1150^0C e granulometria do Fe e do FeB menor que 325#) e NR 63B (5 horas de R-D à 1100^0C e granulometria do Fe e do FeB menor que 325#) pôde-se observar não haver diferenças grandes de intensidade de pico de ϕ entre as amostras já citadas. Novamente o Fe foi identificado também pelas curvas levantadas.

Resfriamento:

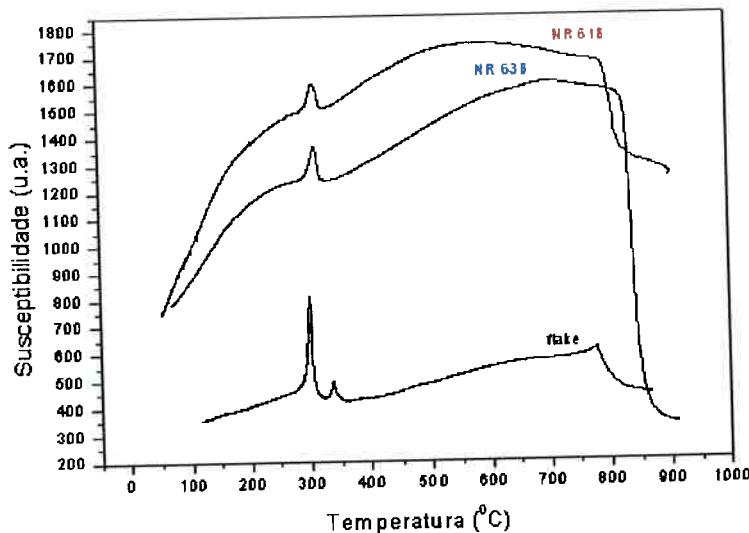


Figura 4.3-51 - Curvas de resfriamento das amostras NR 61B e NR 63B

As curvas de resfriamento levantadas e comparadas acima serviram para confirmar não haver diferenças significativas entre os picos de Φ obtidos para ambas as amostras.

Através do ensaio do Analisador de Transições Magnéticas – TMA – pôde-se identificar as fases presentes a partir do conhecimento das temperaturas de Curie de cada fase – momento onde a susceptibilidade sofre uma alteração brusca. A amostra que apresentou maior quantidade de Φ foi a NR 61A, cuja R-D foi feita à 1150°C durante 24 horas e precursores Fe e FeB de granulometria menor que 200#. A eliminação do Fe parece que foi mais eficiente nas amostras com menor granulometria(menor 325#).

4.4. Difratogramas e suas análises

Os difratogramas foram obtidos e estudados por meio da comparação de cada pico com os difratogramas das possíveis fases formadas durante o processo ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, NdFe_4B_4 , por exemplo), bem como com os difratogramas do pó Magnaquench e do ferro utilizado no processo:

Das análises realizadas obteve-se o seguinte:

(1) Para o pó de Fe o seguinte difratograma:

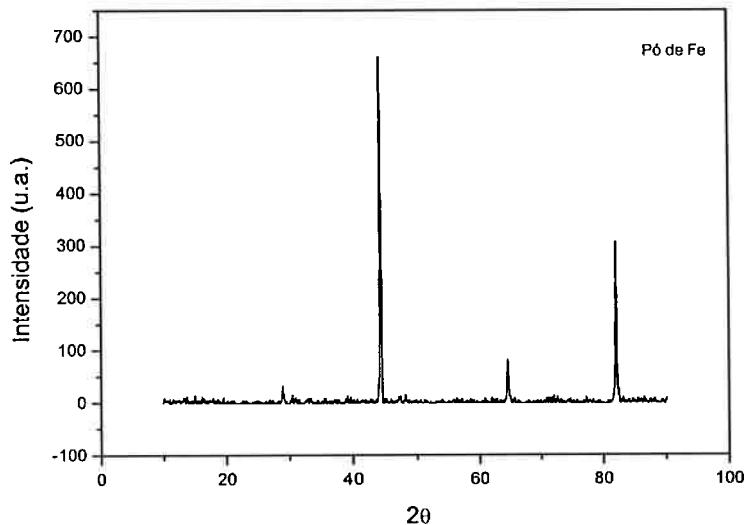


Figura 4.4-1 – Difratograma do pó de Fe

Esse é o pó de Fe utilizado na preparação das cargas. Como pôde ser visto apresenta somente três picos bastante intensos de Fe.

(2) Para o flake o seguinte difratograma:

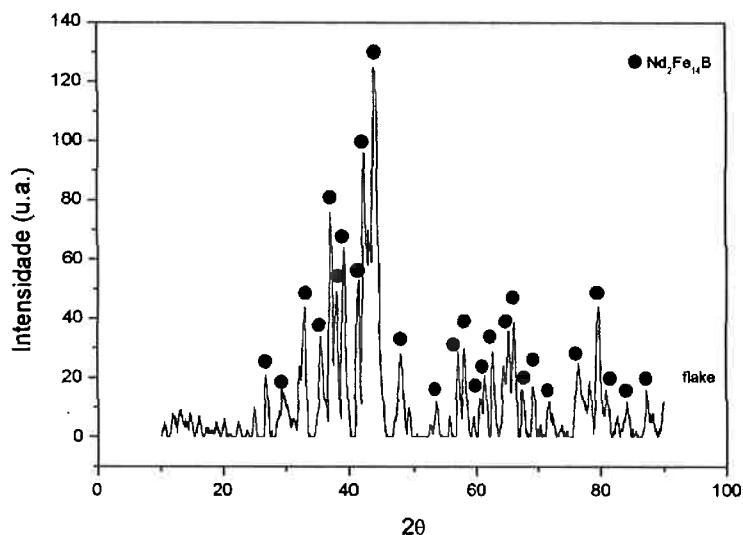


Figura 4.4-2 – Difratograma do flake com picos identificados

Pelo difratograma acima foi possível verificar que o flake é realmente constituído principalmente pela fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, como veio na especificação do fornecedor.

(3) Difratogramas analisados das amostras:

NR 60A:

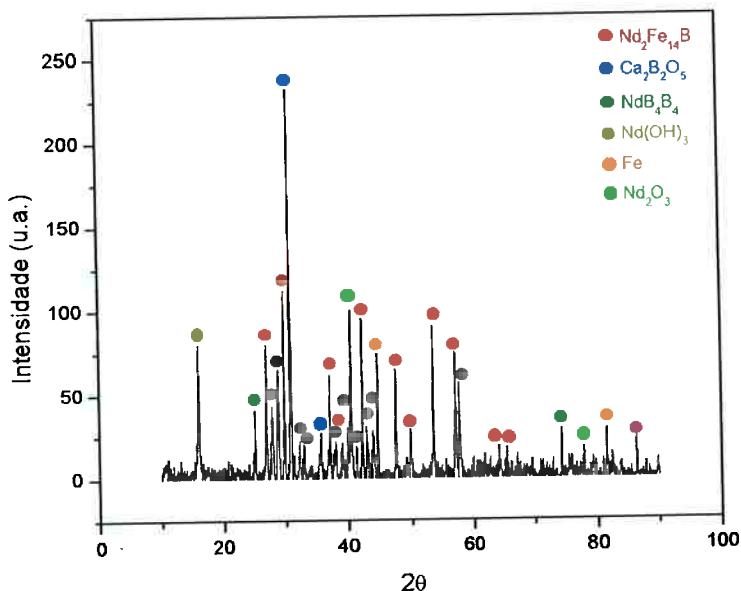


Figura 4.4-3 - Difratograma obtido e analisado para a amostra NR 60A

Pela análise do difratograma da amostra NR 60A (24 horas de R-D à 1100⁰C e granulometria do Fe e do FeB menor que 200#) acima pôde-se ver que existem seis elementos diferentes encontrados nessa NR. Houve formação de muitos picos de Nd₂Fe₁₄B, no entanto, sendo eles todos de baixa intensidade. Além disso, verificou-se a presença da fase Ca₂B₂O₅, fruto da R-D que deveria ter sido removido através da lixiviação e lavagem. A presença do óxido de neodímio também está confirmada – precursor da R-D. Picos de Fe-α também apareceram na amostra. Como pôde ser observado houve formação de uma outra fase: NdFe₄B₄. E por último falta apenas mencionar ser confirmada a presença do hidróxido de neodímio.

NR 60B:

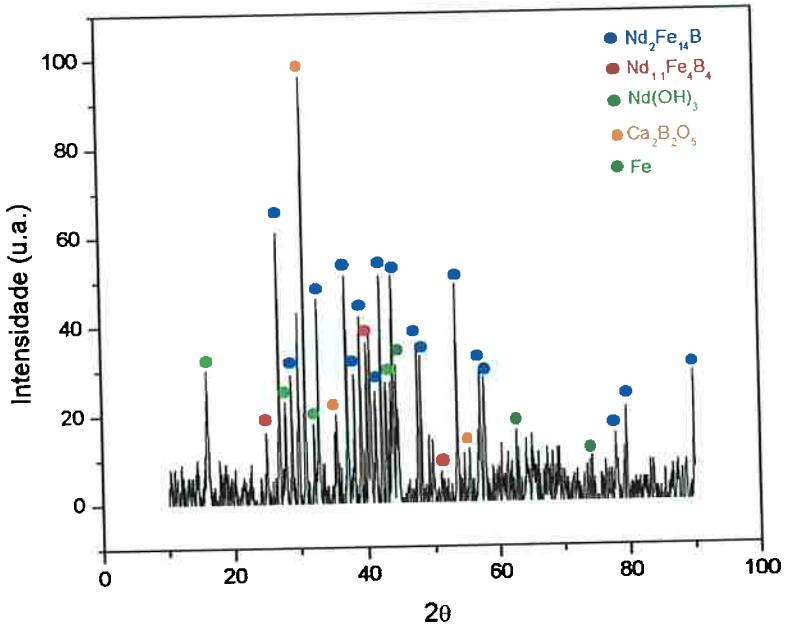


Figura 4.4-4 – Difratograma obtido e analisado para a amostra NR 60B

Através da análise do difratograma pôde-se observar a presença de cinco elementos diferentes na amostra NR 60B (24 horas de R-D à 1100°C e granulometria do Fe e do FeB menor que 325#). Como pôde ser visto nessa amostra houve formação de muitos picos de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, sendo os mesmos mais intensos que os expostos para a amostra NR 60A. Além dessa fase foi verificada também a formação da fase $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$. Observou-se ainda a presença do Fe- α . Falta ainda mencionar a presença do hidróxido de neodímio e novamente da fase $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$, a qual deveria ter sido, como já mencionado, eliminada através da lavagem e lixiviação.

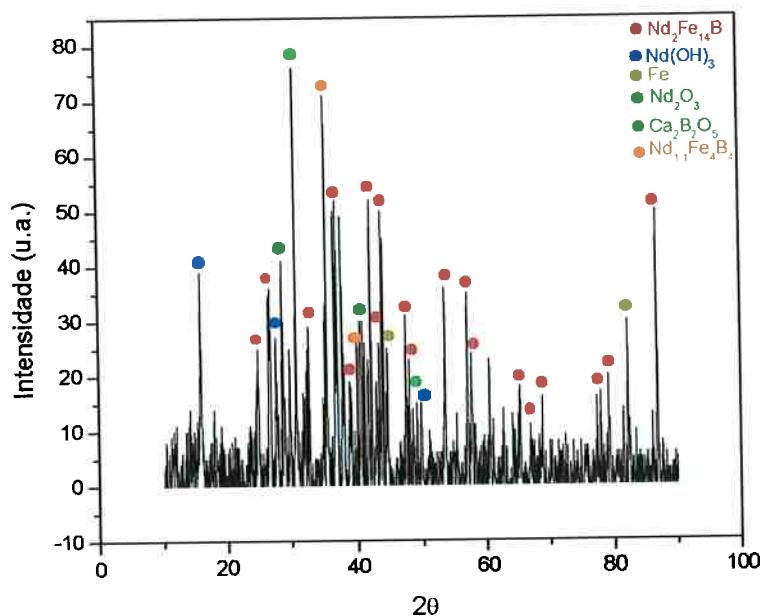
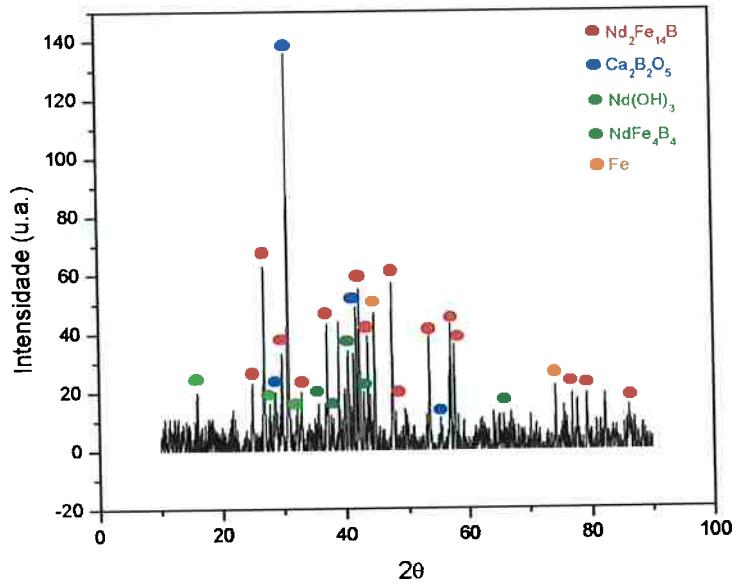
NR 61A:

Figura 4.4-5 - Difratograma obtido e analisado para a amostra NR 61A

Pela análise do difratograma da amostra NR 61A (24 horas de R-D à 1150°C e granulometria do Fe e do FeB menor que 200#) pôde-se observar a presença de picos relativamente intensos de Nd₂Fe₁₄B quando em comparação com as outras amostras analisadas. Houve ainda a formação da fase Nd₁₁Fe₄B₄. Nesse caso identificou-se a presença do precursores Nd₂O₃. Além disso o hidróxido de neodímio também foi identificado e o Fe-α também. Por último faltou mencionar a presença da fase Ca₂B₂O₅.

NR 61B:**Figura 4.4-6 - Difratograma obtido e analisado para a amostra NR 61B**

A partir da análise do difratograma acima observou-se a formação de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ para a amostra NR 61B (24 horas de R-D à 1150°C e granulometria do Fe e do FeB menor que 325#), sendo seus picos não muito intensos. Além disso, está presente também a liga NdFe_4B_4 . O Fe- α também está presente na amostra analisada. Além disso, encontrou-se na amostra ainda o hidróxido de neodímio e a fase $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$, cujo pico é bastante intenso.

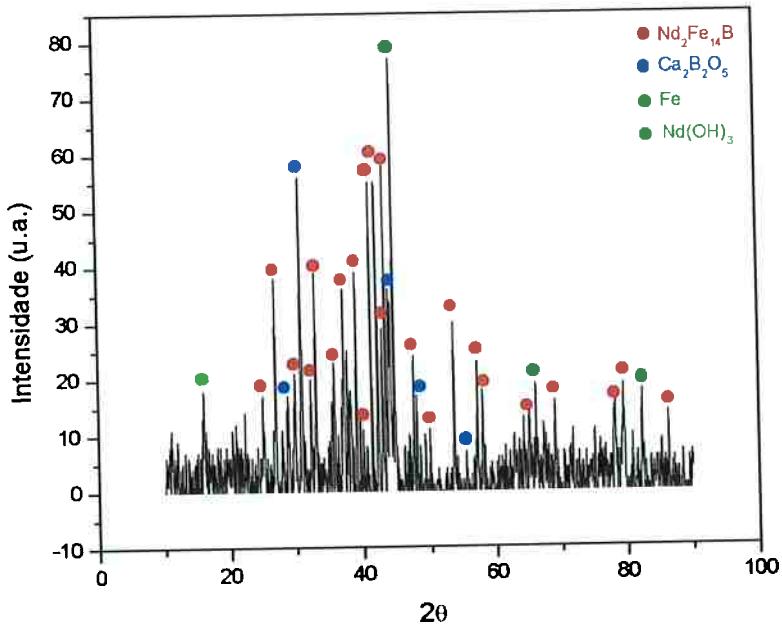
NR 63A:

Figura 4.4-7 - Difratograma obtido e analisado para a amostra NR 63A

Analizando o difratograma da amostra NR 63 (5 horas de R-D à 1100°C e granulometria do Fe e do FeB menor que 200#) pôde-se notar o intenso pico de Fe- α existente. Além do Fe- α formou-se bastantes picos da liga $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, como pode ser visto. Mais uma vez houve formação da fase $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$, só que dessa vez os picos estão menos intensos do que os apresentados pelas outras amostras analisadas até então. A presença do hidróxido de neodímio foi novamente confirmada.

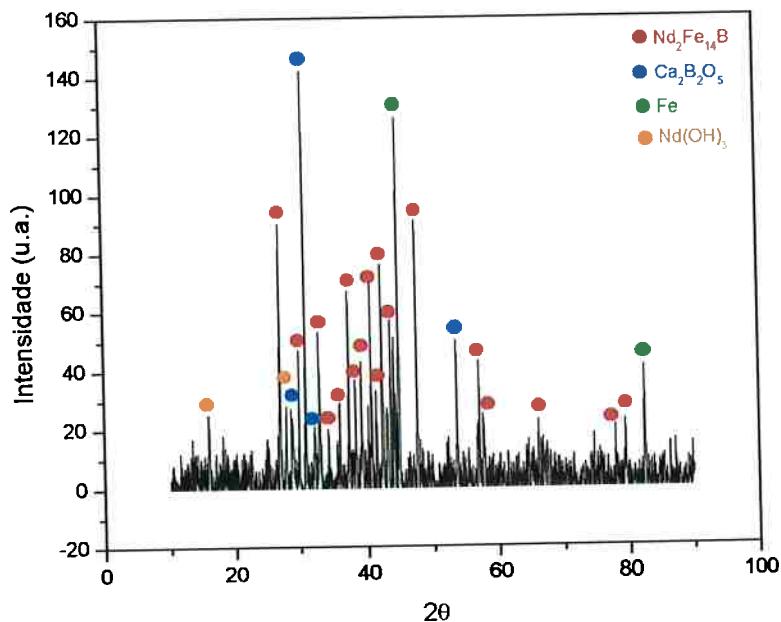
NR 63B:

Figura 4.4-8 - Difratograma obtido e analisado para a amostra NR 63B

Como pode ser observado pelo difratograma acima, a amostra NR 63B (5 horas de R-D à 1100°C e granulometria do Fe e do FeB menor que 325#) apresentou um intenso pico de Fe- α . Além desse pico, outro que merece destaque é o pico da fase formada $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$, como em todas as outras amostras. Ainda estão presentes o $\text{Nd}(\text{OH})_3$ com picos razoavelmente intensos e a fase esperada $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Nota-se que a intensidade do pico de $\text{Nd}(\text{OH})_3$ é menor em relação às outras amostras.

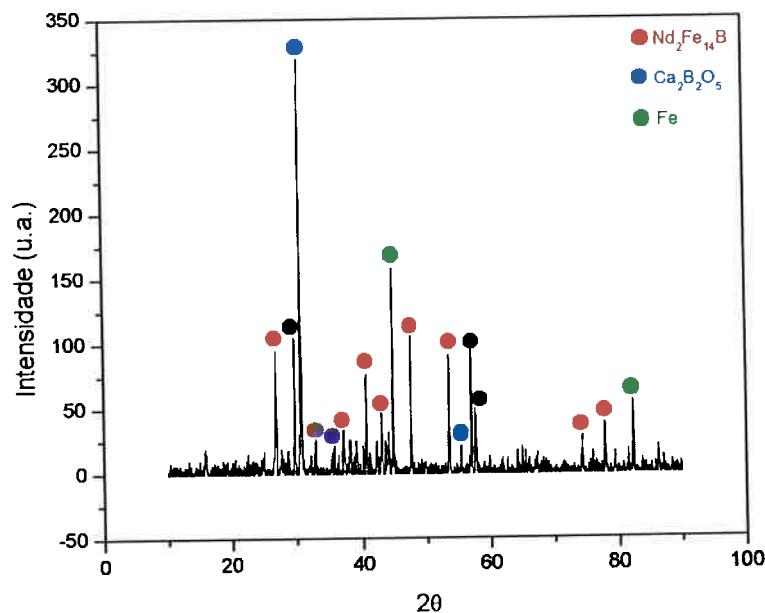
NR 64A:

Figura 4.4-9 - Difratograma obtido e analisado para a amostra NR 64A

Nessa amostra NR 64A (5 horas de R-D à 1150^0C e granulometria do Fe e do FeB menor que 200#) pôde-se observar que há menor número de picos de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ formado. Novamente a intensidade do pico de Fe- α é elevada. Pelo difratograma foram identificadas somente três tipos de materiais não havendo presença de $\text{Nd}(\text{OH})_3$ ou de NdFe_4B_4 . O pico da $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ é bastante intenso mais uma vez.

NR 64B:

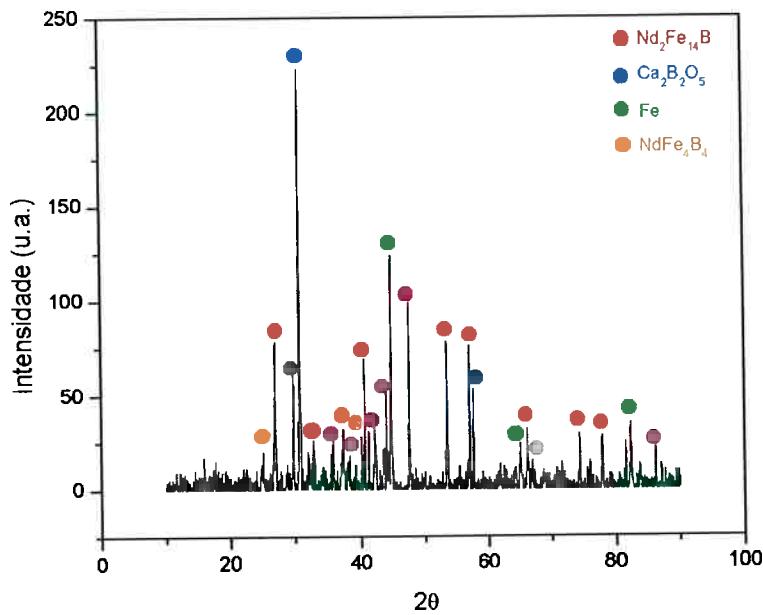


Figura 4.4-10 - Difratograma obtido e analisado para a amostra NR 64B

Pela análise do difratograma da amostra NR 64B (5 horas de R-D à 1150°C e granulometria do Fe e do FeB menor que 325#) observou-se um elevado número de picos da fase ϕ , no entanto a intensidade dos picos identificados não foram elevadas. Além dessa fase, dessa vez, houve formação da fase η , cujos picos não forma muito intensos. Novamente o pico de Fe- α foi bastante intenso. Houve ainda o aparecimento da fase $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ com picos muito intensos.

Através das análises realizadas a partir dos difratogramas de cada amostra pôde-se observar que realmente houve formação de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ como o esperado, com picos não tão intensos como os do flake.

Além disso, houve formação de uma fase $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ que não foi removida durante a lavagem e lixiviação, apresentando-se sempre um pico bastante intenso das amostras, sendo pouca coisa menos intenso para a amostra NR 63A.

A presença de NdFe_4B_4 também foi verificada em quase todas as amostras através dos difratogramas, sabe-se, no entanto, estar presente esta fase inclusive nas amostras em que não foram verificados tais picos, tendo sido confirmada tal presença através das micrografias observadas. Isso deve-se ao fato dos picos somente serem identificados pela difração de raio-x a partir de um determinado valor da quantidade da fase, e nesses casos, provavelmente a quantidade dessa fase deveria se encontrar abaixo desse valor de identificação do DRX.

4.5. Análises Químicas

Como já foi mencionado acima foram feitas análises tanto dos pós obtidos como das soluções de crepitação, lavagem e lixiviação.

4.1.1 Análise dos pós

Sobre a análise química dos pós após R/D obtiveram-se os seguintes resultados:

Temp. (°C)	Tempo (h)	Granulometria	Amostra	% Nd	% Ca	% B	% N	% O	% H	% C	$\eta_{\text{Nd}}(\%)$	$\eta_{\text{Imf}}(\%)$
flake				29.8	<0.0025	0.94	0.047	0.12	0.0075	0.055	--	--
1100°C	24	< 200#	NR 60A	24.0	0.23	1.4	0.0066	1.9	0.12	0.033	71.88	94.0
1100°C	24	< 325#	NR 60B	22.7	0.21	1.2	0.73	1.13	0.11	0.027	67.92	93.1
1150°C	24	< 200#	NR 61A	20.7	0.13	1.0	1.03	1.3	0.1	0.021	62.01	81.0
1150°C	24	< 325#	NR 61B	20.7	1.0	0.90	2.17	1.63	0.077	0.033	62.01	90.9
1100°C	5	< 200#	NR 63A	18.2	0.18	1.0	2.5	1.26	0.14	0.030	53.76	91.9
1100°C	5	< 325#	NR 63B	16.8	0.20	0.97	3.4	1.73	0.17	0.034	49.64	89.5
1150°C	5	< 200#	NR 64A	22.9	0.15	0.81	3.1	1.6	0.12	0.041	67.62	90.4
1150°C	5	< 325#	NR 64B	23.7	0.15	0.88	3	1.5	0.12	0.044	70.03	88.9

Tabela 4.5-1 – Análises químicas, rendimentos em massa final e em massa de Nd dos ensaios

Do exposto acima vale mencionar que o rendimento da massa final – η_{mf} – foi obtido a partir da relação de divisão entre a massa total da carga preparada e a massa total obtida após todo o processo: R-D, lavagem e lixiviação. Com relação ao rendimento em massa de neodímio, o mesmo foi obtido a partir da divisão entre a massa de neodímio que permaneceu na amostra pela massa total de neodímio introduzida na preparação da carga processada.

4.1.2 Análise das soluções

A partir da análise destas soluções foi possível realizar um controle da quantidade de cálcio removida ao longo da crepitação, lavagem e lixiviação. Seguem abaixo as análises da quantidade de Ca em porcentagem perdidas ao longo do processo de lavagem, lixiviação e crepitação:

Para se obter o estimativo da porcentagem perdida de cálcio nas amostras ao final da lavagem foi necessário realizar alguns cálculos. Sabendo-se que a lavagem foi feita em um béquer que comporta 5 litros, para serem atingidos os 30 litros de lavagem estipulados deveria ser trocada a água do bequer seis vezes. Em cada uma das trocas foi realizada coleta de um pequeno volume do líquido de lavagem, e analisado o teor de cálcio nele contido. Com base nesse resultado foi calculada a porcentagem total de Ca perdida durante a lavagem.

Abaixo na tabela 4.5-2 está a relação entre a quantidade de cálcio perdida em massa durante a crepitação e a lavagem de cada amostra:

Soluções de Lavagem		
% Ca	NR 60A	48.49
	NR 60B	53.24
	NR 61A	43.49
	NR 61B	32.55
	NR 63A	51.51
	NR 63B	35.44
	NR 64A	49.50
	NR 64B	66.08

Tabela 4.5-2 – Perda em massa de Ca nas soluções de lavagem e crepitação

Para se obter o estimativo da porcentagem perdida de cálcio nas amostras ao final da lixiviação, realiza-se a mesma seqüência de contas feitas para se obter o estimativo da porcentagem perdida de cálcio nas amostras ao final da lavagem, com apenas duas diferenças: as coletas de pequenos volumes de solução para análise foram feitas apenas de quatro bêqueres e não de seis como na lavagem, e ao final a subtração das massas é feita entre a massa de cálcio restante na amostra após passada pela lavagem e a massa obtida da soma entre as quatro soluções da lixiviação.

Abaixo na tabela 4.5-3 está a relação entre a quantidade de cálcio perdida em massa ao longo da lixiviação de cada amostra:

Soluções de Lixiviação		
% Ca	NR 60A	3.557
	NR 60B	3.624
	NR 61A	2.982
	NR 61B	2.379
	NR 63A	2.79
	NR 63B	18.405
	NR 64A	23.16
	NR 64B	15.17

Tabela 4.5-3 - Perda em massa de Ca nas soluções de lixiviação

Além do controle da quantidade de cálcio realizada foi possível também verificar que durante a lixiviação houve perda de neodímio. Verificou-se ainda que a quantidade de perda de massa de Nd era maior conforme houvesse um aumento na concentração do ácido acético utilizado. Abaixo na tabela 4.5-4 está a relação da quantidade de Nd perdida ao longo da lixiviação de cada amostra:

Soluções de Lixiviação		
% Nd	NR 60A	0,958
	NR 60B	0,946
	NR 61A	1,235
	NR 61B	0,721
	NR 63A	70,151
	NR 63B	7,61
	NR 64A	15.20
	NR 64B	8.22

Tabela 4.5-4 – Quantidade de Nd perdida ao longo da lixiviação em massa

Para se atingir os valores de tais porcentagens de perda de massa de Nd sucederam-se os seguintes passos: primeiro coletou-se pequenos volumes de cada solução de lixiviação; segundo, já na parte dos cálculos, multiplicou-se o valor obtido dessa análise

pelo volume total da solução preparada, a fim de se obter a massa de neodímio perdida em cada solução; terceiro somou-se as massas de Nd perdidas de cada solução e por último realizou-se a subtração da massa de Nd perdida obtida anteriormente da massa de Nd total introduzida na preparação da carga. Esse valor final de Nd que foi retirado da amostra é dividido pelo valor total de Nd introduzido na preparação da carga, obtendo-se assim a porcentagem em massa de Nd perdido durante a lixiviação.

Do exposto acima observou-se que há perda de neodímio durante a lixiviação, sendo esta perda tanto maior quanto maior for a concentração do ácido acético utilizado na solução de lixiviação. Com relação ao cálcio pôde-se observar que mesmo após todo processo de lavagem e lixiviação esse elemento não foi totalmente removido, ficando em algumas amostras cerca de 1% de Ca, em relação à massa final obtida de pó, após todo o processo de R-D.

A análise dessas soluções em teor de Nd e de Ca serviu como método de controle de possíveis perdas, no aspecto de se saber onde está havendo grande perda em massa desses dois elementos. No entanto, não é um bom método de previsão de quantidades de perdas, uma vez que foi observada uma elevada discrepância entre os valores esperados da perda de massa de Nd e de Ca e a quantidade realmente perdida.

Pelo rendimento de Nd calculado para as amostras pôde-se confirmar a perda de Nd das mesmas, sendo possível verificar que no geral a perda ficou em torno dos 30-40% em massa.

5. Conclusões

1. Há perdas de massa de neodímio através da solução de lixiviação, causando um baixo rendimento final em relação à massa de Nd introduzida na preparação da amostra.
2. Pelas curvas levantadas no ensaio de Magnetômetro de Amostra Vibrante – MAV – podemos observar que nenhuma das amostras apresentou boa coercividade, sendo as mesmas muito baixas, principalmente se comparadas com a coercividade do flake. Além disso, os momentos magnéticos foram relativamente elevados, mas não muito diferentes do apresentado pelo flake.
3. Houve formação de uma fase $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ que não foi removida durante a lavagem e lixiviação em todas as amostras.
4. De acordo com os ensaios do MAV, onde todas as curvas de histerese apresentaram elevado momento magnético e baixa coercividade, características estes do Fe, e pelas curvas levantadas pelo TMA, apontando a presença de Fe por volta dos 850°C , chegamos à conclusão de que há grande quantidade de Fe- α em todas as amostras.
5. Observamos a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ em todas as amostras, e de acordo com as propriedades magnéticas observadas em cada um dos ensaios realizados,

podemos chegar à conclusão de que essa fase está diretamente relacionada ao tempo, à temperatura de R-D e à granulometria dos precursores utilizados.

6. Concluímos que as amostras não apresentaram boas propriedades magnéticas, havendo necessidade de realizar alterações no processo de redução-difusão utilizado.

7. A eventual utilização do processo HDDR pode, talvez, auxiliar na eliminação do Fe- α com os demais elementos constituintes dos materiais, melhorando as propriedades das amostras. A realização de um tratamento térmico de homogeneização das ligas após a R-D pode ser também uma possibilidade.

8. A quantidade da fase ϕ é diretamente relacionada ao tempo de redução-difusão, aparentemente sendo maior quanto maior for esse tempo.

9. A quantidade da fase Φ está relacionada à granulometria dos precursores Fe e FeB: Aparentemente menores granulometrias de Fe e FeB levaram a eliminação mais eficiente do Fe.

6. Referências Bibliográficas

- ¹ Serway – Eletricidade, Magnetismo e Ótica, vol. 3, cap. 30
- ² Buschow, K.H.J. – Magnetism and Processing of Permanent Magnet Materials, Handbook of Magnetic materials, vol.10, chapter 4
- ³ Cech, R.E. - Cobalt-Rare Earth Intermetallic Compounds produced by Calcium Hydride Reduction of Oxides, Journal of Metals, Feb. 1974, pp 32
- ⁴ Herget, C. – Production and Properties of Rare Earth-Cobalt Permanent Magnet Alloy Powders. MPR, Jan. 1982, pp 34-36
- ⁵ Tanabe, A., Munaka, T., and Asaki, Z. – A rate Study on the Formation of a Nd-Fe Intermetallic Compound by the Reduction-Diffusion Process. Proc. Spring Meet. Min. Mater. Process. Inst. Japan, Tokyo, 1990, pp 257-258
- ⁶ Sakamoto, T. – Behavior of Reducing Agent in the Reduction-diffusion Process. Graduation Thesis, 1989
- ⁷ Kimura, N., Iwasaki, S., and Nakamura, Y. – Chemical Diffusion in the Production of Iron-Neodymium Alloys by the Reduction-Diffusion Process. Proc. Spring Meet. Mater. Process. Inst. Japan, Tokyo, 1988, pp 297-298
- ⁸ Song, C. and Ogawa, O. – On diffusion of Sm into Co. Proc. Spring Meet. Min. Mater. Process. Inst. Japan, Tokyo, 1989, pp417-418
- ⁹ Song, C. and Ogawa, O. – Diffusion Coefficients of Sm in Intermetallic Compounds SmCo₅ and Sm₂Co₁₇. J. Min. Mater. Process. Inst. Japan, vol. 16, nº 12, 1990, pp 761-767
- ¹⁰ Nogueira, P.F. – Efeito do excesso de redutor na produção de ligas de NdFeB por redução-difusão calcotérmica, trabalho de formatura 1993, apud ASM Handbook. 10^{ed.} Materials Park: ASM International, 1992. v.3: Alpy Phase Diagrams, p.2.119
- ¹¹ Marzano, E. L. – Avaliação da evolução da fração volumétrica das fases presentes no sistema Sm-Co no processo R-D, trabalho de formatura, 2001.
- ¹² Cullity, B. D. – Introduction to Magnetic Materials, University of Notre Dame
- ¹³ H.Kaneko, M.Homma and M.Okada – Procededings of 16th International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, vol. 1, Sendai, Japan, 2000, p. 283-289
- ¹⁴ Landgraf, F.J.G. – Transformações de Fase no Sistema Neodímio-Ferro-Boro, tese de doutorado, 1992

-
- ¹⁵ D.Rodrigues, F.J.G.Landgraf e J.C.Teixeira – Imãs Aplicações, Processos e Propriedades, EMBRACO, 2001
- ¹⁶ Ogawa, O. – On Basic Studies of Reduction-Diffusion Process, metallurgical Review of MMIJ, vol.8, n^o1, 1991 – review
- ¹⁷ Nogueira, P.F. – Incorporação de Samário ao Cobalto no Processo Redução-Difusão – tese de mestrado, 1998
- ¹⁸ E.G.Guilherme, J.O.A.Paschoal – Estudo do Processo de Obtenção da liga magnética Nd₁₅Fe₇₇B₈ por Redução-Difusão (R/D) Calcotérmica – relatório de projeto do IPEN
- ¹⁹ T.Tanabe,T.Munaka, Z.Asaki – Formation of Nd₂fe₁₇ the Reduction-Difusion Process with CaH₂, Metallurgical Review of MMIJ, n^o 1, October 1991