

BC

FT-661

FERNANDO JOSÉ GOMES LANDGRAF

TRANSFORMAÇÕES DE FASE NO SISTEMA NEODÍMIO-FERRO-BORO

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica

Orientador:
Frank Patrick Missell

São Paulo

1992

*Vaidade de vaidades, disse o Eclesiastes;
vaidade de vaidades, tudo é vaidade.*

*Vanitas vanitatum, dixit Ecclesiastes
Vanitas vanitatum et omnia vanitas*

*Havel havalim
Havel havalim / hakkol hável*

*disse Koheles, filho de Davi,
rei em Jerusalém.
Judéia Ptolomaica,
circa 200 AC*

AGRADECIMENTOS

À direção do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, por oferecer as condições que tornaram possível esse trabalho.

A Frank P. Missell, pelo paradigma.

Aos colegas do IPT e do IFUSP, por tudo que fizemos juntos.

A Jaqueline e Joana, o maior agradecimento de todos.

SUMÁRIO

Sumário detalhado.....	1
Lista de tabelas.....	5
Lista de figuras.....	7
Lista de abreviaturas.....	14
Lista de símbolos.....	15
Resumo.....	16
Abstract.....	17
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
3 OBJETIVO, METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS.....	52
4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO.....	75
5 CONCLUSÕES.....	227
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	229

SUMÁRIO DETALHADO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Motivações	1
1.2	Projeto de desenvolvimento de ímãs de terras-raras	5
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1	A microestrutura dos ímãs de NdFeB	8
2.1.1	Introdução	8
2.1.2	A fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	9
2.1.3	A fase $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$	11
2.1.4	A fase rica em Nd	12
2.1.5	Óxidos de Nd	14
2.1.6	Outras fases presentes nos ímãs	16
2.2	Fabricação dos ímãs	19
2.2.1	Seleção da composição química	19
2.2.2	Obtenção da liga Nd-Fe-B	20
2.2.3	Moagem	20
2.2.4	Orientação do pó	21
2.2.5	Compactação	22
2.2.6	Sinterização	22
2.2.7	Tratamento térmico final	23
2.3	Propriedades magnéticas e microestrutura	25
2.3.1	Introdução	25
2.3.2	Coercividade e microestrutura	27
2.4	Diagrama ternário Nd-Fe-B	35
2.5	Sistema binário Nd-Fe	47

3 OBJETIVO, METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS...	52
3.1 Objetivo e metodologia.....	52
3.2 Preparação das ligas.....	54
3.3 Tratamentos térmicos.....	57
3.4 Preparação metalográfica.....	58
3.5 Preparação de ímãs.....	59
3.6 Técnicas de caracterização microestrutural.....	62
3.6.1 Microscopia ótica.....	62
3.6.2 Difração de raios-x.....	63
3.6.3 Análise química por energia dispersiva.....	65
3.6.4 Determinação da temperatura de Curie e campo coercivo.....	67
3.6.5 Espectroscopia Auger e Mössbauer.....	68
3.7 Análise térmica diferencial.....	69
3.7.1 Cuidados com os ensaios de análise térmica diferencial.....	71
3.8 Determinação de curvas de histerese de ímãs.....	73
4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO	
4.1 Processamento e microestrutura dos ímãs de NdFeB.....	75
4.2 A fase A_1 e a coercividade de ligas NdFeB.....	82
4.2.1 Introdução.....	82
4.2.2 Comportamento de ligas de Nd e Fe no estado bruto de fusão.....	83
4.2.3 Efeito do tratamento térmico.....	91

4.2.4 A fase A_1 e a coercividade dos ímãs de NdFeB.....	97
4.2.5 Caracterização da fase A_1	100
4.2.5.1 Temperatura de Curie.....	100
4.2.5.2 Microestruturas da fase A_1	101
4.2.5.3 Composição química da fase A_1	105
4.2.5.4 Estrutura cristalina da fase A_1	107
4.2.6 Comentários finais.....	109
4.3 Caracterização de nova fase estável do sistema	
binário Nd-Fe.....	111
4.3.1 Introdução.....	111
4.3.2 Resultados.....	112
4.3.3 Discussão.....	117
4.4 Revisão do diagrama binário Nd-Fe.....	131
4.4.1 Introdução.....	131
4.4.2 Resultados relativos ao diagrama binário Nd-Fe...131	
4.4.3 Proposição de uma nova versão do	
diagrama binário Nd-Fe.....	135
4.5 Microestruturas de solidificação	
de ligas binárias NdFe.....	141
4.5.1 Introdução.....	141
4.5.2 Resultados.....	142
4.5.3 Discussão.....	147
4.6 Reexame do diagrama ternário Nd-Fe-B.....	159
4.6.1 Introdução.....	159
4.6.2 Resultados.....	159
4.6.3 Discussão.....	182
4.6.3.1 Introdução.....	182
4.6.3.2 Presença da fase A_1 nas ligas resfriadas	
rapidamente.....	182

4.6.3.3 Critérios de identificação da seqüência de solidificação.....	184
4.6.3.4 Construção do corte vertical baseado em MATSUURA (1985).....	186
4.6.3.5 Críticas à interpretação de MATSUURA (1985).....	190
4.6.3.6 Proposição de uma reação de transição $\eta + L \leftrightarrow \phi + Nd$	194
4.3.6.7 O final da solidificação.....	198
4.3.6.8 Conclusões.....	204
4.7 Reavaliação da microestrutura e propriedades magnéticas de ímãs.....	207
4.7.1 Introdução.....	207
4.7.2 Efeito do tratamento térmico na microestrutura de ligas $Nd_{17}Fe_{76}B_7$	207
4.7.3 A fase rica em Nd nos ímãs.....	212
4.7.4 Efeito do tratamento térmico em ímãs sinterizados.	216
4.7.5 Variação da coercividade em função da temperatura.	223
5 CONCLUSÕES.....	227
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	229

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Participação brasileira no mercado mundial de alguns produtos.....	3
Tabela 2.2.1 Efeito da taxa de resfriamento na coercividade	23
Tabela 2.3.1 Valores de magnetização de saturação e campo mínimo para nucleação em função da temperatura, segundo KISS	30
Tabela 2.4.1 Reações do sistema Nd-Fe-B, segundo MATSUURA	37
Tabela 3.2.1 Teor de oxigênio de algumas amostras fundidas em forno a arco.	54
Tabela 3.2.2 Composição química das matérias-primas utilizadas	55
Tabela 3.2.3 Comparação dos teores de Nd visado e obtido nas amostras fundidas em forno a arco.....	56
Tabela 3.2.4 . Análise química de amostra de liga NdFeB...	57
Tabela 3.5 Características da moagem de ligas NdFeB	61
Tabela 3.6.1 M.E.V. e detetores utilizados neste trabalho	66
Tabela 4.2.1 Temperaturas de Curie T_C e campos coercivos H_C de ligas a base de Nd, no estado bruto de fusão.....	85
Tabela 4.2.2 Temperaturas de Curie e campos coercivos H_C de ligas a base de Nd, no estado tratado	91
Tabela 4.3.1 Valores experimentais e calculados para o espectro de difração de raios-x da fase Nd_5Fe_{17}	126

Tabela 4.4.1	Eventos térmicos em ensaios de ATD.....	133
Tabela 4.4.2	Resultados de experimentos de equilíbrio isotérmico.....	134
Tabela 4.4.3	Eventos endotérmicos associados aos eutéticos.....	138
Tabela 4.6.1	Eventos térmicos em ensaios ATD de amostras ternárias.....	165
Tabela 4.6.2	Composições das três fases intermetálicas do sistema Nd-Fe-B.....	168
Tabela 4.6.3	Resultados analíticos em MEV-AED Cambridge-LINK com diferentes tensões de feixe de elétrons.....	168
Tabela 4.6.4	Resultados analíticos para a fase A_1	176
Tabela 4.6.5	Intervalos de composição química onde ocorrem os pares de fases proeutéticas.....	191
Tabela 4.7.1	Listagens de distâncias interplanares relativas à fase Nd- α , segundo diferentes abordagens....	213
Tabela 4.7.2	Intensidades relativas do espectro de difração de raios-x de liga $Nd_{18,4}Fe_{74,6}B_7$ fundida (123a) e de ímã sinterizado (123.4).....	215
Tabela 4.7.3	Temperaturas de Curie da liga $Nd_{29}Fe_{59}Al_4B_8$ em diferentes condições de processamento...	218
Tabela 4.7.4	Valores de α_k e N_{eff} para ímãs do lote 22..	226

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.1. Microestrutura de ímã.....	9
Figura 2.1.2. Domínios magnéticos por efeito Kerr.....	11
Figura 2.1.3. Microestrutura de ímã.....	15
Figura 2.3.1. Curva de histerese de ímã	25
Figura 2.3.2. Efeito de segunda fase magnética na inversão da magnetização de ímã	33
Figura 2.4.1 Seção isotérmica do sistema Nd-Fe-B (BUSCHOW et al. 1986).....	36
Figura 2.4.2 Projeção liquidus do sistema Nd-Fe-B, segundo MATSUURA et al. 1985.....	38
Figura 2.4.3 Esquema de Scheil para a solidificação de ligas do sistema Nd-Fe-B. SCHNEIDER et al (1986).....	41
Figura 2.4.4 Dois tipos de eutético na microestrutura de amostra $Nd_{29}Fe_{67}B_4$ resfriada a 10 K/min	42
Figura 2.4.5.a: Primeira versão do corte Fe/Nd=14 (TSAI et al. 1987).....	44
Figura 2.4.5.b: Segunda versão do corte Fe/Nd=14 (CHIN et al. 1987).....	44
Figura 2.4.6. Diagrama ternário revisto por CHIN	45
Figura 2.5.1. Diagrama binário Nd-Fe, segundo TEREKHOVA ...	48
Figura 2.5.2 Diagrama binário Nd-Fe, segundo SCHNEIDER ...	49
Figura 3.4.1 Micrografia de amostra $Nd_{80}Fe_{20}$, no início do polimento.....	60
Figura 3.4.2 Mesma amostra, ao fim do polimento. (100x)....	60
Figura 3.6.1 Eutético contendo Nd e fase A_1 em amostra $Nd_{17}Fe_{76}B_7$ bruta de fusão. (1000x)....	63
Figura 3.6.2 Determinação de T_c em amostra NdFe.....	68

Figura 3.7.1	Quatro segmentos de análise térmica diferencial em amostra de Fe.....	72
Figura 3.8.1	Comparação dos elementos principais do MAV e do histeresígrafo.	74
Figura 4.1.1	Campo coercivo H_{CI} versus tamanho médio de partícula	75
Figura 4.1.2	Variação do campo coercivo intrínseco com a temperatura de sinterização	76
Figura 4.1.3	Domínios magnéticos por microscopia Kerr..	77
Figura 4.1.4	Campo coercivo em função da temperatura de tratamento térmico	78
Figura 4.1.5	Microestrutura de ímã do Lote 18, sinterizado e tratado termicamente.....	79
Figura 4.1.6	Microestrutura de liga fundida, do Lote 18, após ciclo térmico de sinterização e tratamento térmico....	80
Figura 4.2.1	Curva de magnetização versus temperatura da liga $Nd_{40}Fe_{53,5}B_{6,5}$ bruta de fusão	84
Figura 4.2.2	Curva de magnetização versus temperatura da liga $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ bruta de fusão.....	84
Figura 4.2.3	Microestrutura da liga $Nd_{35}Fe_{65}$ bruta de fusão.....	87
Figura 4.2.4	Microestrutura da liga $Nd_{80}Fe_{20}$ bruta de fusão.....	87
Figura 4.2.5	Microestrutura da liga $Nd_{90}Fe_{10}$ bruta de fusão.....	88
Figura 4.2.6	Microestrutura da liga $Nd_{20}Fe_{73,5}B_{6,5}$ bruta de fusão.....	88
Figura 4.2.7	Microestrutura da liga $Nd_{40}Fe_{53,5}B_{6,5}$ bruta de fusão,.....	89

Figura 4.2.8 Microestrutura da liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ bruta de fusão.....	89
Figura 4.2.9 Microestrutura da liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{O}_5$ bruta de fusão.....	90
Figura 4.2.10 Microestrutura da liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Al}_5$ bruta de fusão.....	90
Figura 4.2.11 Microestrutura de liga $\text{Nd}_{35}\text{Fe}_{65}$ tratada a 600°C	93
Figura 4.2.12 Microestrutura de liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ tratada a 600°C	93
Figura 4.2.13 Microestrutura de liga $\text{Nd}_{90}\text{Fe}_{10}$ tratada a 600°C	94
Figura 4.2.14 Microestrutura de liga $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{73,5}\text{B}_{6,5}$ tratada a 600°C	94
Figura 4.2.15 Microestrutura de liga $\text{Nd}_{40}\text{Fe}_{53,5}\text{B}_{6,5}$ tratada a 600°C	95
Figura 4.2.16 Microestrutura de liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ tratada a 600°C	95
Figura 4.2.17 Microestrutura de liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{O}_5$ tratada a 600°C	96
Figura 4.2.18 Microestrutura de liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Al}_5$ tratada a 600°C	96
Figura 4.2.19. (a) Curvas de histerése da liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ (b) Curvas de histerése de ímãs $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{73,5}\text{B}_{6,5}$	98
Figura 4.2.20 ataque seletivo da amostra $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ bruta de fusão.....	102
Figura 4.2.21 Amostra $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ tratada por 2h a 600°C	103
Figura 4.2.22 Micrografia da liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ solidificada a 15 K/min em ensaio de ATD.....	104

Figura 4.2.23 Espectros Mössbauer de três amostras (a) fase A_1 fibrosa (b) fase A_1 plaqueta (c) fase μ	108
Figura 4.3.1. Eventos termomagnéticos em amostras $Nd_{80}Fe_{20}$ nos estados bruto de fusão, tratado por 2 e por 24h.....	112
Figura 4.3.2 Microestrutura da amostra $Nd_{30}Fe_{70}$ tratada por 40 dias a $600^\circ C$	113
Figura 4.3.3 Amostra $Nd_{20}Fe_{80}$ tratada por 40 dias a $600^\circ C$	114
Figura 4.3.4 Espectro de raios-x da amostra $Nd_{30}Fe_{70}$ recozida por 960h a $600^\circ C$	116
Figura 4.3.5 Hábito de crescimento hexagonal da fase A_2 ..	121
Figura 4.3.6 Hábito de crescimento hexagonal da fase A_2 ...	121
Figura 4.3.7 Célula unitária da fase Nd_5Fe_{17}	124
Figura 4.3.8 Célula unitária da fase Nd_5Fe_{17}	124
Figura 4.3.9 Temperaturas de ordenação magnética dos compostos TR-Fe.....	125
Figura 4.4.1 Curvas de ATD de primeiro aquecimento de amostras contendo a fase Nd_5Fe_{17}	132
Figura 4.4.2 Microestrutura de amostra $Nd_{30}Fe_{70}$ aquecida a $715^\circ C$	136
Figura 4.4.3 Nova versão do diagrama binário Nd-Fe.....	139
Figura 4.5.1 Microestrutura da liga $Nd_{65}Fe_{35}$ ATD.....	144
Figura 4.5.2 Eutético polarizável $A_1 + Nd$, em amostra $Nd_{80}Fe_{20}$	144
Figura 4.5.3 σ versus T, em amostra $Nd_{65}Fe_{35}$, resfriada a 17 K/min.....	145
Figura 4.5.4 Segmentos de curvas de análise térmica diferencial de diversas ligas NdFe resfriadas a 5 K/min...	146

Figura 4.5.5 Classificação de microestruturas eutéticas...	148
Figura 4.5.6 eutético lamelar quebrado, após ataque profundo.....	150
Figura 4.5.7 eutético fibroso, após ataque profundo.....	151
Figura 4.5.8 eutético lamelar irregular, após ataque profundo.....	152
Figura 4.5.9 Localização hipotética da zona de crescimento acoplado do eutético $Nd_2Fe_{17} + Nd-\alpha$	157
Figura 4.5.10 Proposição de seqüência de solidificação baseada na zona de crescimento acoplado, para explicar a existência do duplo pico.....	157
Figura 4.6.1 Localização das ligas do corte vertical a 60%Nd, no corte isotérmico do sistema Nd-Fe-B.....	160
Figura 4.6.2 Microestrutura da liga $Nd_{60}Fe_{38,2}B_{1,8}$ bruta de fusão.....	162
Figura 4.6.3 Microestrutura da liga $Nd_{60}Fe_{37,3}B_{2,7}$ bruta de fusão.....	162
Figura 4.6.4 Microestrutura da liga $Nd_{60}Fe_{27}B_{13}$ bruta de fusão.....	163
Figura 4.6.5 Microestrutura da liga $Nd_{60}Fe_{20}B_{20}$ bruta de fusão.....	163
Figura 4.6.6 Microestrutura da liga $Nd_{60}Fe_{37,3}B_{2,7}$ ATD.....	164
Figura 4.6.7 Microestrutura da liga $Nd_{60}Fe_{35}B_5$ ATD.....	164
Figura 4.6.8 Microestrutura de amostra $Nd_{60}Fe_{35}B_5$ ATD.....	171
Figura 4.6.9 Microestrutura de amostra $Nd_{60}Fe_{20}B_{20}$ ATD.....	172
Figura 4.6.10 Microestrutura de amostra $Nd_{60}Fe_{39,5}B_{0,5}$ ATD.....	172
Figura 4.6.11. Eutético trifásico presente na amostra de ensaio ATD	173

Figura 4.6.12 Microestrutura de amostra $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{33}\text{B}_7$ ATD, resfriada a 1 K/min, mostrando a coexistência dos três eutéticos bifásicos.....	175
Figura 4.6.13 Imagem de elétrons retroespalhados de amostra $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{31}\text{B}_9$ ATD, mostrando coexistência de dois eutéticos bifásicos $A_1+\text{Nd}$ e $\phi+\text{Nd}$	175
Figura 4.6.14 Presença de domínios magnéticos no eutético lamelar de liga $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{37,3}\text{B}_{2,7}$ ATD.....	177
Figura 4.6.15. Espectro Auger de diferentes fases do sistema Nd-Fe-B, mostrando a presença de boro.....	180
Figura 4.6.16 Microestrutura da amostra $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{36,2}\text{B}_{3,8}$ ATD analisadas por espectroscopia Auger.....	179
Figura 4.6.17 Resultados experimentais de ATD superpostos à seção vertical construída a partir da projeção liquidus de MATSUURA et al. (1985).....	186
Figura 4.6.18. Projeção liquidus proposta por MATSUURA et al. e pontos característicos que associam essa projeção ao corte vertical 60%Nd.....	187
Figura 4.6.19 Microestrutura da liga $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{37,3}\text{B}_{2,7}$ ATD, resfriada a 5 K/min.....	192
Figura 4.6.20 Microestrutura da liga $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{25}\text{B}_{15}$, ATD.....	192
Figura 4.6.21 Microestrutura de liga $\text{Nd}_{67}\text{Fe}_{26}\text{B}_7$ ATD....	193
Figura 4.6.22 Microestrutura de amostra $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{38,2}\text{B}_{1,8}$	200
Figura 4.6.23 Microestrutura da amostra $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{39,55}\text{B}_{0,45}$	200
Figura 4.6.24 Curvas de análise térmica diferencial do resfriamento de três ligas NdFeB com diferentes teores de boro.....	202
Figura 4.6.25 Nova proposição de projeção liquidus do sistema Nd-Fe-B.....	204

Figura 4.6.26 Diagrama de Scheil representando as reações do sistema Nd-Fe-B.....	205
Figura 4.6.27 Seção vertical do diagrama Nd-Fe-B, para teor de Nd constante, 60 at%.....	206
Figura 4.7.1 Microestrutura da liga $Nd_{17}Fe_{76}B_7$ bruta de fusão.....	208
Figura 4.7.2 Microestrutura da liga $Nd_{17}Fe_{76}B_7$ ATD....	208
Figura 4.7.3 Microestrutura da liga $Nd_{17}Fe_{76}B_7$ liquada.....	210
Figura 4.7.4 Imagem de elétrons retroespalhados da microestrutura da amostra acima.....	210
Figura 4.7.5 Microestrutura da liga $Nd_{17}Fe_{76}B_7$ bruta de fusão + tratamento térmico a 600°C por uma hora,	211
Figura 4.7.6 Microestrutura da liga $Nd_{17}Fe_{76}B_7$ na condição "liquada" + tratamento térmico.....	211
Figura 4.7.7 Microestrutura esquemática dos ímãs de NdFeB, mostrando fase desconhecida.....	216
Figura 4.7.8 Segundo quadrante das curvas de histerése dos ímãs L22.3 e L22.5.....	219
Figura 4.7.9 Microestrutura do ímã L22.5, "re-sinterizado" a 1050°C por meia hora	221
Figura 4.7.10 Microestrutura de ímã L22.3, "re-sinterizado" por meia hora a 1050°C.....	221
Figura 4.7.11 Microestrutura do ímã L22.3 "ressinterizado" e tratado termicamente a 600°C.....	222
Figura 4.7.12 Variação da coercividade com a temperatura..	224

LISTA DE ABREVIATURAS

ATD	Análise térmica diferencial
DEMM	Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
IFUSP	Instituto de Física da USP
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de S. Paulo.
LMM-IFUSP	Laboratório de Materiais Magnéticos do IFUSP
LMPMM-IPT	Lab. de Metalurgia do Pó e Materiais Magnéticos do IPT
MAV	Magnetômetro de amostra vibrante
MET	Microscópio eletrônico de transmissão
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MEV-ACO	Análise por comprimento de onda em MEV
MEV-AED	Análise por energia dispersiva em MEV
MPI	Max-Planck-Institut
PML	Pulvermetallurgisches Laboratorium
SIMS	Secondary ions mass spectrometer

LISTA DE SÍMBOLOS

ϕ	fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
η	fase $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$
ρ	fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$
μ	fase $\text{Nd}_{33}\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$, com x entre 2 e 5 at%
H	Campo magnético
H_c	Campo coercivo
H_{cl}	Campo coercivo intrínseco
H_{mln}^N	Campo mínimo para nucleação de domínios
$4\pi M$	Magnetização
$4\pi M_r$	Magnetização remanente
$4\pi M_s$	Magnetização de saturação
T_c	Temperatura de Curie
α_k	fator de redução local do campo de nucleação de domínios.
N_{eff}	fator desmagnetizante efetivo.

RESUMO

Investigaram-se as transformações de fase associadas à solidificação e ao tratamento térmico de ligas binárias neodímio-ferro e ternárias neodímio-ferro-boro, para identificar as fases presentes na microestrutura de ímãs sinterizados.

Uma nova fase estável do sistema binário neodímio-ferro, obtida por meio de tratamento térmico, foi caracterizada. Experimentos de análise térmica diferencial, acompanhados de análise microestrutural, permitiram a construção de uma nova versão do diagrama binário.

Um corte vertical do diagrama ternário neodímio-ferro-boro foi construído combinando resultados de análises térmica e microestrutural. Os resultados levaram à proposição de uma nova versão da projeção da superfície liquidus do sistema ternário. Esta nova versão explica a ocorrência de uma fase metaestável magnética observada na microestrutura dessas ligas.

A caracterização microestrutural e magnética de ímãs sinterizados sugere que o aumento do campo coercivo, por efeito do tratamento térmico final, pode estar associado à eliminação daquela fase metaestável, na região intergranular dos ímãs.

ABSTRACT

Phase transformations associated with the solidification and annealing of binary Nd-Fe and ternary Nd-Fe-B alloys were studied in order to identify the phases present in the microstructure of sintered magnets.

A new stable phase of the binary system Nd-Fe, obtained by annealing, was characterized. Differential thermal analysis experiments, accompanied by microstructural analysis, resulted in a new version of the binary phase diagram.

A vertical section of the ternary diagram Nd-Fe-B was constructed utilizing results of thermal and microstructural analyses. These results led to a new version of the liquidus surface for the ternary system. This new version explains the occurrence of a metastable magnetic phase observed in the microstructure of these alloys.

A microstructural and magnetic characterization of sintered magnets suggests that the increase in the coercive field, after the final heat treatment, could be associated with the elimination of that metastable phase from the intergranular region of the magnets.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivações

"Findamos hoje, 3 de setembro de 1987, a quinta versão do nosso Simpósio Internacional sobre Anisotropia Magnética e Coercividade em Ligas de Terras-Raras-Metais de Transição. Duzentos dos maiores especialistas do mundo discutiram as origens da coercividade nos ímãs de terras-raras, sem ter alcançado respostas satisfatórias. No entanto, a indústria segue produzindo-os cada vez melhor. Estes são dois bons motivos para reunirmo-nos daqui a dois anos, continuando a discussão."

transcrição livre das palavras de

Karl J. Strnat,

Bad Soden, 1987.

Karl J. Strnat foi o cientista que mostrou a potencialidade dos ímãs de samário-cobalto em 1967 e organizou todos os simpósios e workshops sobre ímãs de terras-raras, de 1972 a 1992. Suas palavras colocaram o desafio inicial desta tese, apesar de explicitar tão claramente as limitações da ciência, tanto em relação a seus próprios objetivos quanto em relação à indústria. Transcrevê-las agora transformou-se numa homenagem, pelo seu falecimento em maio de 1992.

Construir uma tese é uma aventura, iniciada muitas vezes com um objetivo pretensioso, para ser depois alterada ao sabor das dificuldades experimentais, dos acasos que a natureza coloca no caminho e do viés interpretativo aplicado sobre os resultados.

A busca de correlações entre microestrutura e coercividade nos ímãs de neodímio-ferro-boro trouxe resultados experimentais que levaram à identificação de uma nova fase estável do sistema binário Nd-Fe, à conseqüente revisão desse diagrama binário, à caracterização de um eutético contendo uma fase metaestável, a discussões sobre morfologia de eutéticos e à revisão do diagrama ternário Nd-Fe-B.

Este é um dos frutos acadêmicos de um projeto de pesquisa iniciado em 1985, sob a inspiração e coordenação do professor Frank Missell, do Instituto de Física da USP (IFUSP), com o objetivo de desenvolver a tecnologia de fabricação de ímãs de terras-raras no Brasil. Naquele momento, o interesse industrial se explicitava pelo convênio firmado entre a Supergauss Produtos Magnéticos Ltda., o IFUSP e o IPT, ao mesmo tempo em que a Eriez Terras-Raras Ltda. buscava tecnologia no exterior.

Cinco anos de crise econômica frustraram muitas expectativas, ensinando a buscar evidências concretas onde antes bastava o entusiasmo. Afinal, existiria mercado suficiente para esses materiais no Brasil, justificando o interesse industrial e as teses conduzidas no IFUSP, IPEN, UFSC, UFSCar, UNICAMP e Escola Politécnica?

Uma hipótese simplista foi formulada para responder a esta pergunta, permitindo obter uma primeira estimativa do mercado potencial desses ímãs. Sendo o PIB brasileiro 2% do PIB mundial, é razoável supor que seja essa a fração brasileira do consumo mundial de bens industriais em geral. Essa fração representa bem a participação brasileira no consumo anual de automóveis, cimento, papel, aço, alumínio, e até mesmo aço silício e ímãs de ferrites (vide tabela 1.1), permitindo supor que seja esse o potencial de mercado para ímãs sinterizados de NdFeB: 2% de 250 milhões de dólares, em 1990 (mercado mundial estimado por WHEELER, 1991).

Tabela 1.1 Participação brasileira no mercado mundial de alguns produtos.

Produtos	unidade	Consumo bras il.	Produção mundial	Participação (%)
VEÍCULOS	1000	761	50.700	1,5
CIMENTO	Mt	25,9	1.138	2,3
PAPEL	Mt	4,2	234	1,8
AÇO	Mt	11,7	785	1,5
ALUMÍNIO	kt	390	18.100	2,2
AÇO Si	kt	25	1.000	2,5
FERRITES	kt	4	200	2,0
PIB	US\$ 10 ⁹	360	15.000	2,4

Seria razoável admitir a validade desta hipótese mesmo para as "tecnologias de ponta"? A indústria de informática utiliza o mesmo índice de 2% para estimar o mercado consumidor nacional, mas isto não implica na existência de um correspondente mercado para os insumos. Se os ímãs de NdFeB são utilizados principalmente em acionadores de discos rígidos de computadores, motores de relógios a quartzo, tomógrafos de ressonância magnética nuclear e fones de ouvido, existirá hoje um mercado consumidor desses ímãs no Brasil? Ainda não. É possível que todo esse esforço em torno dos ímãs de NdFeB esteja à frente de seu tempo, no Brasil. Afinal, ímãs de samário-cobalto são comerciais desde 1972, e no entanto a produção nacional só se iniciou em 1991, na Eriez.

Ao largo das vicissitudes e incertezas do mercado, entretanto, esta tese descreve um percurso iniciado naquele congresso de Bad Soden, em 1987. Todas as "referências bibliográficas" ali presentes discutiam problemas da

coercividade onde a microestrutura necessariamente intervinha: H. Kronmüller, do Max-Planck-Institut de Stuttgart, questionava a proposta de M. Sagawa, o inventor do ímã de NdFeB, de que uma fase cúbica da região intergranular dos ímãs estaria afetando a coercividade: a fase seria apenas um artefato. Por outro lado, segundo D.Givord, físico do Laboratório L. Neel, o modelo de Kronmüller não seria capaz de explicar a dependência da coercividade com a textura dos ímãs. Vários autores discutiam a origem do ganho de coercividade que ocorre no tratamento térmico final a 600°C, buscando correlações com as possíveis mudanças microestruturais associadas.

Naquela altura, a equipe IFUSP-IPT estava investigando a otimização do tratamento térmico final, buscando a temperatura ideal para maximizar a coercividade (RODRIGUES et al. 1988), um dos objetivos do projeto PADCT que financiava a investigação. Fases desconhecidas foram localizadas na região intergranular, sem que houvesse uma interpretação para sua presença. A vinda ao Brasil de G. Schneider, um colaborador de G. Petzow e H. Kronmüller, do Max-Planck-Institut de Stuttgart, introduziu uma nova vertente para a continuidade do trabalho.

G. Schneider trouxe um problema de seu recém-terminado doutoramento: amostras de ligas binárias NdFe e ternárias NdFeB apresentavam uma nova fase, metaestável. Estaria esta fase presente na microestrutura dos ímãs? Schneider sugeria como estratégia de abordagem a investigação de sistemas modelo, em composições químicas que deveriam ampliar a fração volumétrica da região intergranular. Esta foi a linha de investigação adotada neste trabalho.

1.2 O projeto de desenvolvimento de ímãs de terras-raras.

O desenvolvimento da tecnologia de fabricação de ímãs de terras-raras é o principal sucesso da linha de trabalho em materiais magnéticos conduzida no IPT, inseparável da longa e profícua cooperação do Laboratório de Metalurgia do Pó e Materiais Magnéticos do IPT (LMPMM-IPT) com o Laboratório de Materiais Magnéticos do Instituto de Física da USP (LMM-IFUSP).

É importante destacar certas circunstâncias que conduziram o trabalho até este ponto, para dar o devido crédito às pessoas cuja contribuição nem sempre transparece nas referências bibliográficas e para registrar alguns momentos importantes do desenvolvimento.

A linha de trabalho do IPT em materiais magnéticos nasceu em 1983, graças à visão do engenheiro Eduardo Camargo de Oliveira Pinto, chefe do Agrupamento de Elaboração de Metais e Ligas, e ao interesse de uma empresa de instrumentação na compra de ligas ferro-níquel.

Naquele momento, foi fundamental a ajuda do professor Hélio Goldenstein, com sua reconhecida capacidade como articulador de idéias e pessoas. Ele, que conhecia o incipiente trabalho do IPT e já havia chamado a atenção para os ímãs de terras-raras, aproveitou um painel de trabalhos sobre magnetismo na Reunião Anual da SBPC em São Paulo, em julho de 1984, para fazer a conexão IPT-IFUSP: no mês seguinte já foi possível participar de um grupo de estudos liderado pelo professor Frank Missell, com seus alunos Rui Fernandes de Oliveira, Antonio Domingues dos Santos e Aguinaldo Severino, lendo semanalmente o livro "Physics of Magnetism", de Chikazumi.

Enquanto isso, o anúncio do desenvolvimento dos ímãs de NdFeB na conferência de magnetismo INTERMAG, em novembro de 1983, havia provocado grande interesse na comunidade internacional. O professor Missell já tinha construído seu "melt-spinner", e logo publicou um trabalho sobre propriedades magnéticas de fitas de PrFeB (ROTENBERG et al. 1985). Uma

empresa brasileira, a Supergauss Produtos Magnéticos Ltda, através de seu diretor senhor Alberto Sereno, demonstrava interesse em apoiar um projeto nessa direção, em contatos com o prof. Missell em dezembro de 1984. Como a tendência principal da tecnologia de fabricação envolvia a metalurgia do pó, surgiu a oportunidade de um trabalho experimental conjunto IFUSP-IPT. O lançamento do edital do PADCT, Subprograma Instrumentação, em 1985, abria a possibilidade de obter financiamento para investigar materiais para instrumentação. Mesmo antes de sua aprovação, os trabalhos foram iniciados já em junho de 1985, com matéria prima importada pela Supergauss.

A partir da aprovação da proposta PADCT, o conjunto de pessoas associadas ao projeto ímãs de terras-raras não parou de crescer, tendo sempre como articulador central o professor Frank P. Missell: João Carlos Martínez, Valquíria Villas-Boas, Sérgio Romero, Marcelo Lancarote, Daniel Rodrigues, Augusto Camara Neiva, Hercílio Rechenberg, Gerhard Schneider, Rodolfo Politano, João Carlos Onelli, Gilberto Concílio, Suelene da Silva, Flávio Beneduce Neto, Paulo de Freitas Nogueira e Marcos Flávio de Campos. Todas trouxeram contribuições para o projeto, mas quatro delas tiveram um impacto importante no projeto e nesta tese: Daniel Rodrigues, Augusto Neiva, Gerhard Schneider e Valquíria Villas-Boas.

A entrada de Augusto Camara Neiva na equipe do IFUSP, em fevereiro de 1987, trouxe, dentre muitas, uma contribuição muito importante: a discussão do diagrama ternário NdFeB. Seu conhecimento e suas aulas sobre diagramas ternários tiveram importância fundamental para a compreensão do processamento dos ímãs e mais ainda para esta tese de doutoramento.

A vinda de Gerhard Schneider para o LMM-IFUSP, em setembro de 1988, trazendo problemas em aberto criados no final de seu doutoramento, deu origem à linha de investigação seguida no presente trabalho. Não seria exagero dizer que esta tese busca responder às principais questões levantadas nas discussões com G. Schneider e F. Missell.

A contribuição de Valquíria Villas-Boas, investigando o fenômeno da coercividade, permitiu estabelecer alguma correlação entre a microestrutura e conceitos difíceis como o campo mínimo para nucleação de domínios e o fator desmagnetizante efetivo. Quando, neste trabalho, estas expressões são mencionadas ou usadas, terá sido graças a ela.

Por fim, se a equipe IFUSP-IPT produziu ímãs de boa qualidade, deve-se destacar a participação do engenheiro Daniel Rodrigues. Sua habilidade experimental, iniciativa e conhecimentos de metalurgia do pó foram determinantes para o sucesso do desenvolvimento dos ímãs.

Todo esse esforço de desenvolvimento e investigação tem tido importantes repercussões acadêmicas, tanto pelo volume de publicações e citações recebidas quanto pelo conjunto de teses e dissertações em andamento. A participação do professor André P. Tschiptchin na orientação de muitas delas já configura uma linha de pesquisa em materiais magnéticos no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica.

Este trabalho não teria chegado a este ponto, entretanto, sem o contínuo apoio do Programa PADCT, subprograma Instrumentação, e da FINEP. A linha de desenvolvimento de ímãs de terras-raras teve, por duas vezes, seus projetos apoiados pelo subprograma Instrumentação, e agora terá prosseguimento apoiada pelo subprograma Materiais.

Os projetos foram tecnicamente bem sucedidos e considera-se dominada a tecnologia de fabricação de ímãs de neodímio-ferro-boro e de samário-cobalto, pois foram atingidas propriedades compatíveis com os produtos comerciais disponíveis no mercado internacional.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- 2.1. Microestrutura de ímãs
- 2.2. Fabricação dos ímãs
- 2.3. Propriedades magnéticas e microestrutura
- 2.4. Diagrama ternário Nd-Fe-B
- 2.5. Diagrama binário Nd-Fe

2.1 A microestrutura dos ímãs de NdFeB

2.1.1 Introdução

O primeiro anúncio público da obtenção de ímãs sinterizados a base de neodímio, ferro e boro foi feito por pesquisadores da Sumitomo em novembro de 1983 (SAGAWA et al. 1984a). Nessa ocasião a composição atômica desses ímãs foi apresentada como sendo $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, tendo sido identificadas em sua microestrutura pelo menos duas fases, uma fase magnética tetragonal e uma fase rica em Nd.

Meses depois, as características estruturais básicas de duas fases da microestrutura desses ímãs, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$, estavam já determinadas (GIVORD et al. 1984, 1985) e duas outras fases identificadas mas não perfeitamente determinadas: uma fase "rica em Nd" e um óxido de Nd. TOKUNAGA et al. (1985) já identificava as quatro fases na microestrutura, conforme Figura 2.1.1. Além delas, outras fases também foram identificadas posteriormente na literatura, não sendo, entretanto, fases estáveis do sistema Nd-Fe-B.

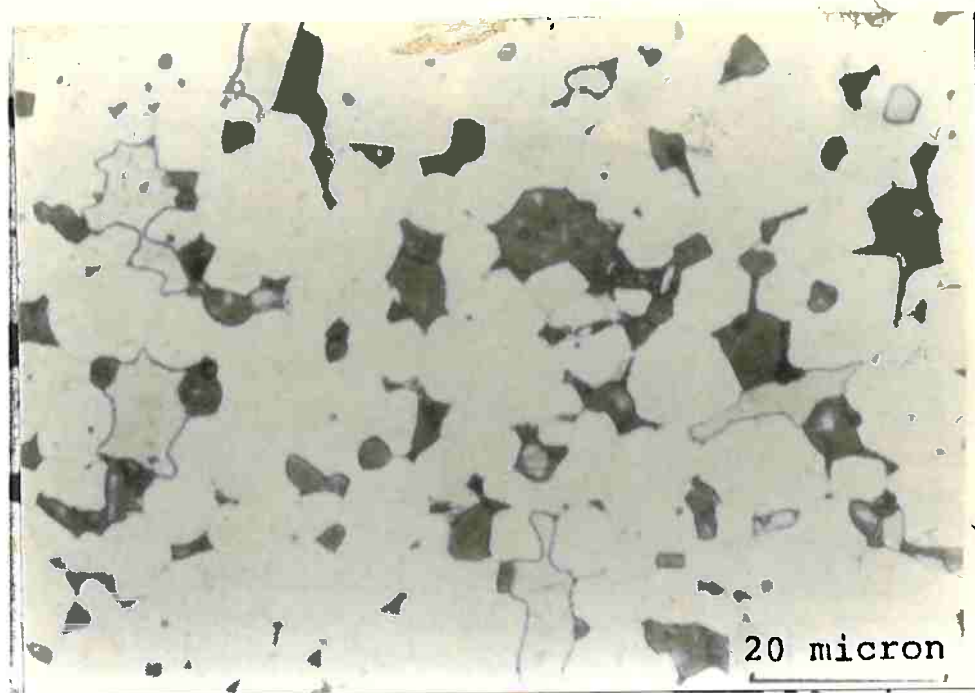


Figura 2.1.1: Microestrutura de ímã NdFeB: fase clara $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, fase cinza clara $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$, região cinza escura "parece ser uma mistura de fases Nd-Fe e Nd-Fe-O" (TOKUNAGA et al. 1985).

2.1.2 A fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (fase ϕ).

A única fase estável ferromagnética, a temperatura ambiente, é o intermetálico $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, denominado fase ϕ por STADELMAIER et al. (1984) e T_1 por MATSUURA et al. (1985). Neste trabalho será utilizada a nomenclatura de Stadelmaier. A fase tem simetria tetragonal, parâmetros de rede $a=0,882\text{nm}$ e $c=1,224\text{nm}$, com 68 átomos por célula unitária (GIVORD et al. 1984). Em seu artigo inicial, SAGAWA et al. (1984a) identificaram a simetria tetragonal e os parâmetros de rede da fase, mas sua estequiometria e identificação estrutural completa só foram determinadas posteriormente.

Sua condição de composto estequiométrico foi estabelecida por BUSCHOW et al. (1986), ao constatar que os parâmetros de rede mantiveram-se constantes para 13 ligas fora da estequiometria, tratadas a 1050°C .

Posteriormente TSAI et al. (1987) reinvestigaram esta questão e encontraram uma faixa de solubilidade de 0,6 at%Nd a 1000°C e 1,0 at%Nd a 1090°C, em torno dos 11,8 at%Nd do composto estequiométrico. A análise química foi realizada em microscópio de varredura, por análise de energia dispersiva, com precisão declarada de 0,2at%Nd e assumindo boro constante. Nenhum trabalho posterior discute este tema, e o conflito entre os resultados permanece.

Esta fase tem temperatura de Curie de 312°C (SAGAWA et al. 1984b), e em temperatura ambiente tem anisotropia magnetocristalina uniaxial, com campo de anisotropia $H_A = 80$ kOe e magnetização de saturação de 16 kG (SAGAWA et al. 1985). Para fins de comparação, os ímãs de samário-cobalto têm como fase principal o composto intermetálico SmCo_5 , com $T_c = 700^\circ\text{C}$, $H_A = 300$ kOe e $4\pi M_S = 11$ kG (ADLER et al. 1985), demonstrando que a principal vantagem tecnológica dos ímãs de NdFeB está associada ao maior valor da magnetização de saturação, tendo entretanto os inconvenientes de uma menor temperatura Curie e menor campo de anisotropia, que prejudicam seu desempenho em temperaturas acima de 150°C.

Na fase ϕ , domínios magnéticos podem ser observados em microscopia ótica, por efeito Kerr, permitindo inferir indiretamente aspectos da textura cristalográfica da microestrutura. As paredes de domínio em fases com anisotropia magnetocristalina uniaxial são superfícies curvas paralelas ao eixo c. Quando um feixe de luz polarizada incide perpendicularmente ao eixo c de um grão, o contraste ótico entre domínios vizinhos permite identificar as paredes como linhas paralelas ao eixo c, conforme figura 2.1.2. Seções normais ao eixo c mostram um padrão de domínios tipo labirinto ("maze domains") (STADELMAIER et al. 1984).

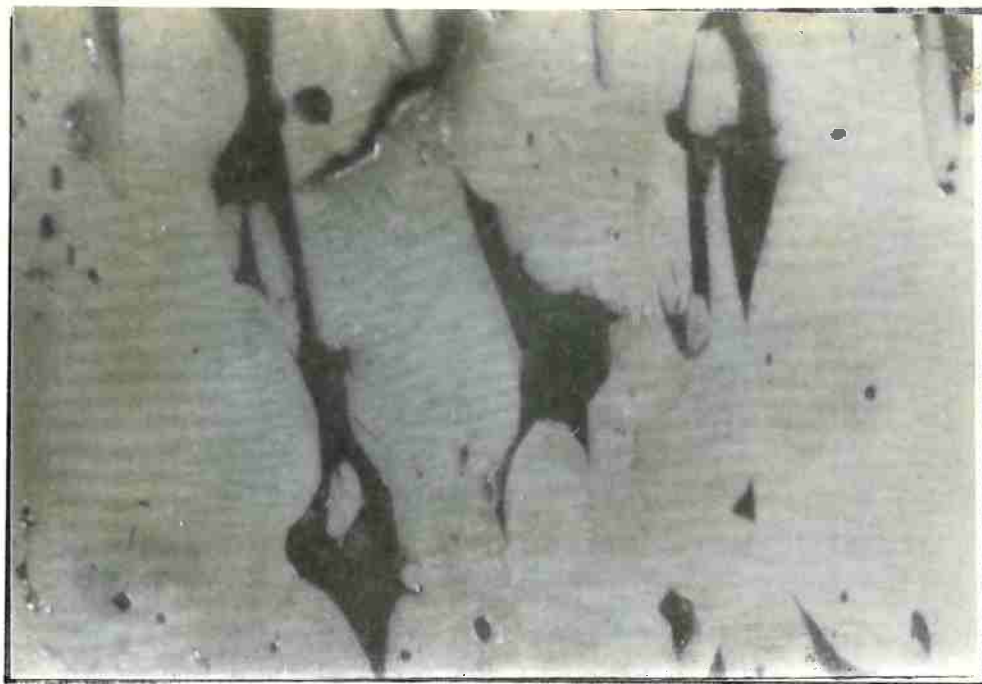


Figura 2.1.2. Micrografia mostrando domínios magnéticos observados por efeito Kerr. (STADELMAIER et al. 1984).

2.1.3 A fase $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (fase η).

Esta fase é denominada T_2 por MATSUURA et al. (1985) e fase η por SCHNEIDER et al (1986). Doravante aqui denominada como η , esta fase é paramagnética à temperatura ambiente, tendo $T_c = 14$ K (GIVORD et al. 1985). A primeira estequiometria proposta para esta fase, por CHABAN et al. (1979), a estimava como sendo NdFe_4B_4 . Nos trabalhos mais recentes sua estequiometria passou a ser representada como $\text{Nd}_5\text{Fe}_{18}\text{B}_{18}$ (GIVORD et al. 1985) ou $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (BEZINGE et al. 1987), em virtude de divergências quanto à sua cristalografia.

Sua estrutura cristalina é formada por duas redes tetragonais interpenetrantes, uma formada por conjuntos de átomos de ferro e boro e outra por átomos de neodímio. Ambas redes tetragonais têm o mesmo parâmetro $a = 0,7117$ nm, mas os parâmetros c são diferentes. Para GIVORD et al.

(1985), a razão entre os parâmetros c das duas redes é racional e o composto teria fórmula unitária $\text{Nd}_5\text{Fe}_{18}\text{B}_{18}$, com $c = 3,5507$ nm. Para BEZINGE et al. (1987) a razão é irracional e, por isso, o parâmetro c só pode ser definido aproximadamente, $c \approx 6,621$ nm., e a composição da fase é representada como $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$, com $\epsilon \approx 0,1176$.

Esta fase está presente na microestrutura dos ímãs em pequena proporção, tanto maior quanto maior o teor de boro da liga. Não é necessário ataque químico para observá-la entre os grãos da fase ϕ , por apresentar tonalidade pouco mais escura que a fase ϕ e ausência de domínios sob luz polarizada.

2.1.4 A fase rica em Nd.

Apesar da literatura reconhecer desde o início a existência de um constituinte rico em Nd na microestrutura dos ímãs (SAGAWA et al. 1984a; SAGAWA et al. 1984b; ORMEROD, 1985; TOKUNAGA et al. 1985), o número de fases, sua estrutura cristalina e composição química tem sido motivo de discussão. STADELMAIER et al. (1984) afirmam que a fase rica em neodímio de ligas ternárias NdFeB é a fase Nd- α , de estrutura hexagonal dupla e teor de ferro menor que 2%, enquanto SAGAWA et al. (1984b) encontram uma fase cúbica de face centrada (cfc) com até 30at%Fe. Esta questão será abordada na discussão de resultados experimentais, na seção 4.7.

Nd puro tem estrutura hexagonal dupla, com 4 átomos por célula unitária, com $a=0,3658$ nm e $c=1,1796$ nm. Transforma-se a 855°C em estrutura cúbica de corpo centrado ccc com $a=0,3656$ nm (VILLARS; CALVERT, 1985). Sob altas pressões, Nd hexagonal transforma-se em Nd cfc (grupo espacial Fm3m), com $a=0,480$ nm, a 5GPa e temperatura ambiente (JAYARAMAN, 1965). BUCHER et

al. (1969) admitem a coexistência de estruturas hexagonal e cfc em amostras de Nd puro obtidas por resfriamento rápido.

A cristalização de ligas NdFe amorfas, produzidas por "melt-spinning", foi extensamente investigada entre 1973 e 1983, já antevendo seu potencial para obtenção de ímãs (CROAT, 1982). Croat observou a presença de Nd hexagonal (CROAT, 1981; 1982) tanto em fitas parcialmente amorfizadas, quanto em fitas amorfas submetidas a tratamentos térmicos acima de 400°C.

Mais recentemente, Liao et al. (1990) reinvestigaram a cristalização de ligas NdFe amorfas, encontrando Nd hexagonal e uma outra fase, cúbica, com $a=0,510$ nm. Estes autores calcularam, através de avaliação da compressibilidade da célula unitária de JAYARAMAN (1965), que a fase cúbica estável em alta pressão teria $a=0,51$ nm sob pressão ambiente.

Os principais trabalhos sobre o diagrama ternário Nd-Fe-B citam a existência de uma fase "Nd", mas não dão atenção à caracterização estrutural dessa fase (MATSUURA et al. 1985, BUSCHOW et al. 1986, SCHNEIDER et al. 1986; CHE et al. 1986; TSAI et al. 1987). Nos diagramas binários Nd-Fe assume-se sempre que a fase rica em Nd seja a fase hexagonal (SCHNEIDER et al. 1987, FAUDOT et al. 1989).

Nos ímãs de Nd-Fe-B, SAGAWA et al. (1984b) foi o primeiro a observar, por microscopia eletrônica de transmissão (MET), áreas ricas em Nd com estrutura cfc, $a=0,52$ nm, e 3 a 5 at%Fe. EL-MASRY et al. (1985) prefere propor que a fase cfc com $a=0,52$ nm seja um óxido tipo NdO ou um borato de Nd, baseado na existência de muitos nitretos, óxidos e carbetos de terras-raras com esta estrutura. RAMESH et al. (1987) reanalisou esta questão encontrando também uma fase cfc com $a=0,524$ nm, razão Nd/Fe=3 e presença de 20 a 50 at% de oxigênio, tanto em junções triplas quanto em contornos de grão, utilizando MET e microscopia Auger.

TANG et al. (1988) identificaram, por difração de elétrons, a coexistência das duas fases em ímãs sinterizados, uma fase cfc com $a = 0,51$

nm e uma fase hexagonal com $a = 0,365$ e $c = 1,18$ nm. Sua análise da fase cfc por AED obtém 30 at%Fe, mas não informa resultados para a fase hexagonal. Através da comparação de espectros de raio-x de amostra bruta de fusão, com 0,017 %O, versus amostra sinterizada com 0,63 %O, os autores demonstraram que a fase hexagonal está presente na amostra bruta de fusão, mas ausente na amostra sinterizada, que contém picos da fase cfc, concluindo que a introdução de oxigênio altera a estabilidade dessas fases.

FIDLER; KNOCH (1989) obtiveram resultados idênticos a SCHREY (1986), observando por MET dois tipos de fases ricas em Nd com pequenos teores de Fe: Uma fase cfc com $a=0,52$ nm e outra hexagonal com $a=0,39$ e $c=0,61$ nm.

Nos ímãs, a observação da região rica em Nd por microscopia ótica tem sido deficiente, de maneira geral, na literatura. A figura 2 exemplifica este problema. Dificuldades de preparação metalográfica levam a maior parte das referências a apresentá-la como a "região escura", onde em geral coexistem óxidos e fases metálicas (STADELMAIER et al. 1984, ORMEROD 1985, TOKUNAGA et al. 1985, GRIEB et al. 1989). BAILEY; HARRIS (1985) creditam esta dificuldade ao arrancamento da fase rica em Nd, muito mole, durante o polimento. Mais recentemente alguns autores têm sido bem sucedidos em apresentar micrografias onde são diferenciáveis a fase metálica rica em Nd e os óxidos (FIDLER 1989b).

2.1.5 Óxidos de Nd.

A presença de óxidos de Nd na microestrutura é relevante devido ao teor de oxigênio dos ímãs, que pode atingir até 0,9% em peso (TANG et al. 1988). A composição atômica típica dos ímãs, $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, passa a ser $\text{Nd}_{14,5}\text{Fe}_{74,2}\text{B}_{7,7}\text{O}_{3,6}$, quando se leva em conta aquele teor de oxigênio.

A forma mais estável dos óxidos de neodímio é o óxido Nd_2O_3 hexagonal, com $a=0,3827$ nm e $c=0,6003$ nm, mas VILLARS; CALVERT (1985) reconhecem também a existência de Nd_2O_3 cúbico, $a= 1,108$ nm, e o óxido cúbico NdO , com $a= 0,5068$ nm.

Fidler investigou os óxidos presentes na microestrutura de ímãs (FIDLER 1987, FIDLER; KNOCH 1989, FIDLER et al. 1989), tendo observado via MET inclusões hexagonais ($a= 0,38$ e $c= 0,60$ nm) de Nd_2O_3 , com diâmetros de até $0,5 \mu\text{m}$. Estas inclusões são encontradas dentro dos grãos, assim como no interior da fase intergranular (FIDLER et al. 1989). Sua micrografia ótica (vide Figura 2.1.3) de ímã ternário mostra inclusões esféricas negras de 2 a $5 \mu\text{m}$, ditas de Nd_2O_3 , claramente diferenciáveis da fase rica em Nd.

LEMARCHAND et al. (1990) sugerem que o óxido cúbico com $a= 0,51$ nm, observado por MET, seja um artefato da ação do feixe eletrônico.



Figura 2.1.3. Micrografia ótica de ímã, mostrando óxido de Nd e fase rica em Nd.(FIDLER et al. 1989)

2.1.6 Outras fases presentes nos ímãs.

Certas propriedades magnéticas dos ímãs podem ser muito afetadas por outras fases magnéticas, mesmo que presentes em pequena proporção. O caso melhor caracterizado, neste sistema, está relacionado à ocorrência de ferro- α . Pequenas quantidades desta fase decrescem significativamente o campo coercivo intrínseco dos ímãs de NdFeB (ORMEROD 1985), conforme será discutido na seção 2.3. Para que a presença de ferro- α seja evitada, é necessário controlar os teores de Nd e oxigênio.

Um grande número de fases, além das descritas até aqui, tem sido observada na microestrutura de ímãs a base de NdFeB. A variedade de matérias primas e de composições químicas por si só já contribui para introduzir fases não previstas no sistema ternário Nd-Fe-B ou quaternário Nd-Fe-B-O. Além disso, a principal ferramenta analítica utilizada, a microscopia eletrônica de transmissão, traz o risco de introdução de artefatos.

O melhor exemplo deste risco está ligado à observação de uma fase cúbica de corpo centrado, com $a=0,29$ nm, nos contornos de grão da fase ϕ (HIRAGA et al. 1985). Suas propriedades magnéticas foram medidas, e chegou a ser associada à baixa coercividade de ímãs no estado sinterizado e não tratado (SAGAWA et al. 1986). Posteriormente demonstrou-se que esta fase é formada durante a preparação da amostra por "ion-milling" ou por exposição prolongada ao feixe de elétrons (SCHREY 1986, RAMESH et al. 1987).

Fidler mostrou a existência de cloretos e sulfetos, provavelmente oriundos da matéria-prima (FIDLER 1987), além de pelo menos 4 fases ricas em Nd. A presença de outros elementos químicos, propositadamente adicionados, dá origem a outras fases, como por exemplo $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Co})_2$, Nd_3Co (YAMAMOTO et al. 1987), $\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Al}$ (GRIEB et al. 1989) e Mo_2FeB_2 (FIDLER et al. 1989).

Mesmo em ímãs ternários NdFeB, fases não previstas pelos campos de estabilidade do diagrama ternário têm sido observadas: o composto intermetálico $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$ e uma fase com relação Nd/Fe = 1,1/1 (FIDLER et al. 1989) são exemplos da complexidade deste sistema. Tanto metaestabilidade quanto estabilização por oxigênio têm sido argumentadas para justificar a existência dessas fases não previstas.

Diferentes fases metaestáveis magnéticas já foram caracterizadas, seja em ligas binárias Nd-Fe (CANNON et al. 1972, STADELMAIER et al. 1986, SCHNEIDER et al. 1987a, LIAO et al. 1990) ou em ligas ternárias Nd-Fe-B (DE MOOIJ; BUSCHOW 1986). Uma delas pode ter um papel relevante na variação da coercividade com o tratamento térmico final: Schneider identificou a existência de uma mesma fase magnética, tanto em liga binária $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ quanto em liga ternária $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ (SCHNEIDER et al. 1988). Esta fase ocorre no rápido resfriamento das ligas fundidas em forno a arco, e apresenta $T_c = 245^\circ\text{C}$ *.

O ponto de partida para esta tese foi a evidência de que esta fase também ocorre em ligas com menor teor de Nd, desaparecendo rapidamente no tratamento térmico (SCHNEIDER et al. 1989a). A caracterização desta fase, aqui denominada A_1 , e seu comportamento no tratamento térmico, resultou numa extensa diversidade de trabalhos na literatura (TSOUKATOS et al. 1988, SCHNEIDER et al. 1989a, 1989b, CABRAL et al. 1989b, 1989c, HADJIPANAYIS et al. 1989, KNOCH et al. 1989, CABRAL; GAMA 1990, GIVORD et al. 1990, LANDGRAF et al. 1990, NEIVA et al. 1990, NOZIERES 1990, SANCHEZ et al. 1990a, 1990b, STRZESZEWSKI et al. 1990, LANDGRAF et al. 1991, NEIVA et al. 1992a, 1992b, RECHENBERG et al. 1992).

* Em seu trabalho original, SCHNEIDER et al. (1988) citaram $T_c = 235^\circ\text{C}$. Posteriormente a medida foi refeita, resultando na referida $T_c = 245^\circ\text{C}$ (SCHNEIDER et al. 1989a)

A perspectiva aqui investigada é a da possível presença desta fase nos ímãs sinterizados e seu papel na redução da coercividade, a partir de hipótese formulada em SCHNEIDER et al. (1989a).

Antes, porém, de descrever as relações entre microestrutura e propriedades magnéticas, é interessante apresentar o processo de fabricação dos ímãs e seu efeito na microestrutura. A íntima relação entre processo-microestrutura-propriedade dificulta a discussão de cada par isoladamente, tornando necessário remeter-se a aspectos que só mais a frente serão melhor esclarecidos.

2.2 Fabricação dos ímãs

Os ímãs de samário-cobalto atingiram escala comercial dez anos depois das primeiras publicações descrevendo seu futuro potencial. Já os ímãs de NdFeB tornaram-se comerciais apenas dois anos depois do anúncio inicial de SAGAWA et al. (1984a), devido à possibilidade de aplicação de praticamente todas as técnicas utilizadas para produzir os ímãs de SmCo_5 . Ainda assim, algumas diferenças são notáveis. Descreve-se abaixo os principais itens do processo de fabricação e seu impacto na microestrutura.

2.2.1 Seleção da composição química

Os ímãs de NdFeB oferecem a possibilidade de alcançar diferentes combinações de propriedades magnéticas através da adição de elementos de liga. Disprósio, alumínio, cobalto, molibdênio e vanádio têm sido utilizados, gerando toda uma família de ímãs. Toda adição de elementos de liga, entretanto, reduz a magnetização de saturação do ímã. Assim, existem classes de ímãs com elementos de liga que otimizam outras propriedades e outras classes sem essas adições.

Neste trabalho serão abordados os ímãs ditos ternários (apesar da presença de até 1% de oxigênio). Diferentes produtores utilizam diferentes teores de Nd e B nos ímãs. O critério crítico é o teor mínimo de Nd: para obter alta coercividade exige-se sempre um excesso de Nd livre (não associado às fases ϕ , η ou Nd_2O_3), para evitar a ocorrência de ferro- α na liga fundida e garantir a presença da fase rica em neodímio na região intergranular. A composição atômica típica dos ímãs da Sumitomo (sem incluir o oxigênio) é $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ (SAGAWA et al. 1984a). Esta composição está no interior do campo de estabilidade das fases ϕ , η e Nd- α , segundo o corte isotérmico de BUSCHOW et al. (1986) (ver figura 2.4.1).

2.2.2. Obtenção da liga Nd-Fe-B

Diferentemente do SmCo_5 , que é obtido em geral através da redução calciotérmica de mistura de pós de cobalto e óxido de samário, a grande maioria dos artigos afirma produzir a liga NdFeB através de fusão, seja em forno a arco de soleira refrigerada, seja em forno a indução. No primeiro caso a contaminação é minimizada, mas o volume produzido é restrito e sujeito a macrossegregação, sendo usado apenas em escala laboratorial. No segundo evita-se estes dois inconvenientes, mas incorre-se em contaminação por reação com o cadinho, devido à reatividade do neodímio.

A microestrutura das ligas ternárias fundidas apresenta longos cristais da fase ϕ , com crescimento preferencial perpendicular ao eixo c, circundado pela fase rica em Nd, que tem em seu interior cristais da fase η (por exemplo, figura 4.2.6). Na projeção liquidus do sistema Nd-Fe-B (figura 2.4.2) pode-se notar que a linha E_1U_{11} separa os campos de formação primária de ferro- γ e fase ϕ . A posição dessa linha avança para maiores teores de Nd, quando se reduz a velocidade de resfriamento. Assim, para evitar a presença de ferro- α à temperatura ambiente, sem aumentar demasiadamente o teor de neodímio, é necessário que a solidificação da liga seja feita numa taxa mínima de 40 K/min (OGILVY, 1985).

2.2.3. Moagem

A moagem tem o objetivo básico de reduzir o tamanho de partícula, por dois motivos: garantir que cada partícula contenha apenas um monocristal de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e que o tamanho médio de grão pós-sinterização seja menor que 10 μm . O tamanho de grão do sinterizado é função direta do tamanho de partícula e a exigência de monocristalinidade está associada à próxima etapa do processo, a orientação das partículas. Objetiva-se tamanho médio de partícula de 3 μm .

Apesar da moagem ser realizada sob fluidos protetores, é inevitável um certo grau de oxidação das partículas. Nos processos convencionais de moagem, em moinhos de bolas ou moinhos atritores, o teor de oxigênio final atinge de 5000 a 9000 ppm.

2.2.4. Orientação do pó.

A criação de textura cristalográfica via orientação das partículas por campo magnético é técnica corrente na produção de ímãs, seja de alnico, ferrita ou terras-raras. Enquanto nos ímãs de alnico o campo magnético é aplicado durante a precipitação de uma fase, em tratamento térmico, nos ímãs de ferrita e de terras-raras o campo é aplicado antes da compactação e sinterização. O campo deve ser capaz de promover a rotação de cada monocristal, alinhando seu eixo de magnetização espontânea paralelamente à direção do campo aplicado.

O principal objetivo da etapa de orientação é maximizar a remanência dos ímãs. Se não houvessem outras fases, e se todos os grãos de um ímã estivessem perfeitamente orientados, com seus eixos $\langle 001 \rangle$ paralelamente alinhados, o valor da remanência seria idêntico ao da magnetização de saturação.

Quanto maior o campo magnético aplicado, maior o grau de orientação. A forma de aplicar este campo depende do tipo de compactação adotado. Na compactação uniaxial, um eletroímã é acoplado à prensa, limitando o campo máximo a 15 kOe. Caso se utilize compactação isostática, pode-se introduzir o pó encapsulado numa bobina acoplada a um banco de capacitores, atingindo campos da ordem de 80 kOe (ORMEROD 1989).

O grau de orientação pode ser avaliado metalograficamente, através da medida da orientação das paredes de domínios do ímã sinterizado, antes da magnetização final (MARTINEZ et al. 1988). A magnetização final elimina as

paredes de domínio.

2.2.5 Compactação

A compactação é feita de maneira a dar suficiente resistência a verde ao compactado, sem prejudicar o grau de orientação (ORMEROD, 1989). Tanto compactação isostática quanto uniaxial têm sido usadas nos ímãs de NdFeB.

2.2.6 Sinterização

A sinterização é feita em torno de 1050-1080°C, por uma hora, em atmosfera de argônio ou vácuo, seguido de resfriamento até a temperatura ambiente (SAGAWA et al. 1984a). O objetivo principal da sinterização é a densificação, que aumenta a saturação e remanência. O compactado tem densidade relativa a verde de 60%, atingindo 95% na sinterização. Deve-se evitar o crescimento de grão, para garantir boa coercividade após o tratamento térmico final.

Trata-se de sinterização em fase líquida, onde a fase ϕ coexiste com líquido e, dependendo da temperatura, uma certa fração de fase η . A tabela 4.2.1 mostra que o aumento da velocidade de resfriamento reduz o campo coercivo intrínseco do material sinterizado, enquanto o tratamento térmico final eleva a coercividade, atingindo ao final valores semelhantes (MCGUINNESS et al. 1989).

HIROSAWA et al. (1989a) afirma que a baixa coercividade dos ímãs sinterizados e não-tratados deve-se à formação de degraus em escala nanométrica, na superfície dos grãos da fase ϕ de ímãs sinterizados. O efeito desses degraus na coercividade será discutido na seção 2.3.

Tabela 2.2.1 Efeito da taxa de resfriamento na coercividade (MCGUINESS, 1989)

taxa de resfr. (K/min)	H_{ci} (kOe) (sem TT)	H_{ci} (kOe) (com TT 630°C)
>>250	1.500	10.000
249	6.900	9.900
180	7.500	10.200
143	8.100	9.850
34	9.050	10.000

Na sinterização ocorre crescimento de grão e, na solidificação pós-sinterização, o surgimento de novas fases. Segundo MATSUURA et al. (1985), a solidificação se dá com o aumento da fração volumétrica de fase ϕ e fase η , enquanto a composição química do líquido segue a calha eutética monovariante até alcançar um eutético invariante a 655°C, formando ϕ , η e Nd (ver figura 2.4.2).

O presente trabalho discutirá a possibilidade de existência da fase A_1 nos ímãs sinterizados, formada na solidificação pós sinterização, como justificativa da baixa coercividade. Para dar conta do mecanismo de formação desta fase na solidificação, a projeção liquidus do diagrama ternário Nd-Fe-B será também investigada.

2.2.7 Tratamento térmico final

O tratamento térmico final é realizado entre 600 e 650°C, por uma hora, com o objetivo de maximizar a coercividade (SAGAWA et al. 1984a, TOKUNAGA et al, 1985). O efeito benéfico deste tratamento térmico e a faixa de temperatura

ideal foram determinados empiricamente já no artigo fundador de SAGAWA et al. (1984a). O fato da temperatura ideal de tratamento térmico localizar-se logo abaixo da temperatura do final da solidificação dos ímãs levou-os a atribuir o efeito benéfico do tratamento térmico à "remoção de defeitos da região do contorno de grão, concomitantemente com uma separação de fases" (SAGAWA et al. 1984b).

Depois de creditar (erroneamente, como demonstrou SCHREY, 1986), o efeito benéfico do tratamento térmico à remoção de fase cúbica magnética da região intergranular (SAGAWA et al. 1986), HIROSAWA et al. (1989) o atribuíram ao alisamento dos degraus nanométricos que se formariam no material sinterizado.

A alternativa, proposta como ponto de partida da presente investigação, baseia-se na constatação da metaestabilidade da fase magnética A_1 , que desaparece após curta manutenção a 600°C (SCHNEIDER et al. 1989a, 1989b).

2.3. Propriedades magnéticas e microestrutura

2.3.1 Introdução

As principais propriedades magnéticas de um ímã são aquelas obtidas do primeiro e segundo quadrantes da curva de histerese magnética, conforme mostra a figura 2.3.1: magnetização de saturação, $4\pi M_s$, magnetização remanente, $4\pi M_r$, campo coercivo intrínseco, H_{ci} , e o produto energético, $(BH)_{max}$. O campo H_k corresponde ao campo necessário para reduzir a magnetização a 90% do valor da remanência.

A magnetização é expressa como $4\pi M$ para que as curvas de indução magnética B e magnetização $4\pi M$ versus campo H possam, ambas, ter as mesmas unidades (gauss para B e $4\pi M$, e oersteds para H).

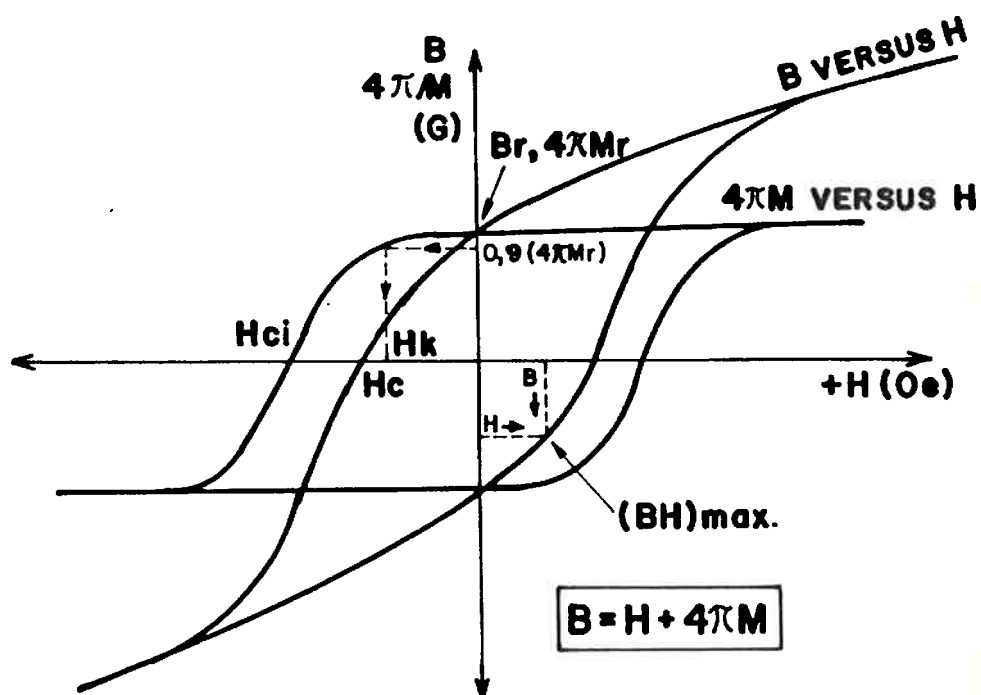


Figura 2.3.1. Principais características de uma curva de histerese de ímã permanente.

A magnetização de saturação de um ímã, $4\pi M_s$, é uma propriedade intrínseca da liga, função apenas da fração volumétrica das fases magnéticas presentes e do valor de M_s de cada fase. Nos ímãs de Nd-Fe-B, a única fase magnética estável a temperatura ambiente é a fase ϕ ($Nd_2Fe_{14}B$), com $4\pi M_s = 16,1$ kG (SAGAWA et al. 1985). O valor de $4\pi M_s$ de um ímã sinterizado dependerá, portanto, da composição química da liga e do processo de fabricação, que controlam a fração volumétrica da fase ϕ . Os poros, a fase η , a fase rica em Nd e o óxido de Nd, todos não magnéticos, diminuem a magnetização de saturação.

Dentre os compostos $R_2Fe_{14}B$, o maior valor de $4\pi M_s$ em temperatura ambiente é obtido com $Nd_2Fe_{14}B$ (STRNAT, 1987). A adição de outras terras-raras (R) ou metais de transição (MT) sempre trará uma redução do valor de $4\pi M_s$. Somente a adição de cobalto pode trazer uma pequena elevação do $4\pi M_s$, com prejuízo para a coercividade (YAMAMOTO et al. 1987).

A magnetização remanente, $4\pi M_r$, depende do $4\pi M_s$ do ímã e do grau de orientação dos grãos da fase ϕ . A razão M_r/M_s tende a 1 quanto melhor o alinhamento dos grãos da fase ϕ . No artigo fundador de Sagawa o valor citado para $4\pi M_r$ de ímã $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ foi de 12,3 kG.

O campo coercivo intrínseco, H_{ci} , depende em primeira instância do campo de anisotropia magnetocristalina, H_A , que é uma propriedade intrínseca da fase ϕ . O campo H_A , entretanto, determina apenas a potencialidade do material quanto à coercividade. O campo coercivo intrínseco é a propriedade que mostra maior dependência do processamento e da microestrutura dos ímãs. Tempo de moagem, tamanho de partícula, tempo e temperatura de sinterização e tratamento térmico, tamanho de grão da fase ϕ , teores de oxigênio, neodímio e boro, presença de outras fases magnéticas, são todas variáveis importantes para a coercividade dos ímãs. O valor apresentado por Sagawa no seu primeiro artigo foi de 12 kOe, até hoje um valor de referência para ímãs ternários.

O produto energético $(BH)_{\max}$ é um índice de qualidade dos ímãs. A função de um ímã é criar um campo magnético numa determinada região. Para isso, um ímã sempre opera em circuito aberto, tendo um "entreferro" entre seus polos. Esses polos criam um campo desmagnetizante, ou seja, um campo na direção contrária àquela da magnetização no próprio ímã. Esse campo H negativo leva a indução magnética B para o segundo quadrante da curva de histerese, tornando a indução magnética do ímã, em circuito aberto, sempre inferior ao valor da indução remanente. A energia armazenada no entreferro é proporcional ao produto BH que, por isso, é chamado de produto energético (CULLITY, 1972). O produto energético máximo de um ímã, $(BH)_{\max}$, corresponde ao máximo aproveitamento que aquele ímã pode oferecer. O produto energético máximo de um ímã é afetado pelo processamento, pois depende de $4\pi M_r$ e H_{ci} . Os ímãs comerciais de NdFeB atingem $(BH)_{\max}$ de 35 MGOe, enquanto os ímãs de samário-cobalto chegam a 18 MGOe, os ímãs de alnico a 5 MGOe e os ímãs de ferrite a 3 MGOe.

Enquanto o valor de $4\pi M_r$ é facilmente correlacionável à fração volumétrica da fase magnética e ao grau de orientação, a forte dependência do campo coercivo intrínseco H_{ci} com o processamento e microestrutura não é tão simplesmente estabelecida. Essa relação tem sido objeto de numerosas investigações, algumas já comentadas na seção 2.2.

2.3.2 Coercividade e microestrutura

O campo coercivo de um ímã reflete a resistência que o material oferece à inversão da magnetização. Para discutir o mecanismo de inversão da magnetização é interessante descrever o ponto de partida para a determinação do campo coercivo: a condição de saturação. Pode-se supor que um ímã orientado, submetido a um campo magnético suficiente para levá-lo até a saturação, contém em cada grão apenas um domínio. Deve-se levar em conta que

eliminar totalmente os domínios contrários e transformar cada grão num monodomínio pode exigir campos aplicados altos, acima de 20 kOe.

Para não confundir o leitor com as diferenças entre campo externo e campo interno, descreve-se aqui a desmagnetização de um ímã em circuito fechado, ou seja, campo interno igual a campo externo.

Partindo da saturação, ou seja, do ponto $(H_{\max}, 4\pi M_{\max})$ no canto direito superior da figura 2.3.1, a diminuição do campo magnético praticamente não afeta a magnetização $4\pi M$. Quando o valor do campo chega a zero, o material atinge a condição de remanência. Em condições ideais, $4\pi M_r = 4\pi M_s$, ou seja, não há qualquer reversão da magnetização. Só a aplicação de um campo magnético negativo poderia conduzir à nucleação de domínios magnéticos de sentido contrário, ou seja, à inversão da magnetização.

O aumento do campo magnético negativo provoca a nucleação de alguns domínios de sentido contrário à magnetização, mas a magnetização pouco se altera até que seja atingida uma intensidade de campo tal que grande número de domínios sejam nucleados e cresçam, reduzindo a magnetização do material. O campo coercivo é um indicador da dificuldade de nucleação de domínios.

Esta descrição reflete o comportamento ideal da magnetização controlada por nucleação de domínios, que é o caso dos ímãs de NdFeB, SmCo₅ e ferrita. Existem casos onde a magnetização é controlada por ancoramento das paredes de domínio, como nos ímãs de Sm₂Co₁₇, que fogem ao escopo desta discussão.

O trabalho de STONER; WOHLFARTH (1948) demonstrou que o valor máximo teórico do campo coercivo corresponde ao campo de anisotropia H_A . O valor deste campo de anisotropia é determinado, por exemplo, em monocristais, medindo-se o campo necessário para atingir a saturação magnética numa direção perpendicular à direção de magnetização espontânea do material. O campo de anisotropia da fase ϕ , na temperatura ambiente, é de 88 kOe (SAGAWA et al. 1985).

Observa-se, entretanto, que o campo coercivo de ímãs comerciais atinge no máximo 20% do campo de anisotropia, e mesmo ímãs de laboratório nunca atingem 50% (KRONMÜLLER et al. 1988a). Explicar esta diferença através do modelamento da coercividade tem sido objeto de um grande número de artigos, inclusive tema de uma tese de doutoramento recém concluída no IFUSP (VILLAS-BOAS, 1992).

Uma das razões para a diferença acima citada é a falta de perfeita orientação dos grãos dos ímãs. Interessados na variação da coercividade com a temperatura e supondo que o campo mínimo necessário para nuclear domínios em grãos orientados a 45° da direção principal é quem determina o processo de desmagnetização, KISS et al. (1989) calcularam a variação do campo mínimo para nucleação, H_N^{min} , em função da temperatura.

Do ponto de vista do presente trabalho, o interesse maior centra-se na correlação entre microestrutura e coercividade. O modelamento de Kronmüller parte da hipótese de STONER; WOHLFARTH (1948), complementado pela contribuição de BROWN (1945) que mostrou a necessidade de levar em conta o campo desmagnetizante. Utilizando uma expressão fenomenológica, o modelo oferece possibilidades de interpretação das diferentes variáveis que afetam a coercividade (KRONMÜLLER et al. 1988, KISS et al. 1989).

$$H_C = \alpha_K H_N^{min} - N_{eff} 4\pi M_S$$

Este modelamento é normalmente tratado avaliando-se o efeito da temperatura no campo coercivo: conhecendo-se a variação de M_S e H_N^{min} com a temperatura, é possível encontrar-se valores para α_K e N_{eff} . O campo H_N^{min} e a magnetização $4\pi M_S$ são propriedades intrínsecas da fase $Nd_2Fe_{14}B$, independentes da microestrutura. A tabela 2.3.1 mostra os valores calculados por KISS et al. (1989), junto de valores medidos da magnetização de saturação.

Tabela 2.3.1 Valores de magnetização de saturação e campo mínimo para nucleação em função da temperatura, segundo KISS et al (1989).

T (°C)	$4\pi M_s$ (kG)	H_N^{min} (kOe)
-123	17,48	74,77
-73	17,13	54,75
-23	16,62	46,72
20	15,99	39,59
77	15,00	31,71
127	13,91	26,51
177	12,63	21,25
225	10,94	16,13

As variações da coercividade com a microestrutura devem estar associadas com o fator α_k e com o fator desmagnetizante efetivo, N_{eff} . Vários trabalhos recentes têm tentado estabelecer correlações entre variáveis microestruturais, comportamento de H_{ci} com a temperatura e variação de α_k e N_{eff} nos ímãs de NdFeB (ADLER; HAMANN 1985; DURST et al. 1987, KISS et al. 1989, HIROSAWA et al. 1989, VILLAS-BOAS et al. 1990, MISSELL 1991, dentre outros). Os resultados ainda são contraditórios, mas o modelo é atraente pela sua simplicidade. Alguns aspectos dessa literatura serão aprofundados na seção 4.7.5, na comparação com resultados experimentais deste trabalho.

Qualitativamente, é possível utilizar o modelo para analisar os diferentes fatores que afetam a coercividade dos ímãs de NdFeB :

1. A adição de elementos de liga, como Dy , Al, Nb, Mo, V.
2. O tamanho de grão da fase ϕ .
3. Defeitos na superfície dos grãos da fase ϕ .
4. O teor de Nd.
5. A presença de fases não magnéticas.
6. A presença de outras fases magnéticas.

A adição de elementos de liga afeta a coercividade por diferentes mecanismos. Disprósio, por exemplo, aumenta o campo coercivo através do aumento do campo de anisotropia H_A .

Alumínio, por outro lado, aumenta o campo coercivo apesar de diminuir o campo de anisotropia (DURST et al. 1987). Seus resultados experimentais indicam que o efeito do teor de alumínio está associado a um aumento de α_K . Estes autores associaram o aumento do campo coercivo dos ímãs com alumínio a uma evidência microestrutural: o maior isolamento entre os grãos da fase ϕ , causado pela maior penetração da fase rica em Nd entre eles. O maior isolamento tende a impedir que a nucleação de um domínio e a conseqüente inversão da magnetização daquele grão venha a propagar-se para os grãos vizinhos. (KNOCH et al. 1990).

Nióbio, molibdênio e vanádio também aumentam o campo coercivo, mas associados a um outro efeito, a diminuição do tamanho de grão, através da restrição ao crescimento de grão na sinterização (ISHIKAWA et al. 1989, SAGAWA et al. 1990).

O efeito benéfico da redução do tamanho de grão no aumento do campo coercivo é bem conhecido (CULLITY, 1972). Todos os ímãs com alta anisotropia magnetocristalina e cuja magnetização é controlada por nucleação de domínios reversos, por exemplo ferrita, SmCo_5 e NdFeB, são muito sensíveis ao tamanho de grão. Por exemplo, a coercividade de ímãs de NdFeB é

reduzida de de 14 para 1,8 kOe quando o tamanho de grão passa de 3,6 para 25 μm (MA; KRAUSE 1987).

Para entender esse efeito, supõe-se que a inversão da magnetização pode ser iniciada em defeitos da superfície do grão, que aumentariam localmente o fator de desmagnetização N_{eff} . Defeitos grandes provocam desmagnetização com campos pequenos. A probabilidade de existência de um defeito, por unidade de superfície de grão, é suposta constante. Assim, se os grãos são grandes, a probabilidade de ocorrência de defeito também é grande, a magnetização pode ser invertida com um pequeno campo H (CULLITY, 1972).

HIROSAWA et al. (1989) sugerem que a baixa coercividade dos ímãs antes do tratamento térmico final, associada a um alto valor de N_{eff} , seja também devida à presença de irregularidades nanométricas na superfície dos grãos da fase ϕ . Naquele artigo são apresentadas micrografias de microscopia eletrônica de transmissão onde pode ser observada a eliminação dessas irregularidades, após o tratamento térmico.

A discussão acima leva em conta principalmente o comportamento da fase ϕ . As demais fases presentes também afetam o comportamento dos ímãs. O aumento do teor de neodímio, por exemplo, aumenta o campo coercivo, como mostra SAGAWA et al. (1984a). Schneider credits o efeito ao aumento do isolamento entre os grãos da fase ϕ , por aumento da fração volumétrica de fase rica em Nd (SCHNEIDER et al. 1990).

Nem sempre o efeito de uma segunda fase não magnética é benéfico. DURST et al. (1987) mostraram que poros e a fase η podem criar um campo desmagnetizante local que facilite a nucleação de domínios reversos.

O último fator aqui descrito é o efeito de uma segunda fase magnética, por ser aquele diretamente associado à presente investigação. O efeito deletério da adição de cobalto na coercividade, por exemplo, já foi creditado à formação de uma fase ferromagnética na região intergranular (YAMAMOTO et al. 1987), ainda que a existência de irregularidades na

superfície dos grãos tenha sido também aventada (HIROSAWA et al. 1989).

DURST et al. (1987) citam evidências de que a presença de uma segunda fase magnética, de menor campo coercivo que a fase ϕ , poderia prejudicar o campo coercivo ao aumentar o valor de N_{eff} . Como a microestrutura dos ímãs contendo alumínio pode, em certos casos, apresentar uma fase magneticamente mole contendo alumínio, foi ali proposto um modelo que associa a existência dessas fases na região intergranular com a nucleação de domínios reversos.

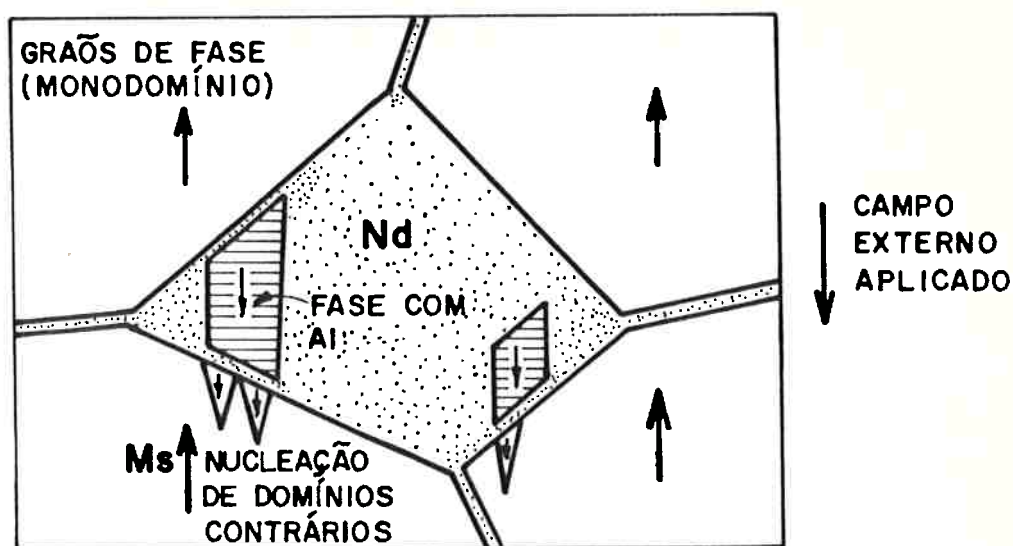


Figura 2.3.2. Efeito esquemático de segunda fase magnética na inversão da magnetização de ímã contendo alumínio (DURST et al. 1987).

A figura 2.3.2 mostra esquematicamente o comportamento da desmagnetização de um ímã contendo essa fase. Partindo do estado saturado, a fase rica em Al, magneticamente mais mole que a fase ϕ , terá sua magnetização invertida com um campo magnético externo insuficiente para nuclear domínios na fase ϕ . Os campos magnéticos de dispersão (campos dipolares, "stray-fields") associados à magnetização da fase já invertida atuam somando-se ao campo externo aplicado. Portanto, nos grãos da fase ϕ próximos da fase magneticamente mole, a nucleação de domínios reversos é

facilitada (DURST et al. 1987).

O caso mais espetacular de efeito de segunda fase magnética em ímãs de NdFeB está associado à presença de ferro- α na microestrutura. Após a fabricação da liga por fusão, se o teor de Nd for baixo ou a taxa de resfriamento reduzida, pode ocorrer ferro- γ como fase primária da solidificação, circundada posteriormente pela fase ϕ . A presença de pequenas quantidades de ferro- α é suficiente para reduzir a coercividade a zero.

Estes dois casos chamam a atenção para o efeito da proximidade entre a segunda fase magnética e a fase ϕ . No caso dos ímãs com alumínio, apesar da existência de fase magneticamente mole, a coercividade não era muito afetada. No caso dos ímãs com ferro- α o efeito é catastrófico. No primeiro caso a fase localiza-se no interior da região rica em Nd, no segundo caso no interior da própria fase ϕ .

O efeito da segunda fase magnética pode dar-se por dois mecanismos: por efeito dos campos dipolares ("stray fields") ou por efeito da interação de troca ("exchange coupling", KNOCH et al. 1990). Ambos têm efeito decrescente com a distância, mas enquanto a interação de troca age apenas em distâncias interatômicas, os campos dipolares podem atuar a distâncias micrométricas (DURST et al. 1987).

A hipótese que será discutida no presente trabalho envolve o efeito de uma fase magnética metaestável na região intergranular. Esta fase foi observada pela primeira vez por SCHNEIDER et al. (1988), em ligas ricas em Nd. Posteriormente observou-se que esta fase desaparece rapidamente no tratamento térmico (SCHNEIDER et al. 1989a, c), permitindo supor que esse fenômeno concorra para o aumento da coercividade dos ímãs, após tratamento térmico. O exame da evolução microestrutural dos ímãs e uma avaliação das constantes α_K e N_{eff} nas condições com e sem tratamento térmico podem contribuir para essa discussão.

2.4 Diagrama ternário Nd-Fe-B

O conhecimento do diagrama ternário Nd-Fe-B é fundamental para a fabricação de ímãs, mesmo quando estes contêm adições de outros elementos. A projeção liquidus do diagrama ternário é uma ferramenta importante para a compreensão da seqüência de solidificação das ligas NdFeB. Ela permite a interpretação da microestrutura resultante da sinterização dos ímãs e das transformações envolvidas no posterior resfriamento até temperatura ambiente. As evidências encontradas neste trabalho, da ocorrência de uma fase metaestável na solidificação de ligas ternárias, exigiram uma revisão experimental da projeção liquidus (seção 4.6).

O diagrama ternário Nd-Fe-B foi investigado pela primeira vez na União Soviética, antes da descoberta da potencialidade dos ímãs. CHABAN et al. (1979) realizaram cortes isotérmicos a 600 e 400°C, onde os três compostos intermetálicos ternários até hoje reconhecidos no sistema foram identificados, sendo posteriormente corrigidos apenas nas estequiometrias: a fase ϕ foi ali interpretada como sendo $\text{Nd}_2\text{Fe}_{16}\text{B}$, a fase η como NdFe_4B_4 e a fase ρ como sendo Nd_2FeB_3 . Vale a pena notar também que, dentre as fases dos sistemas binários, esses autores admitem a existência da fase de Laves, NdFe_2 . O diagrama binário Nd-Fe será discutido na seção 2.5.

Excluindo-se a existência da fase NdFe_2 , a seção isotérmica apresentada por Chaban e colaboradores foi confirmada pelo grupo de pesquisadores da Philips (BUSCHOW et al. 1986), na figura 2.4.1. Esta figura mostra que, sendo as fases binárias e ternárias compostos intermetálicos estequiométricos, e não havendo solubilidade nas fases terminais, os campos bifásicos ficam reduzidos a linhas retas entre as duas fases e os triângulos

de equilíbrio trifásico tornam-se adjacentes. Próximo ao vértice do Nd, quatro triângulos de equilíbrio trifásico convergem:

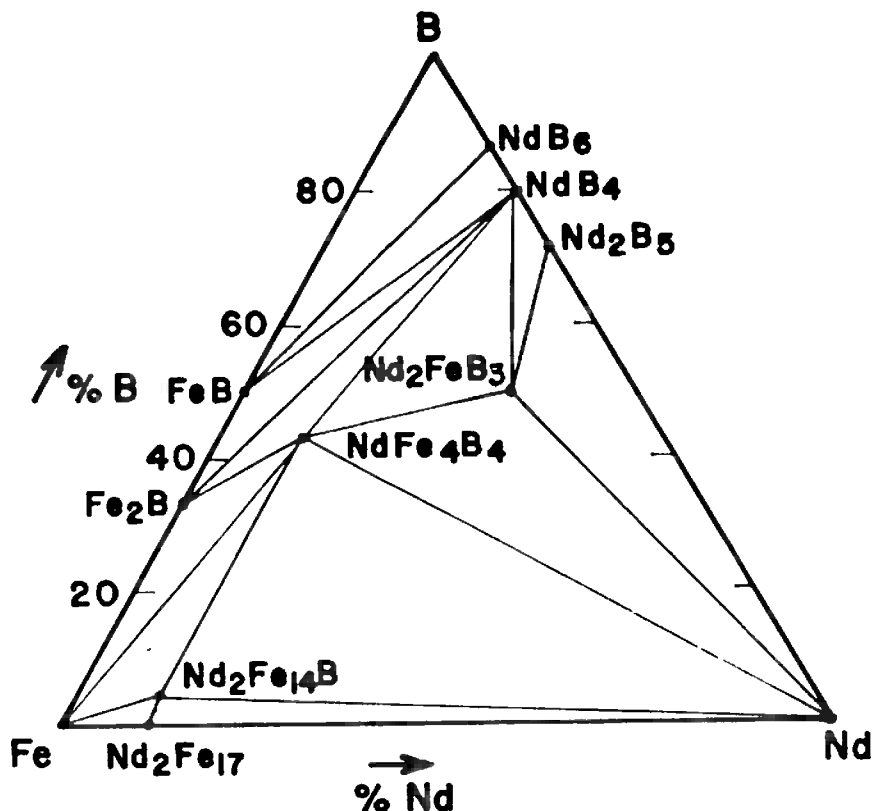
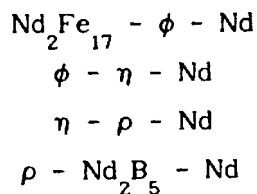


Figura 2.4.1 Seção isotérmica do sistema Nd-Fe-B (BUSCHOW et al. 1986).

Dos quatro triângulos, os dois primeiros terão importância nesta investigação, devido a sua relação com o final da solidificação dos ímãs. A sequência de reações que precedem a solidificação completa de qualquer liga dentro desses dois triângulos deve ser compatível com o equilíbrio final previsto nessa figura.

A superfície liquidus foi inicialmente investigada por STADELMAIER et al. (1984), que abordaram o vértice rico em Fe. Uma abordagem mais completa

foi realizada por MATSUURA et al. (1985), cobrindo quase todo o diagrama, como mostra a figura 2.4.2. Esta figura é acompanhada pela tabela 2.4.1, que lista todas as reações invariantes do sistema. A identificação das reações segue, a grosso modo, numeração crescente com temperatura decrescente. A nomenclatura utilizada está de acordo com aquela sugerida pelo International Evaluation Program of Ternary Alloy Systems (EFFENBERG 1991).

Tabela 2.4.1 Reações do sistema Nd-Fe-B, segundo MATSUURA et al. (1985)
(os valores entre parêntesis não são precisos)

símbolo	tipo	reação	comp. (at%)			temper. (°C)
			Nd	Fe	B	
p_4	perit.	$L + FeB \leftrightarrow Fe_2B$	-	68	32	1407
p_5	perit.	$L + \gamma \leftrightarrow \phi$	(14)	(79)	(7)	(1155)
p_6	perit.	$L + \gamma \leftrightarrow Nd_2Fe_{17}$	39	61	-	1185
e_5	eutét.	$L \leftrightarrow \phi + \eta$	(12)	(71)	(17)	(1095)
e_6	eutét.	$L \leftrightarrow \gamma + Fe_2B$	-	83	17	1177
e_7	eutét.	$L \leftrightarrow Nd + Nd_2B_5$	97	-	3	1002
e_8	eutét.	$L \leftrightarrow Nd + Nd_2Fe_{17}$	75	25	-	640
U_{10}	trans.	$L + Fe_2B \leftrightarrow \eta + \gamma$	(7)	(74)	(19)	(1130)
U_{11}	trans.	$L + \gamma \leftrightarrow Nd_2Fe_{17} + \phi$	(32)	(66)	(2)	-
U_{12}	trans.	$L + Nd_2B_5 \leftrightarrow \rho + Nd$	(94)	(3)	(3)	(1120)
U_{13}	trans.	$L + \rho \leftrightarrow Nd + \eta$	(68)	(24)	(8)	-
U_{14}	trans.	$L + Nd_2Fe_{17} \leftrightarrow \phi + Nd$	(73)	(25)	(2)	(685)
E_1	eutét.	$L \leftrightarrow \gamma + \phi + \eta$	(8)	(74)	(18)	(1090)
E_2	eutét.	$L \leftrightarrow Nd + \phi + \eta$	(67)	(26)	(7)	(665)

A projeção liquidus indica que ligas no interior do triângulo $\phi - \eta - Nd$ completam sua solidificação na reação eutética E_2 , enquanto ligas no interior do triângulo $Nd_2Fe_{17} - \phi - Nd$ completam sua solidificação na reação de transição U_{14} .

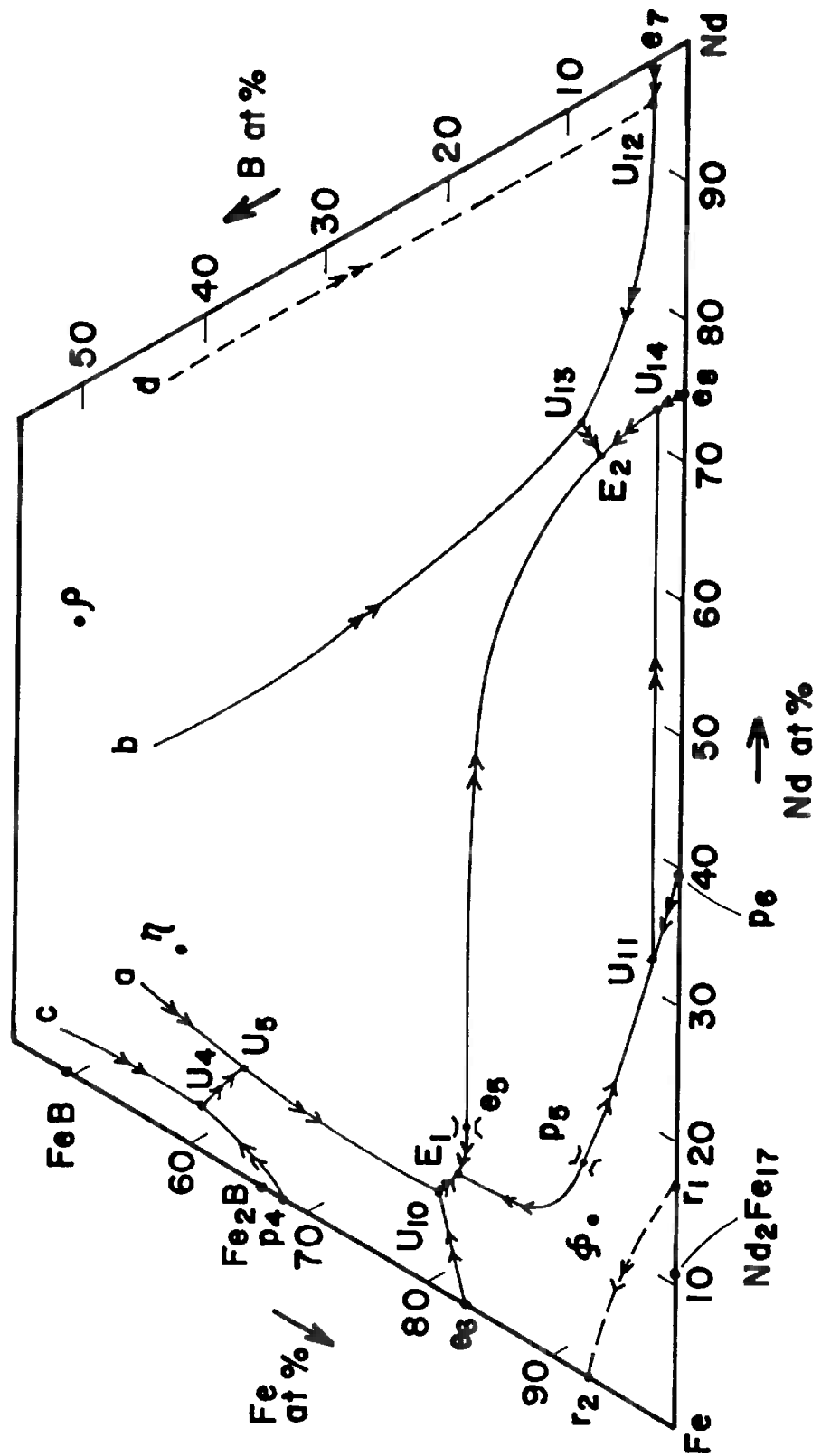


Figura 2.4.2 Projeção liquidus do sistema Nd-Fe-B, segundo MATSUURA et al.

1985.

Exemplificando uma seqüência de solidificação, ligas com composição de ímãs (tipicamente $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, à direita do ponto p_5) terão a fase ϕ como primeiro sólido a formar-se, a aproximadamente 1150°C . No resfriamento posterior forma-se maior quantidade da fase ϕ , enriquecendo o líquido em Nd e B, até que a calha eutética e_5E_2 , $L \leftrightarrow \phi + \eta$, seja atingida. A partir deste ponto são três fases em equilíbrio, $L + \phi + \eta$. A composição do líquido acompanha a calha eutética, enriquecendo-se em Nd e sendo empobrecida em B até atingir o eutético invariante E_2 , a 665°C , onde formam-se simultaneamente ϕ , η e Nd. Esta seqüência de solidificação será objeto de revisão experimental, no curso do presente trabalho.

Segundo aqueles autores (MATSUURA et al. 1985), três fases coexistirão durante a sinterização a 1080°C : Fase ϕ , líquido e possivelmente uma pequena quantidade de fase η . No resfriamento posterior à sinterização, a composição do líquido seguirá a linha e_5E_2 até sua solidificação total em E_2 .

Outros autores, como SCHNEIDER et al. (1986, 1987b), CHE et al. (1986), TSAI et al. (1987), CHIN et al. (1987), PASHKOV et al. (1990) e CABRAL (1991) reinvestigaram o diagrama ternário, criticando diferentes aspectos da proposta original de Matsuura, sem questionar, entretanto, a validade da seqüência de solidificação acima descrita para o triângulo $\phi - \eta - \text{Nd}$. Toda a literatura posterior sobre ímãs aceita esta proposição, como exemplificam HARRIS (1991) e HUTTEN (1992).

Conforme acima comentado, uma das questões importantes do presente trabalho é a investigação das fases que ocorrem na região rica em Nd, associadas portanto ao final da solidificação de ímãs. Apesar do consenso dos demais autores em torno da proposta original de MATSUURA et al. (1985), quanto a esta região do diagrama, as evidências experimentais de cada um dos autores merecem uma revisão crítica.

O trabalho de MATSUURA et al. (1985) afirma valer-se de observação microestrutural para construir a projeção liquidus, onde foi proposto o

eutético E_2 . A frase final do trabalho, "Finally, the liquid is depleted at the ternary eutectic point, E_2 . As observed in the commercial sintered magnet, the metallographical structure of the sintered body consists of three phases, T_1 , T_2 and (Nd) phases.", sugere que a coexistência das fase ϕ , η e Nd já demonstraria o acerto da proposição. O trabalho não cita as composições investigadas, e a temperatura indicada para o eutético final, 665°C , foi posteriormente criticada por TSAI et al. (1987).

CHE et al. (1986) também aceitam o eutético invariante E_2 , sem mostrar evidências microestruturais para essa conclusão, mas deslocam sua temperatura para 617°C . Informam ainda que suas medidas de análise térmica diferencial foram feitas em cadinho de alumina, prática condenada por TSAI et al. (1987).

Schneider e colaboradores realizaram extensa investigação do ternário (SCHNEIDER et al. 1986, 1987b, 1988), através de análise térmica diferencial e microestrutural, centrando mais atenção nas suas divergências com MATSUURA a respeito da região rica em ferro. Quanto à região rica em Nd, no interior do triângulo $\phi - \eta - \text{Nd}$, admitem o mesmo eutético invariante proposto por Matsuura, $L \leftrightarrow \phi + \eta + \text{Nd}$, a 655°C , identificando-o como E_4 devido a sua proposição de existência de outros eutéticos invariantes em temperaturas superiores, em outras regiões do diagrama..

Por outro lado, no triângulo $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} - \phi - \text{Nd}$, SCHNEIDER (1988) mostra uma importante divergência com MATSUURA et al. (1985). Não aceita a reação invariante U_{14} e propõe um novo eutético invariante E_3 , $L \leftrightarrow \phi + \text{Nd} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$. Infelizmente, o esquema de Scheil apresentado por SCHNEIDER et al. (1986), vide Figura 2.4.3, não explicita como esses dois eutéticos se conectam. Esta questão é importante para a compreensão da seqüência de solidificação de ligas mais pobres em boro, e será melhor discutida em conexão com os trabalhos de TSAI et al. (1987) e CHIN et al. (1987).

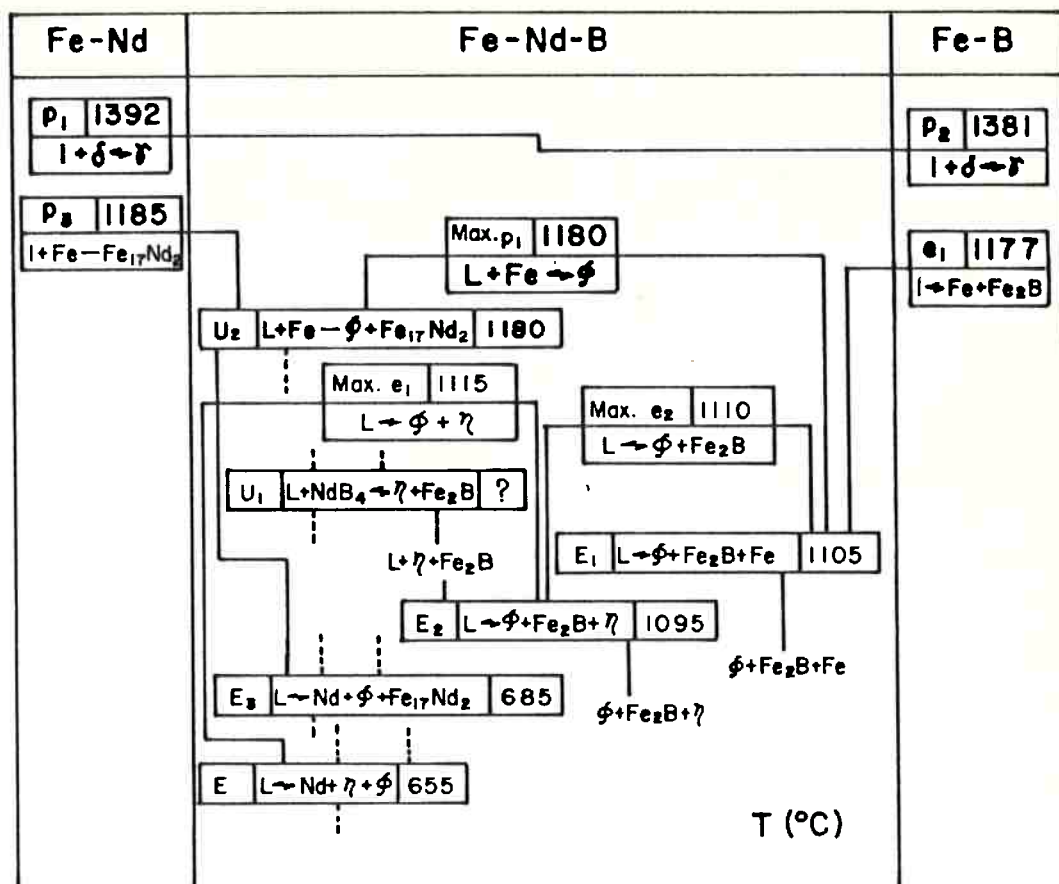


Figura 2.4.3 Esquema de Scheil para a solidificação de ligas do sistema Nd-Fe-B, conforme SCHNEIDER et al. (1986)

Em sua tese de doutoramento, SCHNEIDER (1988) apresentou uma tabela contendo todos seus 35 resultados de análise térmica. Eventos térmicos a 685 e 655°C ocorreram em muitas amostras, e sua interpretação oscilou entre o eutético E_4 e a dúvida "?", quando o evento ocorria para teores de boro abaixo de 5%. Somente duas de suas amostras tiveram teor de Nd acima de 22%.

Schneider e colaboradores também discutiram a complexidade microestrutural associada ao final da solidificação de ligas no triângulo ϕ - η - Nd, correlacionando a existência de dois tipos de eutéticos a uma possível contaminação por oxigênio (SCHNEIDER et al. 1987b). No mesmo artigo já se traçava um paralelo entre esta evidência e ocorrência similar no sistema binário Nd-Fe, onde uma fase desconhecida havia sido identificada

(SCHNEIDER et al. 1986). Estas questões serão mais convenientemente aprofundadas na seção 4.6, em conjunto com resultados experimentais do presente trabalho. Neste momento é importante registrar a evidência microestrutural de dois eutéticos, conforme figura 2.4.4.

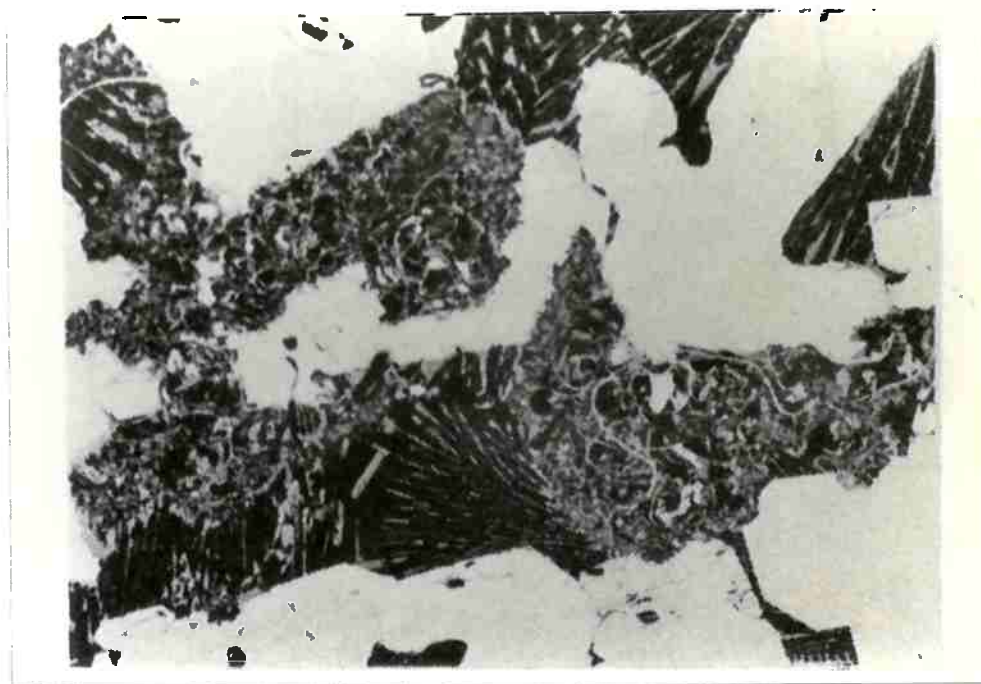


Figura 2.4.4 Dois tipos de eutético na microestrutura de amostra $\text{Nd}_{29}\text{Fe}_{67}\text{B}_4$ resfriada a 10 K/min (SCHNEIDER et al. 1987b)

Uma importante alteração da projeção liquidus de Matsuura, relativa à região rica em Nd, foi proposta por CHIN et al. (1987). Esta equipe de pesquisadores de Taiwan utilizou análise térmica diferencial para realizar dois cortes verticais no diagrama ternário, um para razão Fe/B = 4, outro para Fe/B = 14, utilizando cadinhos de nitreto de boro para evitar contaminação por alumínio. O corte Fe/B = 14 é importante por conectar a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ à fase Nd, sendo uma linha de separação de campos trifásicos: separa o campo $\phi - \eta - \text{Nd}$ do campo $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} - \phi - \text{Nd}$.

A figura 2.4.5.a. mostra que, num primeiro artigo (TSAI et al. 1987), a proposição original de Matsuura foi respeitada. Os dois eventos térmicos do final da solidificação, um a 712°C e outro a 682°C , foram creditados, respectivamente, à formação de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ secundário e à reação de transição U_{14} .

A figura 2.4.5.b. apresenta o resultado de uma nova interpretação dos mesmos dados, num artigo posterior (CHIN et al. 1987). O evento a 712°C é agora creditado a um eutético de máximo, atribuindo o segundo evento a um novo eutético ternário E_4 envolvendo as fases do triângulo $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} - \phi - \text{Nd}$. Como as ligas do corte $\text{Fe}/\text{B}=14$ não deveriam atingir o eutético E_4 , a figura 2.4.5.b não o identifica.

A figura 2.4.6 representa a nova proposição de projeção liquidus, compatível com o corte da figura 2.4.5.b. (CHIN et al. 1987): propõe o novo eutético E_4 e mantém o eutético E_2 de Matsuura, $L \leftrightarrow \phi + \eta + \text{Nd}$. A temperatura do eutético E_2 foi alterada de 665 para 705°C . Os autores creditaram essa diferença a uma provável contaminação por alumínio nas análises térmicas diferenciais de Matsuura, por reação do líquido rico em Nd com o cadinho de alumina.

Na nova proposição, a solidificação de ligas do triângulo $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} - \phi - \text{Nd}$ não se daria mais através da reação de transição U_{14} , como havia proposto Matsuura. Entre o eutético invariante E_2 e o eutético binário e_8 , em vez de existir a reação de transição U_{14} , existiria um eutético com máximo, e_9 , a 720°C . As ligas do triângulo $\phi - \eta - \text{Nd}$ são conduzidas ao mesmo invariante de Matsuura, E_2 , agora a 705°C , enquanto as ligas mais pobres em B conduzem ao novo eutético invariante E_4 , $L \leftrightarrow \phi + \text{Nd} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, idêntico ao proposto por Schneider. Admitindo que a fase Nd não aceite nem Fe nem B em solução, o eutético com máximo, e_9 , ocorre necessariamente sobre a linha que une a fase ϕ à fase Nd, ou seja, sobre a linha $\text{Fe}/\text{B}=14$,

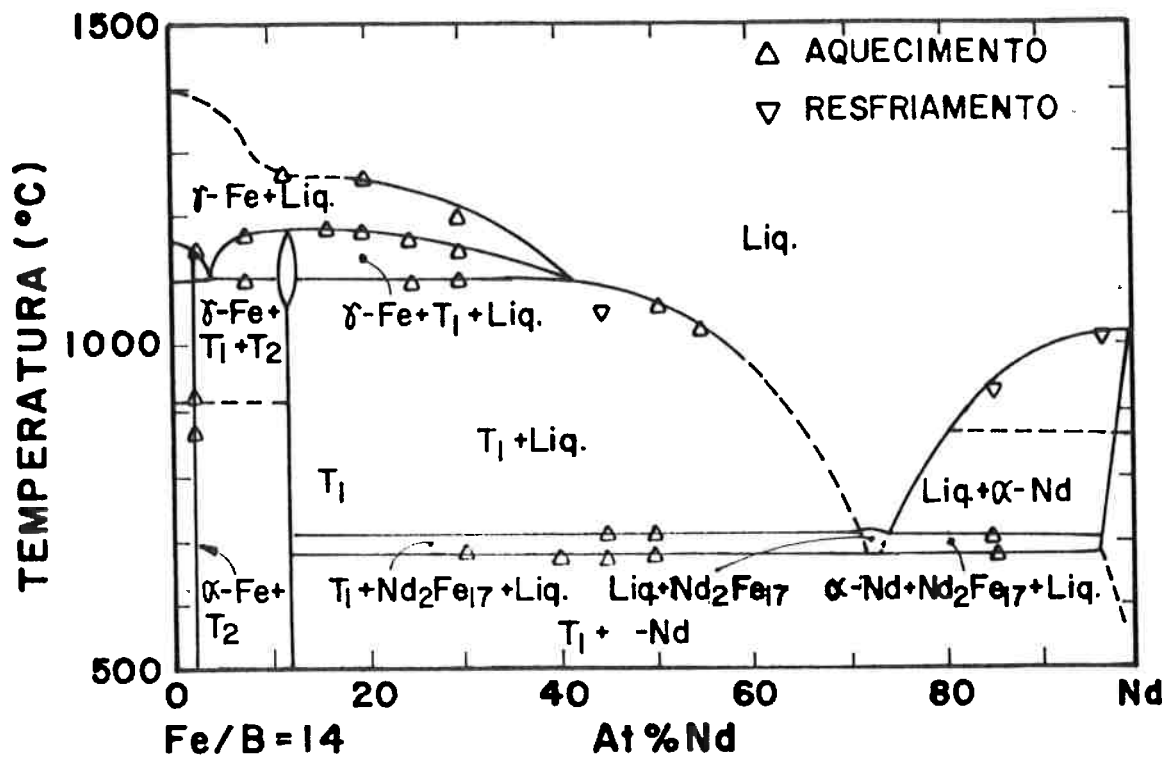


Figura 2.4.5.a: Primeira versão do corte Fe/Nd=14 (TSAI et al. 1987).

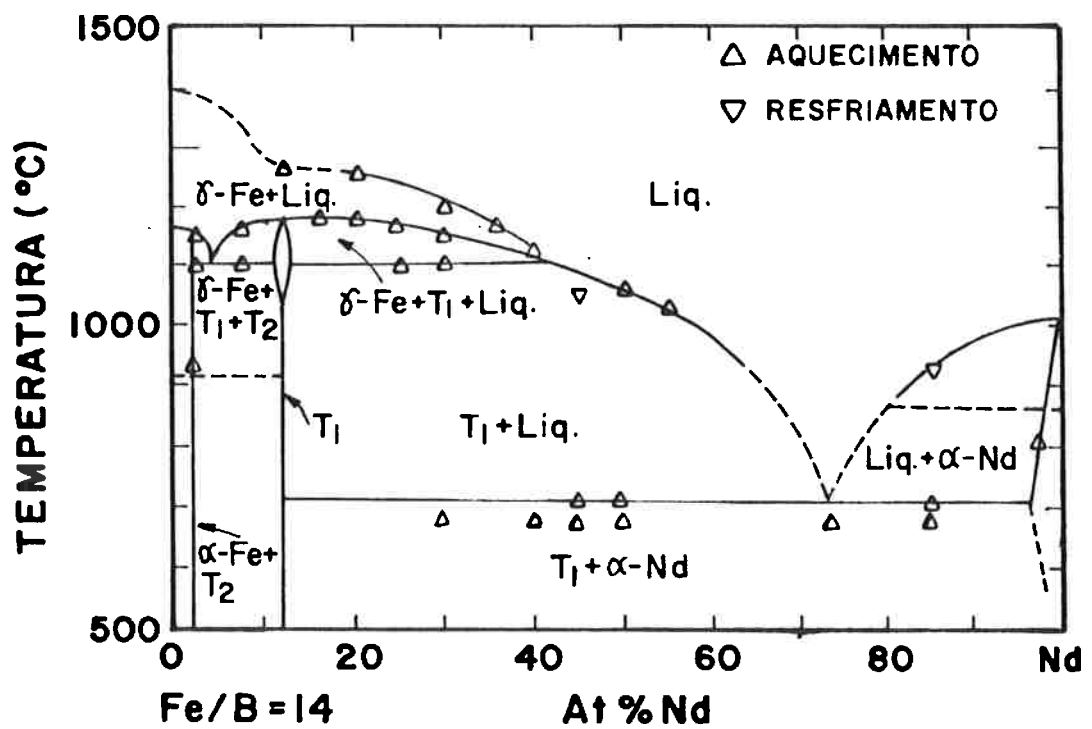


Figura 2.4.5.b: Segunda versão do corte Fe/Nd=14 (CHIN et al. 1987).

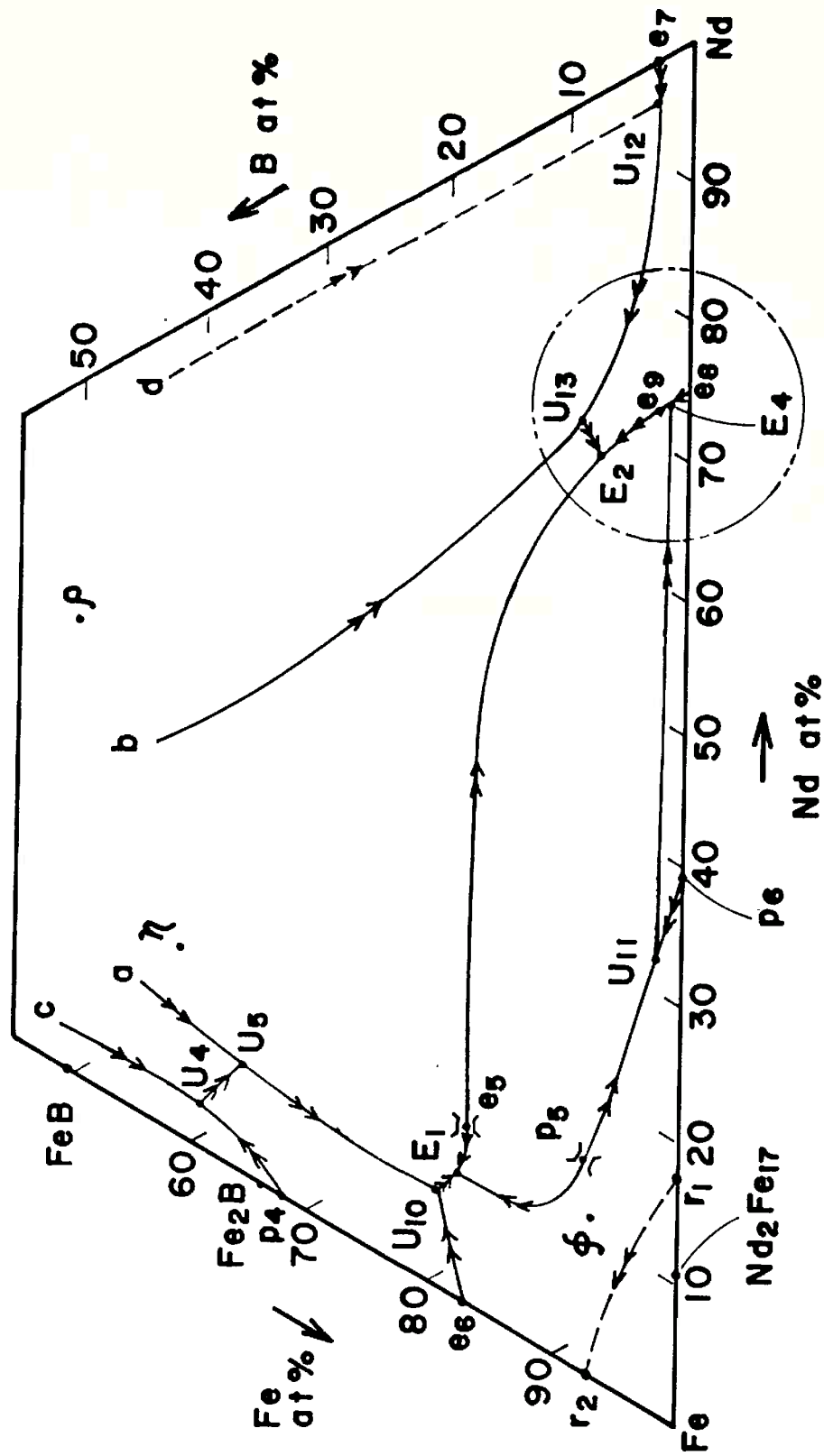


Figura 2.4.6. Diagrama ternário revisto por CHIN et al. (1987). Comparar segmento e E_2 com figura 2.4.2.

O trabalho de PASHKOV et al. (1990) utiliza a microestrutura de ligas resfriadas rapidamente, a 300 K/min, para interpretar a solidificação de ligas NdFeB. Ao analisar a microestrutura da região que deveria corresponder ao eutético ternário E_2 , esses autores encontram uma fina mistura de fases, afirmando ter encontrado uma com 60 at% Nd e outra com 90 at%Nd. As micrografias apresentadas não têm resolução suficiente para distingui-las.

Cabral também analisou o sistema Nd-Fe-B, nas composições próximas ao composto $Nd_2Fe_{14}B$, afirmando a existência de fase ϕ , fase η secundária e "eutético rico em Nd" (CABRAL, 1991). Realizou também uma investigação de seção isotérmica a 700°C, mostrando a existência de dois novos triângulos de estabilidade de fases, $Nd_2Fe_{17} - Nd_5Fe_{17} - \phi$ e $Nd_5Fe_{17} - \phi - Nd$ e sugerindo a existência de fase líquida naquela temperatura. A nova fase estável, Nd_5Fe_{17} , será discutida nas seções 4.3 e 4.4.

Esta revisão da literatura sobre o diagrama ternário Nd-Fe-B mostra que existem divergências quanto a temperatura do eutético ternário:

se 665°C, conforme MATSUURA et al. (1985),

ou 617°C, conforme CHE et al. (1986),

ou 655°C, conforme SCHNEIDER et al. (1988),

ou 705°C conforme CHIN et al. (1987Chi),

além de hipóteses de contaminação por alumínio e oxigênio. Dada a importância da região intergranular na microestrutura e desempenho dos ímãs e a existência de constituinte eutético com fase desconhecida, associado ao final da solidificação (conforme figura 2.4.4), considerou-se relevante para este trabalho a realização de um programa experimental de revisão do diagrama Nd-Fe-B, em seu lado rico em Nd.

Um constituinte morfológicamente semelhante ao acima citado foi também observado em ligas binárias NdFe (SCHNEIDER et al. 1987b, 1988). A revisão da literatura sobre esse sistema binário revelou incertezas quanto ao número de fases estáveis.

2.5 Sistema binário Nd-Fe

O desenvolvimento dos ímãs de SmCo, nos anos 70, estimulou a investigação mais detalhada de sistemas terras-raras-Fe, em busca de materiais de menor custo, ou maiores momentos magnéticos (CROAT, 1982b). Entretanto, enquanto os sistemas TR-Co apresentam sempre mais de 5 compostos intermetálicos, os sistemas TR-Fe apresentam, em geral, uma ou duas fases intermetálicas estáveis, com baixa temperatura de Curie e sem a necessária anisotropia uniaxial. O interesse pelas ligas TR-Fe foi renovado no início dos anos 80, com a observação de alta coercividade em ligas obtidas com técnicas de resfriamento rápido, atribuída à possível presença de fases metaestáveis (CROAT, 1982b).

Até aquele momento admitia-se a existência de dois intermetálicos no sistema Nd-Fe. A revisão de MASSALSKY (1986) aceitou a revisão de KUBASCHEWSKI (1982), que apresentou o diagrama proposto originalmente por TEREKHOVA et al. (1965), conforme figura 2.5.1, onde as fases $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ e NdFe_2 estão presentes. Vale notar que a fase NdFe_2 era acompanhada por um ponto de interrogação, no artigo original de TEREKHOVA et al. (1965).

A existência desta fase tipo Laves não foi confirmada na investigação de ligas binárias realizada por SALMANS et al. (1968), enquanto CANNON et al. (1972) só obtiveram a fase NdFe_2 cúbica, tipo Laves, utilizando pressões superiores a 20 kbar, a 1000°C . A revisão do diagrama ternário Nd-Fe-B realizada por STADELMAIER et al. (1984) também não confirmou a existência da fase NdFe_2 , nem tampouco o trabalho de MATSUURA et al. (1985).

A série de artigos de Croat e colaboradores (CROAT, 1982a, 1982b), por outro lado, investigou a cristalização de ligas NdFe amorfas, encontrando muitos picos de difração desconhecidos.

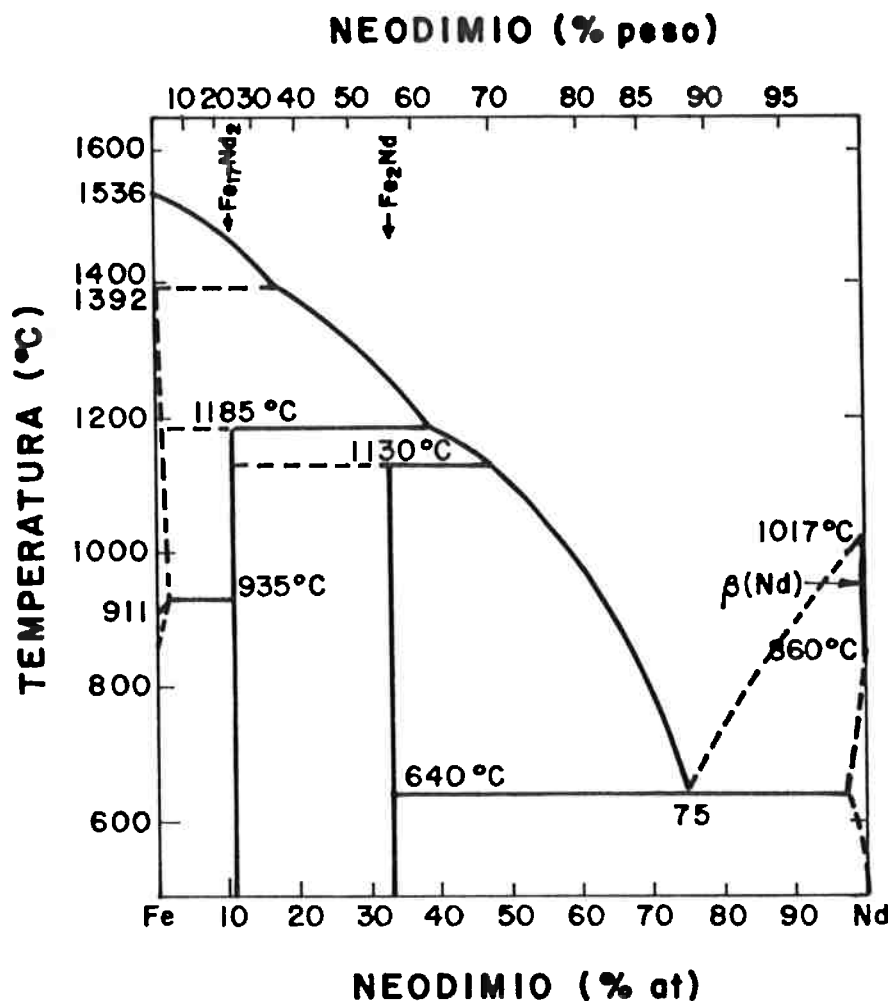


Figura 2.5.1. Diagrama binário Nd-Fe, segundo TEREKHOVA et al (1965)

A revisão experimental do binário Nd-Fe foi realizada por SCHNEIDER et al. (1987), utilizando análise térmica diferencial. Naquele artigo ficou estabelecida a existência de apenas um intermetálico estável, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, formado periteticamente a $1210 \pm 5^\circ\text{C}$, e uma reação eutética $L \leftrightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \text{Nd}-\alpha$, a 685°C , conforme mostra a figura 2.5.2. FAUDOT et al. (1989) reexaminaram este sistema e confirmaram as conclusões e temperaturas acima citadas: $1210 \pm 16^\circ\text{C}$ e $684,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Schneider observou a presença de um duplo evento exotérmico na solidificação eutética da análise térmica. Fenômeno semelhante já havia sido notado por RAY et al. (1969), no sistema Pr-Fe. A figura 2.5.2 mostra que os dois eventos são muito próximos, separados por aproximadamente 10°C .

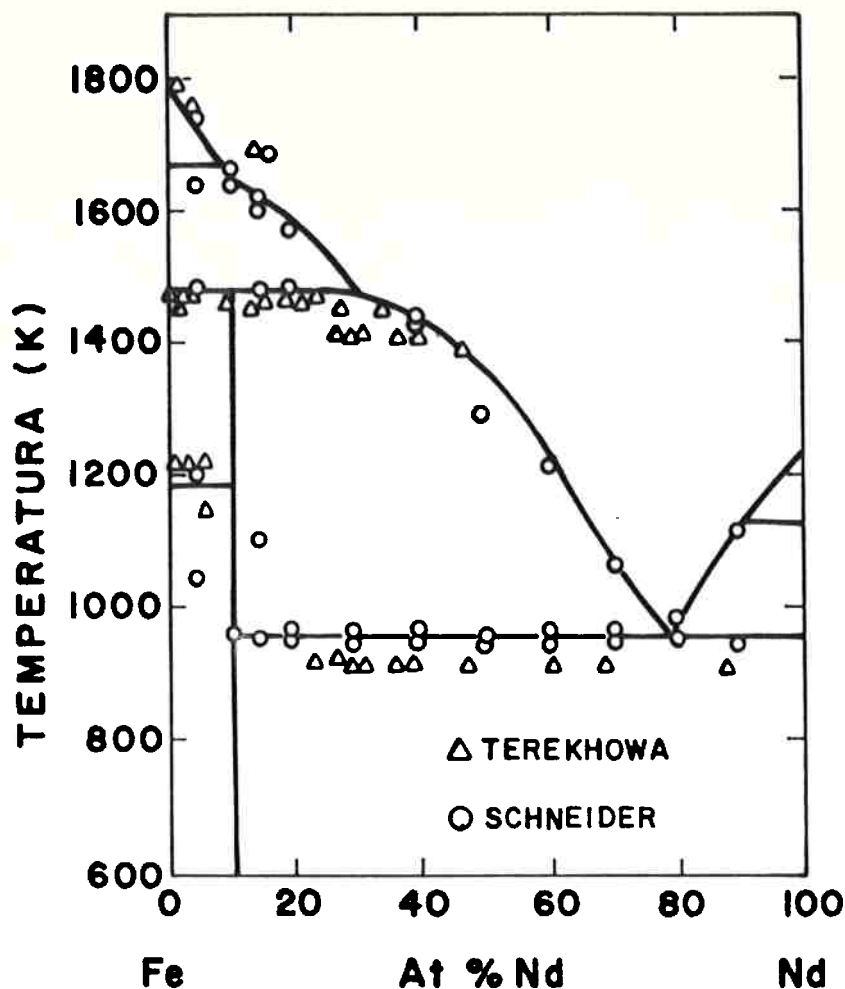


Figura 2.5.2 Diagrama binário Nd-Fe, segundo SCHNEIDER et al. (1987).

Por outro lado, Schneider notou também que a microestrutura apresenta dois tipos de morfologia de eutético, um associado ao eutético estável $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \text{Nd-}\alpha$, e outro semelhante àquele observado em ligas ternárias, conforme figura 2.4.4. Este segundo eutético contém uma fase que exhibe domínios magnéticos e seu teor de Nd, analisado por microsonda, deve ser menor que 33at%. Naquele artigo (SCHNEIDER et al. 1987a), esta última morfologia foi denominada eutético "penacho" (feathery), e a fase magnética associada recebeu o nome de fase ϵ . Sua presença foi atribuída à contaminação por oxigênio, por ser possível a reação da liga NdFe com o revestimento de Nd_2O_3 do cadinho da análise térmica.

A observação de domínios magnéticos na fase ϵ , ao sugerir anisotropia magnetocristalina uniaxial e, portanto, potencial para alta coercividade, levou Schneider e colaboradores a investigarem a possibilidade de obter altas coercividades em ligas binárias e ternárias ricas em Nd (SCHNEIDER et al. 1988).

Do ponto de vista do sistema binário, o resultado mais surpreendente de SCHNEIDER et al. (1988) foi mostrar que ligas $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$, solidificadas rapidamente em forno a arco, apresentavam campo coercivo de 5 kOe (o mais alto campo coercivo de ligas NdFe fundidas) e um eutético muito fino na microestrutura. A determinação da temperatura de Curie dessas ligas não detectou qualquer sinal a 54°C , que seria a T_c da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$. Em vez disso, observou-se um evento a 235°C . Os resultados de coercividade e temperatura de Curie foram, logo a seguir, reproduzidos por TSOUKATOS et al. (1988). A fase responsável pela alta coercividade seria, portanto, uma fase desconhecida, naquele momento creditada a uma estabilização por oxigênio.

A investigação do sistema binário por FAUDOT et al. (1989) preocupou-se com a redução do teor de oxigênio das amostras, utilizando meio de fusão com levitação, mas não investigou propriedades magnéticas. Também não esclareceram a questão do duplo pico no eutético, por terem realizado medidas de ATD apenas no aquecimento. Tampouco investigaram a microestrutura obtida, pois fizeram as medidas em cadinho de alumina sem proteção do banho.

A linha de investigação sobre a nova fase magnética do sistema Nd-Fe, conduzida até aquele momento no Max Planck Institut de Stuttgart, viria a ter continuidade tanto na UNICAMP, pelos contatos do professor Sérgio Gama com aquela instituição, quanto na USP, com a vinda de G. Schneider para São Paulo, em 1988. A questão inicial, aberta pelos trabalhos acima citados, pedia uma melhor investigação da evolução estrutural dos sistemas Nd-Fe, Nd-Fe-B e Nd-Fe-O, quanto à estabilidade dessa nova fase. Esta questão foi o ponto de partida tanto desta tese de doutoramento quanto da tese de

Francisco A. O. Cabral, apresentada na UNICAMP em 1991.

A hipótese de um possível papel desta fase desconhecida na menor coercividade dos ímãs de NdFeB no estado sinterizado e não tratado surgiu já no trabalho conjunto com G.Schneider, em 1988 e 1989 (SCHNEIDER et al. 1989a, 1989b, 1989c). A descoberta de uma nova fase estável do sistema binário Nd-Fe e a revisão desse diagrama ocorreu no curso dessa investigação, e em notável simultaneidade com o trabalho de Gama e Cabral.

Os resultados experimentais obtidos durante a investigação do sistema binário já foram apresentados na literatura técnica internacional, a partir de 1989, dada a atualidade e interesse do tema. Seu detalhamento e repercussões serão mais convenientemente apresentados nas seções 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5.

3 OBJETIVO, METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Objetivo e metodologia

Uma das questões interessantes do comportamento de materiais magnéticos é a relação entre microestrutura e coercividade. No caso da tecnologia de fabricação dos ímãs de NdFeB, a literatura já oferece um conjunto razoável de explicações microestruturais para as etapas de moagem, orientação cristalina sob campo magnético, compactação e sinterização. Entretanto, as alterações microestruturais associadas ao aumento do campo coercivo durante o tratamento térmico final são ainda tema de debate, tendo sido o *leit-motif* deste trabalho.

O ponto de partida foi uma série de evidências experimentais, surgidas no trabalho de SCHNEIDER; LANDGRAF; MISSELL (1989a), que permitiram atribuir o aumento do campo coercivo a uma transformação de fase: ligas NdFeB fundidas contém uma fase com coercividade média (5 kOe). Esta fase, denominada aqui fase A_1 , é dissolvida no tratamento térmico, dando origem à fase estável $Nd_{2/14}Fe_{14}B$. A coercividade aumenta para 15 kOe.

Esta evidência experimental possibilitou formular a hipótese de que aquela fase de coercividade média existiria também nos ímãs sinterizados, o efeito benéfico do tratamento térmico a 600°C sendo a eliminação da mesma fase metaestável.

Não foi possível, entretanto, identificar com segurança sua presença nos ímãs sinterizados e não tratados, devido às pequenas dimensões da região rica em Nd nos ímãs. O objetivo deste trabalho é investigar as transformações de fase do sistema NdFeB, tendo como centro de atenções as condições de ocorrência e transformação da fase metaestável A_1 e tendo em vista a sua possível presença na microestrutura do ímã.

A metodologia de apresentação e discussão de resultados, no capítulo quatro, seguirá a seqüência factual da investigação do problema:

- 4.1. Evolução do processo de fabricação dos ímãs, enfatizando a microestrutura dos ímãs.
- 4.2. Descrição da descoberta da fase A_1 nas ligas binárias e ternárias, caracterização da fase e construção da hipótese do seu efeito na coercividade dos ímãs.
- 4.3. Caracterização de uma nova fase estável do sistema binário Nd-Fe.
- 4.4. Revisão do diagrama binário para incluir a nova fase.
- 4.5. Discussão de morfologias de solidificação de eutéticos do sistema Nd-Fe que também ocorrem no ternário Nd-Fe-B.
- 4.6. Reexame do diagrama ternário Nd-Fe-B, investigando a formação da fase A_1 na solidificação.
- 4.7. Reexame da microestrutura dos ímãs e do efeito do tratamento térmico no seu comportamento magnético.

Os procedimentos experimentais utilizados no programa de investigação serão apresentados a seguir, em dois grandes grupos, as técnicas de processamento e as técnicas de caracterização.

Por técnicas de processamento entende-se a transformação das amostras por fusão, tratamento térmico e todas as etapas de preparação de ímãs. A preparação metalográfica foi incluída nesse grupo.

As técnicas de caracterização microestrutural abrangem a microscopia ótica, difração de raios-x, análise química por energia dispersiva em microscópio eletrônico, análise térmica diferencial, determinação de temperatura Curie, espectroscopia Auger, espectroscopia Mössbauer. Por fim apresenta-se a caracterização das propriedades magnéticas de ímãs.

3.2 Preparação das ligas

As ligas contendo Nd, Fe e B foram sendo elaboradas ao longo dos 4 anos de trabalho. As fusões foram realizadas em forno a arco com soleira refrigerada, sob atmosfera de argônio, localizado no Laboratório de Materiais Magnéticos do IFUSP (LMM-IFUSP). As composições químicas são apresentadas em porcentagem atômica.

Cada fusão envolvia de 2 a 3 g, produzindo um botão oval. Utilizou-se como matérias primas Fe eletrolítico, Nd metálico e B elementar. O Nd metálico tem aproximadamente 400 ppm de oxigênio e o ferro eletrolítico é, por sua própria irregularidade superficial, sujeito a oxidação. Assim, é difícil controlar a quantidade de oxigênio introduzida em cada fusão. Resultados típicos de teor de oxigênio de ligas fundidas são apresentados na tabela 3.2.1, analisados pelo método de fusão sob gás inerte e detecção por termocondutividade, em instrumento marca LECO.

Tabela 3.2.1 Teor de oxigênio de algumas amostras fundidas em forno a arco.

amostra	teor de O (ppm)
Nd ₉₀ Fe ₁₀	420
Nd ₈₀ Fe ₂₀ -I	380
Nd ₈₀ Fe ₂₀ -II	1600
Nd ₈₀ Fe ₁₅ B ₅	1200
Nd ₃₅ Fe ₆₅	950
Nd ₃₀ Fe ₇₀	450
Nd ₂₀ Fe ₈₀	450

A tabela 3.2 apresenta as composições nominais dos materiais utilizados. Vale a pena destacar aqui que algumas ligas foram preparadas no Pulvermetallurgisches Laboratorium de Stuttgart, Alemanha. Todos os resultados de ATD realizados naquelas amostras foram abandonados, após constatar-se contaminação por silício. Aquele laboratório utilizou como fonte de boro, de 1986 a 1990, um ferro-boro contaminado com silício. Esta contaminação foi constatada nas amostras do presente trabalho e permitiu desvendar a presença de uma fase desconhecida, de ocorrência sistemática nas amostras dos trabalhos anteriores do PML.

Tabela 3.2.2 Composição química das matérias-primas utilizadas

elemento	Fe (%)	Nd (ppm)	B Alfa
B			99,5
C	0,01		
Al	0,02		
Si	0,005	5	
S	0,03		
Ca		3	
Fe	99,8	3	
Cu		20	
La			
Nd		99,9%	

A homogeneidade física das amostras foi avaliada através de corte do botão ao meio, buscando evidências de fusão incompleta das matérias primas. Quando encontrada evidência de fusão incompleta, descartou-se a amostra. Cada amostra foi fundida pelo menos 6 vezes, sempre com inversão da posição superior, em busca de homogeneidade química. Entretanto, devido ao gradiente térmico durante a fusão e solidificação das amostras, variações de composição química podem ocorrer. Foram observadas variações microestruturais ao longo de algumas amostras, que podem resultar tanto de variação de velocidade de resfriamento ou de segregação. Esta heterogeneidade é inevitável, e por isso, sempre que foi possível, as amostras foram reanalisadas por microsonda.

Dada a pequena dimensão de cada amostra e seu grande número, as composições químicas utilizadas são sempre nominais. O controle do peso da amostra fundida, em relação à carga original, permite controlar erros grosseiros de composição. Em algumas delas uma análise química por EDS, com pequeno aumento (área maior que 1 x 1 mm), permitiu estimar favoravelmente a conformidade com a composição visada:

Tabela 3.2.3 Comparação dos teores de Nd visado e obtido nas amostras fundidas em forno a arco.

Composição nominal	Teor de Nd previsto, descontando B at%	teor de Nd analisado at%
Nd ₆₀ Fe _{37,3} B _{2,7}	61,7	62,7
Nd ₆₀ Fe ₁₀ B ₃₀	85,7	85,3

Para preparação de lotes maiores de ímãs, 2 ligas foram elaboradas em forno de fusão sob vácuo, em cadinho de alumina, no Laboratório de

Metalurgia de Processo do IPT, sob a responsabilidade do eng. Flávio Beneduce Neto. Estes dois lotes são denominados L22 e L23. Certa contaminação por alumínio é inevitável, neste tipo de elaboração, mas permitiu a obtenção de lotes de 1 kg de ligas. O teor de alumínio da corrida L23 foi analisado por três métodos diferentes, conforme tabela abaixo. Não há uma explicação conveniente para a diferença encontrada no teor de alumínio.

**Tabela 3.2.4 . Análise química de amostra de liga NdFeB
(lote 23, composição em peso)**

método	%Nd	%B	%Al
AA, IPT	38,5	1,3	0,19
ICP, MPI	38,2	1,2	2,5
EDS, MPI	39,1	(1,2)	0,29

Notas:

1. AA: absorção atômica
2. ICP: plasma
3. EDS: análise por energia dispersiva em MEV. Os teores de Nd e Al apresentados nesta tabela, referentes à análise por EDS, foram corrigidos admitindo inclusão de 1,2% de B.

3.3 Tratamentos térmicos

Como um dos pontos importantes deste trabalho refere-se ao efeito do tratamento térmico a 600°C, muitas amostras foram tratadas nesta temperatura, por tempo variando de minutos a 75 dias.

Via de regra os botões fundidos foram cortados em várias partes, para as diversas caracterizações. O corte foi feito em disco de diamante marca Buehler, modelo Isomet, refrigerado com óleo mineral. As amostras para

tratamento térmico foram envolvidas em folha de tântalo e encapsuladas em ampolas de quartzo ou vidro. Os tratamentos térmicos foram feitos em forno de aquecimento elétrico, com variação de temperatura de $\pm 3^{\circ}\text{C}$. O resfriamento foi sempre feito com o mergulho da ampola em água.

Alguns tratamentos térmicos foram realizados no interior do equipamento de análise térmica diferencial, ATD, sob atmosfera de He e velocidade de resfriamento máxima de 15 K/min^{-1} .

3.4 Preparação metalográfica

As amostras foram embutidas em baquelite, ou em resina carregada com cobre ou em resina acrílica. Nenhum dos procedimentos foi capaz de evitar a deterioração das amostras ricas em Nd após poucos meses de arquivamento em dessecador, mesmo evacuado. A oxidação da interface amostra-polímero provocou expansão e destacamento da amostra. Em prazos curtos, da ordem de dias, as amostras comportaram-se convenientemente.

Dois procedimentos foram utilizados para lixamento, ambos voltados para evitar corrosão da região rica em Nd: no procedimento do PML-Stuttgart a amostra é lixada sem lubrificação com água, utilizando lixas recobertas com parafina; no IPT foi adotado o lixamento com álcool, nas lixas 240, 320, 400, 600 e 1000. Ambos procedimentos resultaram satisfatórios.

O polimento foi sempre feito em pano tipo Dur, da Struers, com pasta de diamante de $6 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m}$ e $0,25 \mu\text{m}$. Melhores resultados são obtidos com velocidades acima de 1000 rpm e leve lubrificação com álcool. Realizar um bom polimento fino num pano como esse é bastante difícil, pois rapidamente o pano se contamina e passa a introduzir riscos na amostra. Entretanto, esta foi a melhor forma de preservar a fase rica em Nd isenta de oxidação. É interessante notar que, neste caso, no início do polimento a fase rica em Nd tem cor amarelada, heterogênea e contendo regiões escuras provavelmente

oxidadas; ao final, adquire uma cor cinza homogênea. As figuras 3.4.1 e 3.4.2 exemplificam esse comportamento.

Não é necessário ataque químico para diferenciar as fases presentes, pois o contraste de cor é suficiente para diferenciá-las. Em alguns casos utilizou-se um ataque térmico para aumentar a polarização da fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$, às custas de uma deterioração da fase rica em neodímio.

3.5 Preparação de ímãs

As generalidades a respeito das etapas de fabricação de ímãs foram apresentadas no capítulo 2. Aqui, resumidamente, são indicadas as características específicas do processamento desenvolvido nos projetos conjuntos IPT-IFUSP.

A moagem inicia-se com fragmentos de, no máximo, 10 mm. A pré-moagem foi feita em moinho de anel, na Divisão de Geologia do IPT, intermediada por classificações granulométricas por peneiramento, onde se objetivou maximizar a fração -50+200#.

Até o lote L22, a moagem final foi feita em moinhos de bolas ou vibratório, enquanto o lote 23 foi moído em moinho atritor. A eficiência do moinho atritor, quanto ao tempo de moagem, é grande, sem contudo alterar os teores finais de oxigênio atingidos. A tabela 3.4.1 exemplifica os resultados obtidos em alguns lotes.

Esta última etapa de moagem foi feita a úmido, sempre sob um fluido que deve proteger o material contra oxidação. Utilizou-se ao longo do projeto freon, álcool isopropílico, tolueno e acetona. Não se constatou nenhum efeito diferenciador desses fluidos. O fluido protetor deve ser posteriormente removido por evacuação com bomba mecânica. As etapas seguintes fazem parte do procedimento típico de preparação de ímãs no projeto IFUSP-IPT.

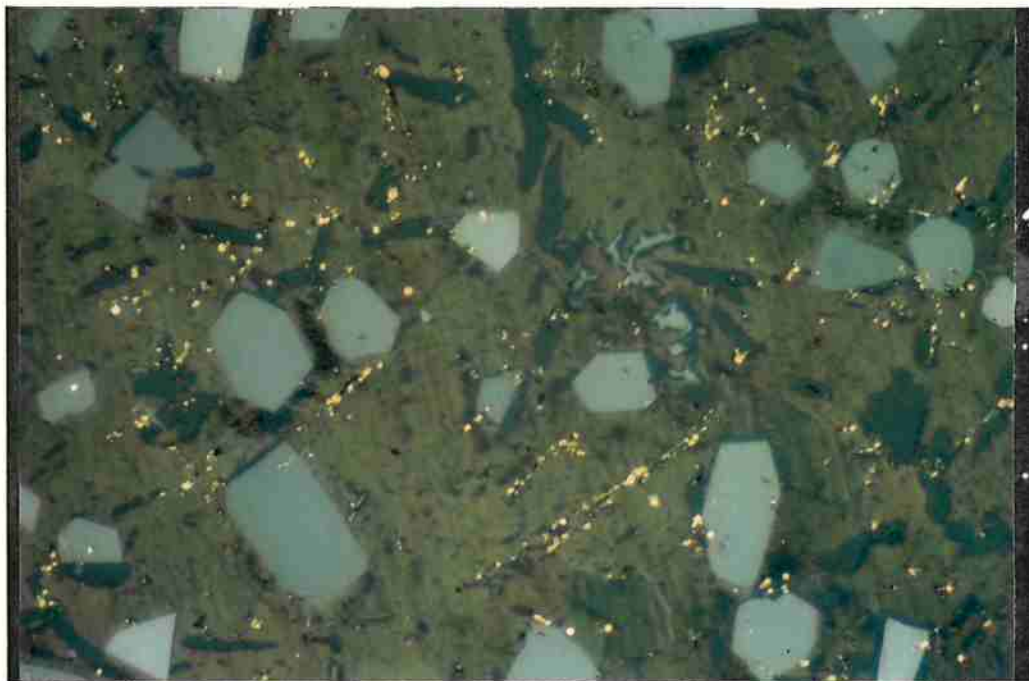


Figura 3.4.1 Micrografia de amostra Nd₈₀Fe₂₀, no início do polimento. Observa-se um intermetálico de cor branca, em uma matriz de fase rica em neodímio mal polida. (400x)

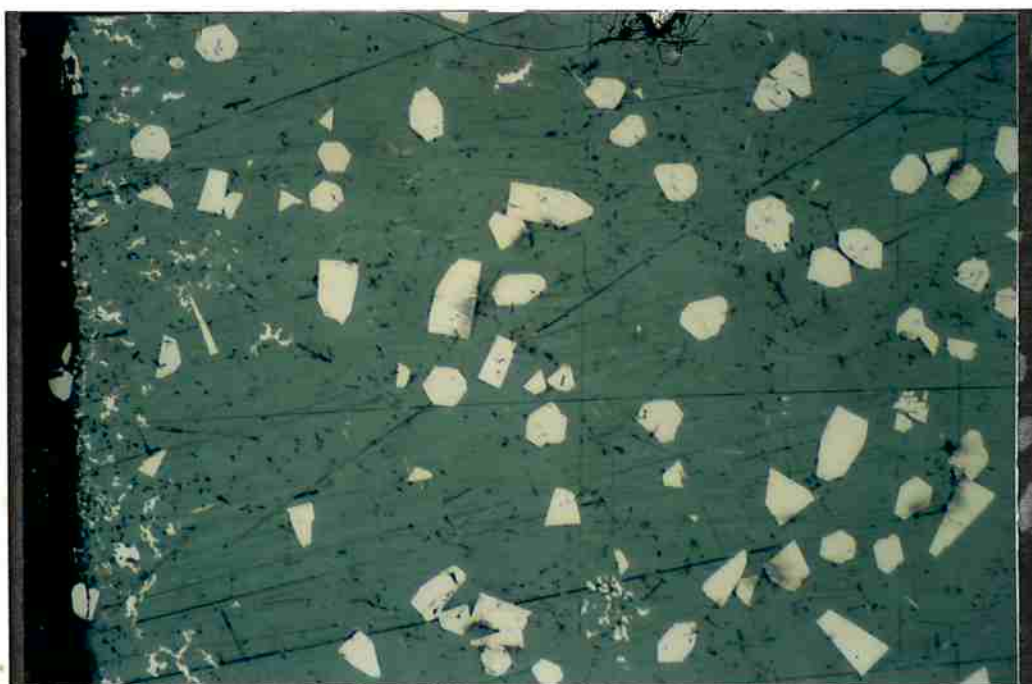


Figura 3.4.2 Mesma amostra, ao fim do polimento. (100x).

Tabela 3.5 Características da moagem de ligas NdFeB

ident	composição	moinho	tempo	fluido	FSSS	teor O
	Nd Fe B (%atom)	(tipo)	(min)		(μm)	(ppm)
L18	16,4 76,3 7,3	vibrat.	40	álcool	4,5	10.000
L22.5	16,9 75,6 7,5	bolas	300	tolueno	4,1	7.300
L23.5	18,4 74,6 7,0	atritor	5	acetona	3,2	7.000

Extrai-se do pó seco amostra para determinação do tamanho médio de partícula, pelo método Fisher (Fisher Sub Sieve Size, FSSS, em μm). Encapsula-se o pó em molde de poliuretano, sem qualquer aditivo ou lubrificante. A cavidade do molde tem por dimensões 12x12x27 mm, e o pó é introduzido e pré-compactado apenas pela vibração manual.

O molde de poliuretano é reencapsulado em outra membrana elastomérica, que permite fechamento das extremidades. Preservativos de borracha são uma solução adequada para a finalidade. O conjunto é então submetido a um campo magnético pulsado, que orienta o eixo c de cada partícula paralelamente à direção do campo aplicado. A curta duração do pulso, que corresponde à descarga de um banco de capacitores sobre uma bobina, deve ser suficiente para promover rotações em todas as partículas. O banco de capacitores, de marca Magnetic Instrumentation, localizado no LMM-IFUSP, permitiu orientar o pó com 10 T de pico de campo magnético.

Uma vez orientado, o conjunto é introduzido em prensa isostática, de marca Autoclave Engineers (1977) no LMPMM-IPT, onde é compactado sob carga de 180 MPa.

Após a compactação, o material é retirado do molde. Até quatro pré-formas compactadas são introduzidas numa naveta que vai para o interior

de forno de sinterização, construído no LMM-IFUSP. O material é sinterizado a 1080°C por uma hora, puxado para uma zona fria onde é resfriado rapidamente, e por fim é reintroduzido na zona quente para o tratamento térmico final a 600 ou 650°C.

3.6 Técnicas de caracterização microestrutural

3.6.1 Microscopia ótica

A principal ferramenta de caracterização microestrutural utilizada neste trabalho foi a microscopia ótica. Nenhuma outra técnica possibilitou a resolução necessária para a identificação da fase A_1 , fase que terá grande importância no capítulo 4. Pouco se conhece dessa fase: sem picos reconhecíveis de difração de raios-x, muito pequena para análise química por EAD, de difícil identificação via MET (NOZIERES, 1990), a fase A_1 tem sido caracterizada apenas por uma temperatura de Curie de 245°C e por sua morfologia de eutético fibroso, exemplificada na figura 4.2.4. Quando sua fração volumétrica é pequena, e portanto sua transformação de Curie torna-se indetectável, a fase ainda pode ser localizável por microscopia ótica. É o caso, por exemplo, da liga $Nd_{17}Fe_{76}B_7$. Na figura 3.6.1 nota-se a presença de eutético com a morfologia típica daquele que contém A_1 , como será visto na seção 4.2, apesar de indetectável por temperatura de Curie.

Outra característica interessante da microscopia ótica dessas ligas é a facilidade de observação de domínios magnéticos por efeito Kerr. Esta característica fornece uma ferramenta adicional de identificação de fases na microestrutura, ao diferenciar as fases magnéticas com alta anisotropia magnetocristalina, onde se observa domínios, das fases não magnéticas ou de baixa anisotropia. A figura 4.1.2 exemplifica a observação de domínios magnéticos nessas ligas.

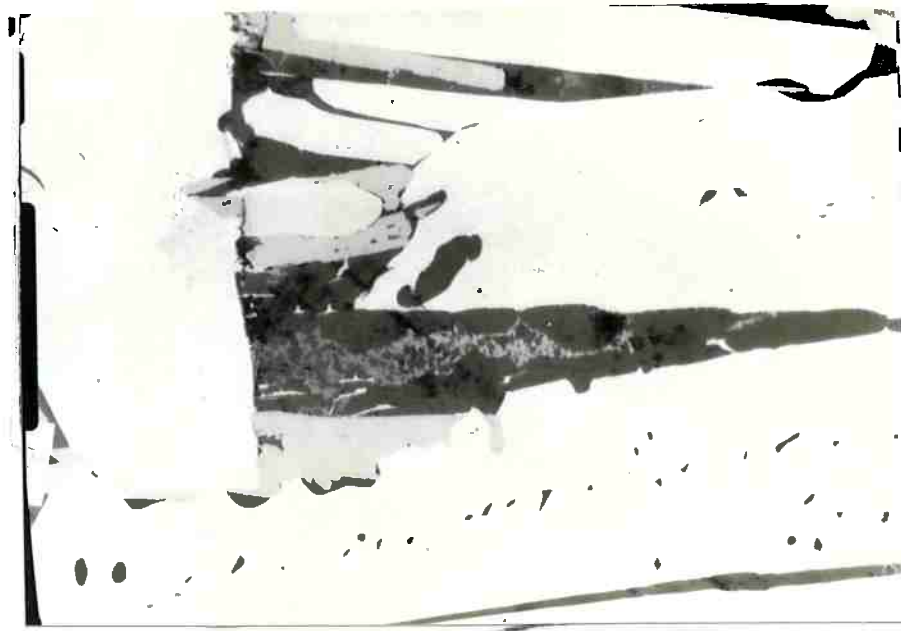


Figura. 3.6.1 Eutético contendo as fases Nd e A_1 , na região intergranular de amostra bruta de fusão de liga $Nd_{17}Fe_{76}B_7$. As demais fases serão identificadas na seção 4.2 e 4.6 (1000x).

Outra importante contribuição da microscopia ótica, neste trabalho, foi ter permitido discutir a seqüência de solidificação, complementando os resultados da análise térmica diferencial.

A maior parte das fotomicrografias apresentadas neste trabalho foram obtidas em microscópio Neophot 30, marca Zeiss-Jena.

3.6.2 Difração de raios-X

A investigação dos sistemas Nd-Fe e Nd-Fe-B trouxe à luz alguns problemas cristalográficos, que foram examinados através de difração de raios-x, com

parcial sucesso. Três vertentes foram abordadas no curso do trabalho: a estrutura da fase estável A_2 , a obtenção de um espectro para a fase metaestável A_1 e a determinação da estrutura da fase rica em Nd presente no ímã.

O equipamento mais utilizado no curso do trabalho foi o difratômetro Rigaku modelo Geigerflex, do Laboratório de Análises Químicas Inorgânicas, da Divisão de Química do IPT, gerenciado pela Quím. Joelice Leal de Andrade. Os difratogramas foram obtidos com 50 kV, 20 mA, em aquisição contínua. Para otimizar a resolução, a maior parte dos difratogramas foi obtida com velocidade de varredura de $0,5^\circ/\text{min}$, constante de tempo de 4 s. Utilizou-se sempre radiação de cobre e monocromador de LiF.

Quatro tipos de preparação de amostras foram utilizados para a difração de raios-x: moagem, polimento, extração e ataque profundo. No primeiro caso a amostra foi moída por impacto em almofariz e o pó espalhado no porta-amostra; no segundo, uma fatia fina, espessura típica 1mm, foi polida e fixada no porta-amostra, por meio de massa plástica; no terceiro uma fatia da amostra foi atacada e o resíduo pulverulento analisado; no último, uma fatia fina foi submetida a ataque profundo por diversos ácidos e fixada no porta-amostra também por massa plástica.

O primeiro método foi utilizado em amostras pobres em neodímio, quando as fases predominantes são frágeis e permitem moagem. Em algumas amostras ricas em Nd, a amostra de pó foi preparada através de limagem sob álcool.

O segundo método, de polimento, foi utilizado tanto para evitar alterações da fase rica em Nd das ligas de baixo teor de Nd, quanto nas amostras ricas em Nd onde a moagem era impossível. Neste caso, existe risco de efeito de textura. Notou-se também que a área da amostra afeta a intensidade dos picos.

O terceiro método, de extração de fases, foi utilizado nas amostras ricas em Nd contendo fases metaestáveis. Como as amostras polidas só

apresentaram picos relativos à fase rica em Nd, várias tentativas de removê-la preservando a fase magnética foram tentadas. Inicialmente buscando extrair a fase magnética, as amostras foram atacadas com ácidos fracos, pois a fase rica em Nd é facilmente atacável.

O quarto método, com ataque químico seletivo ("deep etching"), foi uma evolução do terceiro. Tendo notado a facilidade do ataque da fase rica em Nd, o ataque seletivo surgiu como possibilidade adicional de encontrar picos da fase A_1 . Vários reagentes foram utilizados, muitos deles com sucesso, quanto à remoção da fase rica em Nd.

Ao longo do trabalho foi possível e necessário orientar o desenvolvimento de alguns softwares voltados para cristalografia. Dois programas foram desenvolvidos pelo assistente-aluno Rogério Machado, no Laboratório de Metalurgia do Pó e Materiais Magnéticos do IPT: um programa para visualização de estruturas cristalinas em estação gráfica, utilizando dados de posições atômicas da literatura, e outro programa para cálculo de intensidades relativas de espectros de difração, também a partir de posições atômicas. Os resultados serão apresentados na seção 4.3.

3.6.3 Análise química por energia dispersiva em MEV

No transcurso deste trabalho ocorreu uma grande mudança na disponibilidade de recursos de análise química quantitativa via espectrometria de energia dispersiva no campus da Cidade Universitária Armando de Salles Oliveira. Em 1991 e 1992 foram completadas as instalações de quatro novos equipamentos, que virão a facilitar sobremaneira as futuras teses e dissertações. O presente trabalho, entretanto, foi realizado em sua maior parte entre 1988 e 1991, tendo um acesso muito mais restrito a essa técnica. Ainda assim, vários destes novos equipamentos foram utilizados neste trabalho, como mostra a tabela 3.6.1

Tabela 3.6.1 M.E.V. e detetores utilizados neste trabalho

local	marca	modelo	detetor
U. Dayton	JEOL	840 A	EG&G Ortec 5000
MPI-Stutt	Cambridge	Stereoscan 200	LINK
Poli Metal	Cambridge	Stereoscan 240	LINK
Poli-Naval	JEOL	JXA 6400	Noran Zmax
Pirelli	JEOL	T330	Noran Zmax
COPESP	Philips	XL30	EDAX 9800 Plus
Geociências	JEOL	JXA 8600	Noran Zmax

A técnica foi útil para a identificação de fases, beneficiada pela tendência dos intermetálicos metal-de-transição-terras-raras à formação de compostos estequiométricos. É possível realizar análises quantitativas sem o uso de padrões reais, em todos esses instrumentos. Como várias das fases examinadas são estequiométricas, é possível estimar incertezas e exatidão das medidas. As incertezas dos resultados são bastante baixas, da ordem de 0,2% para teores de neodímio na faixa de 12 at%, mas a exatidão pode variar bastante entre instrumentos, muitas vezes sem que seus operadores sejam capazes de corrigi-las. Um exemplo onde foi possível corrigir a exatidão será descrito na seção 4.6. O melhor desempenho foi obtido na Pirelli, quando a análise da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ resultou em $12,38 \pm 0,05\% \text{Nd}$, para um valor esperado de $12,5\% \text{Nd}$. O pior desempenho foi encontrado no instrumento Philips, quando a análise da fase $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ resultou em $24,8 \pm 0,8\% \text{Nd}$, para um valor esperado de $21,7 \text{at}\% \text{Nd}$. Em todos os casos considera-se apenas os teores de Nd e Fe, nas análises.

A possibilidade de analisar boro por meio de AED com detector sensível a elementos leves resultou impraticável. Tampouco foi possível detectar esse elemento através de análise de comprimento de onda, no MEV.

3.6.4 Determinação de temperatura de Curie e campo coercivo.

Uma das técnicas de identificação de fases utilizada neste trabalho é a determinação da temperatura de Curie (T_c). Esta é uma propriedade do tipo intrínseco, ou seja, depende da composição química e estrutura cristalina mas não depende da microestrutura. No caso dos compostos binários terras-raras-metal-de-transição (TR-MT) esta propriedade é ainda mais atraente, pois sendo estequiométricos sua temperatura de Curie é única: como não há variação da composição química, existe apenas uma temperatura de Curie para cada fase. SALMANS et al. (1969), por exemplo, mostram as temperaturas de Curie dos diversos compostos intermetálicos Tr-Fe (vide figura 4.3.10).

O método de medida de T_c aqui utilizado baseia-se na aplicação de um campo magnético de baixa intensidade (da ordem de 70 Oe) em uma amostra submetida a um ciclo térmico de aquecimento ou resfriamento. Medindo-se a variação da magnetização da amostra notam-se degraus onde a magnetização aalterou-se acentuadamente. Cada degrau corresponde à transição ferro-paramagnética de uma fase. Este método, denominado "efeito Kink", (WOJTOWICZ; RAYL 1968) foi já bem descrito nas dissertações de mestrado de SANTOS (1986) e de VILLAS-BOAS (1988). É importante destacar que as amostras têm dimensões 1x1x5mm, são encaixadas num porta amostra de cobre e são aquecidas sob atmosfera controlada. A figura 3.6.3 exemplifica uma curva de variação de momento em função de temperatura. A temperatura de Curie, segundo este método, está associada ao ponto de máximo ou de mínimo da derivada dM/dT .

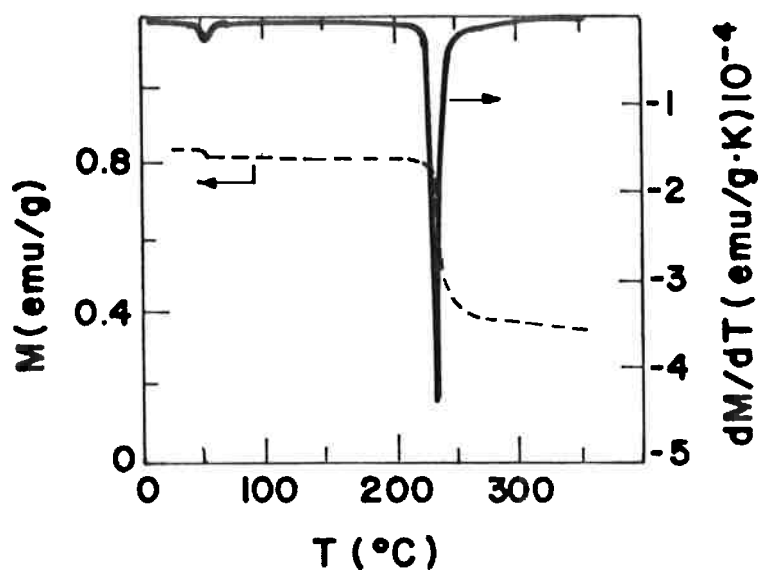


Figura 3.6.2 Determinação de T_c em amostra NdFe. Figura mostra $M \times T$ e $dM/dT \times T$.

A determinação do campo coercivo, feita sobre essas mesmas amostras, teve por objetivo identificar quais as condições microestruturais que levavam a altos valores de coercividade em amostras no estado bruto de fusão e/ou tratadas termicamente. Sua determinação também já foi bem descrita nas duas dissertações mencionadas. Tanto as medidas de T_c quanto de campo coercivo foram realizadas no Laboratório de Materiais Magnéticos do IFUSP, utilizando magnetômetro de amostra vibrante.

3.6.5 Espectroscopia Auger e Mössbauer

Estas duas técnicas foram utilizadas com objetivos específicos de caracterização, sem a preocupação de aprofundar-se nos seus princípios físicos. No caso da espectroscopia de elétrons Auger, o objetivo foi averiguar a presença de boro na fase A_1 . Utilizou-se o espectrômetro do

Laboratório de Estudos de Materiais e Interfaces da UFRJ, marca Perkin-Elmer, modelo 590A, operado por Carlos Gatts. Como método de aferição, investigou-se a presença de boro nas fases onde se conhece o teor de boro, as fases ϕ e η . Os resultados são apresentados na seção 4.6.

A espectroscopia Mössbauer foi utilizada para identificar a fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ e para comparar três fases de difícil identificação por difração de raios-x, visando avaliar se eram três fases distintas ou uma única. A técnica fornece informações sobre sítios cristalográficos dos átomos de ferro, sendo insensível à presença de outros elementos. Foi a única técnica a oferecer informações estruturais sobre a fase A_1 . Os ensaios foram feitos no IFUSP, no laboratório coordenado pelo professor Hercílio Rechenberg. Os resultados são discutidos nos capítulos 4.2 e 4.3.

3.7 Análise térmica diferencial

A análise térmica diferencial (ATD) foi a técnica que permitiu os resultados experimentais mais importantes deste trabalho, relacionados com as proposições de um novo diagrama binário Nd-Fe e uma alteração da superfície liquidus do sistema Nd-Fe-B que tem implicações na solidificação do ímã.

O principal objetivo, numa ATD, é determinar temperaturas onde se iniciam transformações de fase associadas a variações exo- ou endotérmicas. O princípio de funcionamento se baseia na comparação da temperatura de dois cadinhos submetidos conjuntamente a uma mesma rampa de aquecimento ou resfriamento. Num dos cadinhos se introduz uma substância inerte, que não sofre transformações de fase. No outro, a amostra em exame. Numa situação em que não há transformações de fase nas duas amostras, a diferença de temperatura entre elas é constante, ou mesmo nula (supondo desprezíveis as diferenças de calor específico). No momento em que a amostra inicia uma transformação de fase, instaura-se uma diferença de temperatura entre a

amostra e a referência, devido à geração ou absorção do calor de reação. A evolução desse diferencial de temperatura numa rampa de aquecimento ou resfriamento permite detectar a temperatura onde a transformação foi iniciada.

Utilizou-se um instrumento marca Netzsch, modelo 404S, do Laboratório de Materiais Magnéticos do IFUSP. Amostra e material de referência (Ta ou Nb) são introduzidos em cadinhos de alumina, colocados em posições termicamente equivalentes no interior de um forno tubular resistivo. As temperaturas são determinadas com termopares tipo platina-ródio/platina, calibração com padrão de ouro ou ferro. O instrumento tem sistema de evacuação e injeção de atmosfera protetora, rampa de aquecimento e resfriamento microprocessada e aquisição de dados analógica ou, atualmente, digital. Todos os ensaios foram feitos antes da instalação da aquisição digital. A maior velocidade de resfriamento permitida pela inércia térmica do sistema é de 19 K min^{-1} , na faixa de temperatura de final de solidificação das amostras (700°C).

Um exemplo de determinação de temperatura de transformação em ATD pode ser tomado de um ensaio de calibração com ferro, na figura 3.7.1. Determinou-se a temperatura da transição alfa-gama do ferro puro. A figura mostra, em cada um dos quatro exemplos, que determinou-se como resultado do ensaio a temperatura onde se nota o início do evento térmico. Nota-se também que o evento térmico tem comportamento diferente no aquecimento e no resfriamento: no aquecimento define-se o início da reação a 915°C e no resfriamento a 904°C . Esta histerese é inevitável e depende da velocidade da rampa, como mostraram CHICCO; THORPE (1982) numa revisão do diagrama ferro-carbono. Entretanto, a incerteza pode ser ainda maior, devido à variações de posicionamento da amostra e da necessidade de impedir a reação metal-cadinho, conforme será descrito a seguir. Esta deve ser a principal razão para incertezas de até 10 K de certas reações dos sistemas Nd-Fe e Nd-Fe-B, conforme será mostrado no capítulo 4.

Mais de 50 ensaios foram realizados, em geral com 4 ciclos térmicos por amostra: dois aquecimentos e dois resfriamentos, um a 5 e outro a 10 K min⁻¹. Os dados do primeiro aquecimento têm validade restrita, levando-se em conta que a condição original em geral é bruta de fusão, e portanto contendo fases metaestáveis. Eventos ligados ao desaparecimento de uma fase cuja fração volumétrica tende a zero são de difícil detecção, e por isso os aquecimentos não são tão ricos em eventos quanto os resfriamentos.

3.7.1 Cuidados com os ensaios de análise térmica diferencial.

A reatividade das terras-raras exigiu cuidados especiais na ATD. Para evitar o contato do metal líquido com o cadinho de alumina, seguiu-se inicialmente o procedimento utilizado no PML-Stuttgart, revestindo-se o cadinho com uma lama de óxido de neodímio para depois introduzir a amostra. Esse revestimento é feito vertendo uma lama de acetona e óxido de Nd no cadinho e retirando a acetona por meio de secagem, girando incessantemente o cadinho até que a lama perca totalmente a fluidez. A eficiência deste procedimento é limitada, pois a remoção final da acetona somente ocorre no início do aquecimento do experimento de ATD, com freqüente quebra do filme de óxido, contato do metal líquido com o cadinho e contaminação por alumínio.

Em grande parte dos experimentos de ligas ternárias utilizou-se um procedimento diferente, sugerido pelo Prof. Sérgio Gama, da UNICAMP: o envolvimento da amostra com folha de tântalo. Este procedimento revelou-se muito eficiente para evitar contaminação por alumínio, sem incorrer em contaminação por tântalo, nas amostras aquecidas a temperaturas inferiores a 1200°C. A preocupação com contaminações leva a evitar superaquecer as amostras mais de 50°C acima da temperatura liquidus.

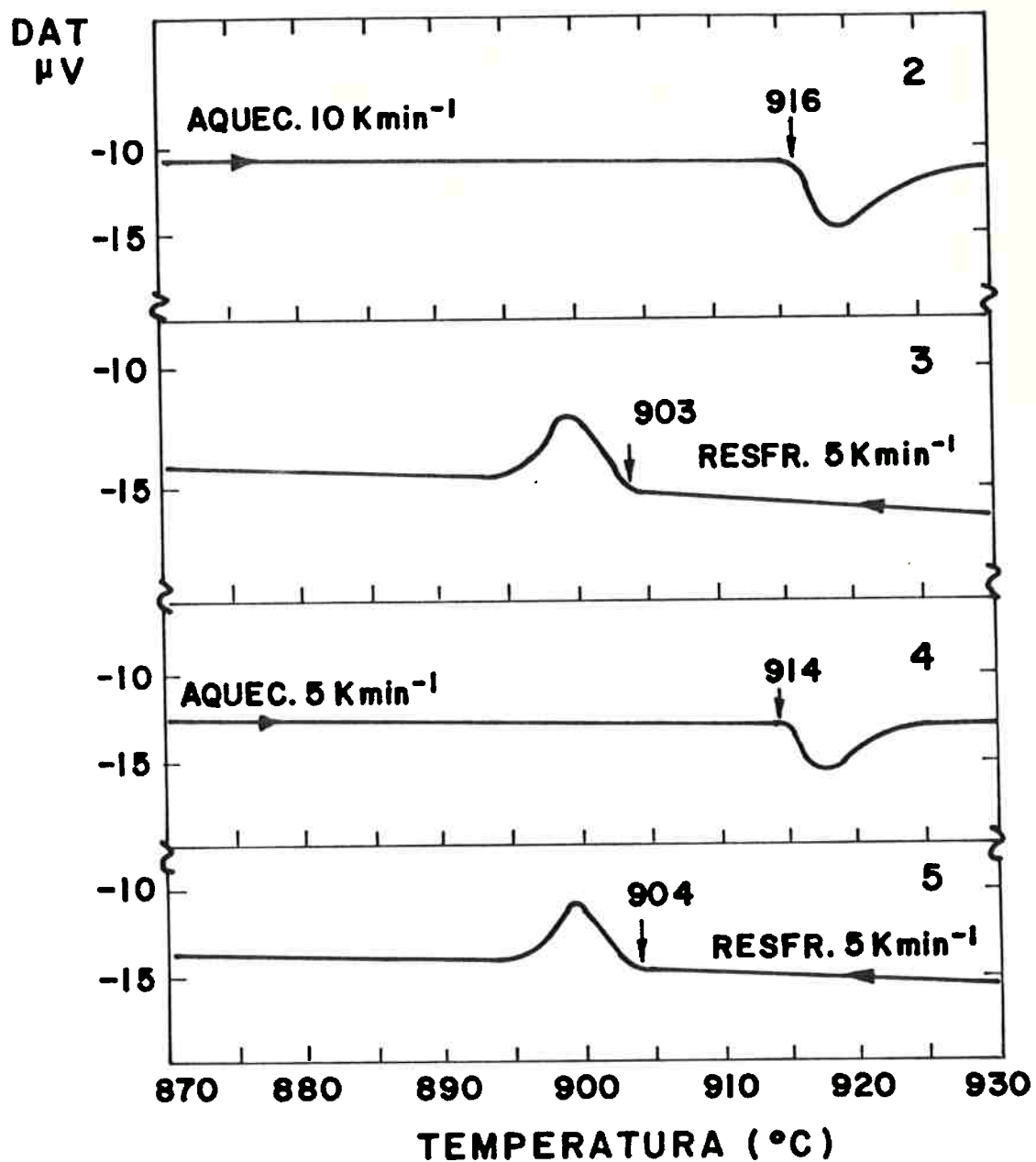


Figura 3.7.1 Quatro segmentos de análise térmica diferencial em amostra de Fe, mostrando a transformação α - γ no aquecimento e no resfriamento.

3.8 Determinação da curva de histerese de ímãs

O LMPMM-IPT recebeu, em dezembro de 1991, um histeresígrafo marca KJS com acessórios para medidas de propriedades magnéticas entre temperatura ambiente e 300°C. Este histeresígrafo é um instrumento que traça curvas de histerese magnética, ou seja, a variação da indução B com o campo magnético H , determinando algumas propriedades-índice, como a remanência B_r e o campo coercivo H_c . Este instrumento fornece dados complementares àqueles gerados pelo magnetômetro de amostra vibrante (MAV), no IFUSP. Os dois instrumentos têm em comum a aplicação de campo magnético por meio de eletroímã, mas diferem quanto ao princípio de medida da magnetização.

As duas principais diferenças são: o magnetômetro mede diretamente a magnetização, M , enquanto o histeresígrafo mede a indução magnética B , ou seja, a soma de $4\pi M$ e H ; o histeresígrafo opera em circuito fechado de H , prescindindo da correção do fator desmagnetizante necessária na medida com o magnetômetro, que opera em circuito aberto de H . A figura 3.8.1 compara os dois métodos de medida. O MAV foi já apresentado nas dissertações de MARTÍNEZ (1988) e VILLAS BOAS (1988), no IFUSP. O histeresígrafo será aqui brevemente descrito.

A figura 3.8.1 mostra que, no caso do histeresígrafo, a amostra fica em contato direto com as peças polares, estabelecendo o circuito fechado que permite desprezar qualquer campo desmagnetizante. Este fato, somado à pequena dimensão do corpo de prova (8 a 10 mm), à geometria e ao material da peça polar, pode levar o campo magnético H a valores próximos de 30 kOe.

O campo H é medido por método indutivo, através da integração da corrente induzida numa bobina-sonda, colocada ao lado da amostra. O conjunto integrador-bobina é calibrado aplicando-se um campo conhecido, medido por meio de sonda padrão tipo Hall.

A indução B também é medida por meio indutivo, através de bobina

colocada em torno do corpo-de-prova. A calibração é feita pela medida de um padrão de níquel, sob um campo de 10 kOe.

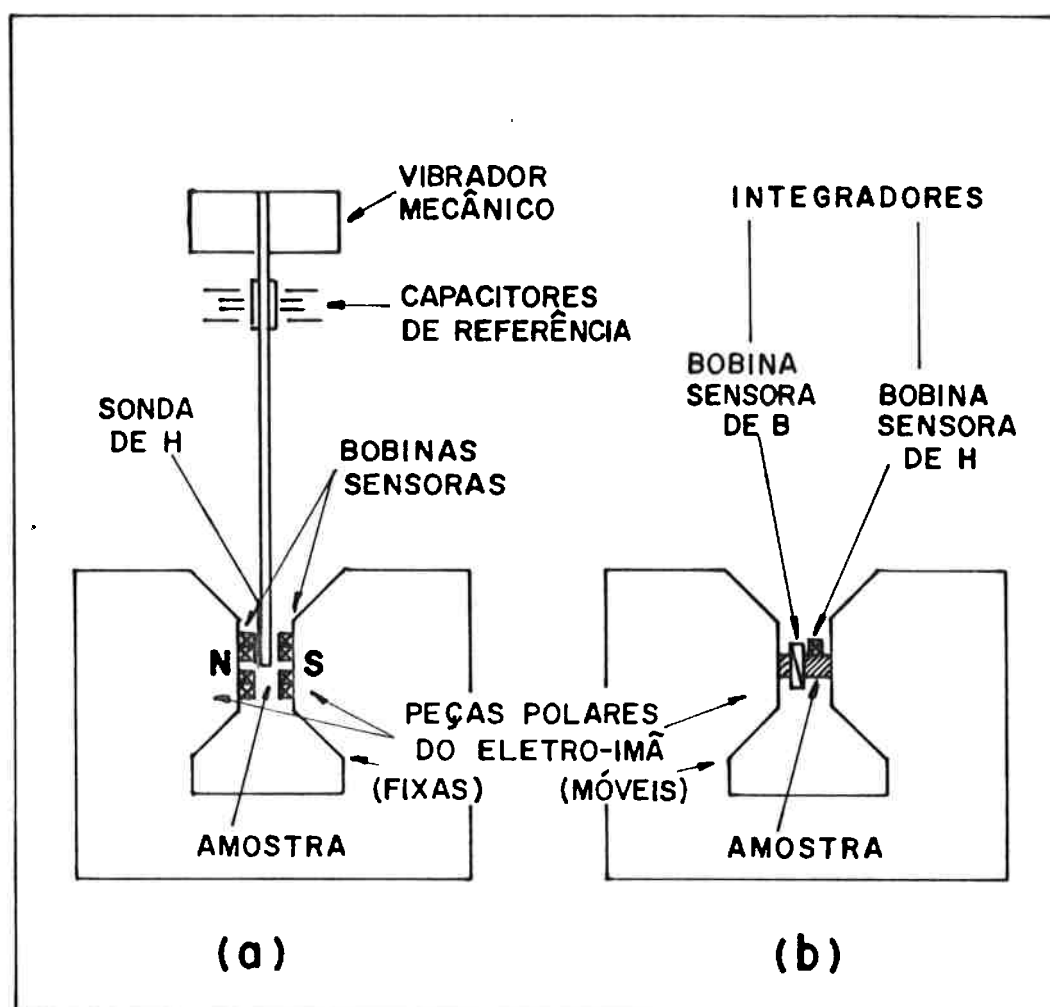


Figura 3.8.1 Comparação dos elementos principais do MAV e do histeresígrafo.

Como tanto B quanto H são medidos por meio de integradores eletrônicos, muito cuidado deve ser tomado na correção da sua deriva ("drift"). Ao final de cada ensaio o instrumento avalia a deriva total. Caso a deriva de H ou de (B-H) ultrapassasse 2% do valor máximo medido, o ensaio deve ser refeito. Ensaio à temperatura ambiente nunca ultrapassam 0,5% de deriva, mas acima de 150°C já exigem atenção. O resultado da medida é apresentado na forma de curvas B versus H ou (B-H) versus H, em unidades do sistema cgs, conforme exemplificado na seção 4.7.

4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

"...optical microscopy has not yet breathed its last, its results are more representative of the bulk properties of the metallic state. In spite of the development of ever more numerous physical methods, the main advantage of micrographic examination remains that it yields directly tangible information, which is more simply related to the macroscopic properties of metals."

(Lacombe, P. "Metallography 1963" - p. 113-114, ISI Special Report 80, 1964. apud FALLEIROS (1970) p. 25.

- 4.1 Processamento e microestrutura dos ímãs de NdFeB**
- 4.2 A fase A_1 e a coercividade de ligas NdFeB**
- 4.3 Caracterização de nova fase estável do sistema binário Nd-Fe**
- 4.4 Revisão do diagrama binário Nd-Fe**
- 4.5 Microestrutura de solidificação de ligas binárias NdFe**
- 4.6 Reexame do diagrama ternário Nd-Fe-B**
- 4.7 Reavaliação da microestrutura e propriedades magnéticas de ímãs.**

4.1 Processamento e microestrutura dos ímãs de NdFeB

Esta seção descreve o estágio alcançado pela equipe IFUSP-IPT no desenvolvimento do processo de fabricação e das técnicas de caracterização de ímãs de NdFeB, entre 1985 e 1988, antes de iniciar a investigação que deu origem a esta tese. A interpretação microestrutural era prejudicada, até aquela altura, pelas dificuldades de preparação metalográfica da região intergranular dos ímãs e pela falta de informações sobre as possíveis fases presentes.

O projeto foi iniciado em 1985, abordando o efeito da moagem no tamanho de partícula do pó e no campo coercivo de amostras compactadas. O principal resultado desta primeira etapa (LANDGRAF; MISSELL 1986) foi constatar que o valor máximo de campo coercivo atingido é muito inferior ao que se obtém em ímãs sinterizados (da ordem de 12 kOe). A figura 4.1.1 mostra que o campo coercivo aumenta com a redução do tamanho médio de partícula, até atingir um valor máximo máximo de coercividade de 2,2 kOe, por volta de 2 μm , quando a tendência se reverte.

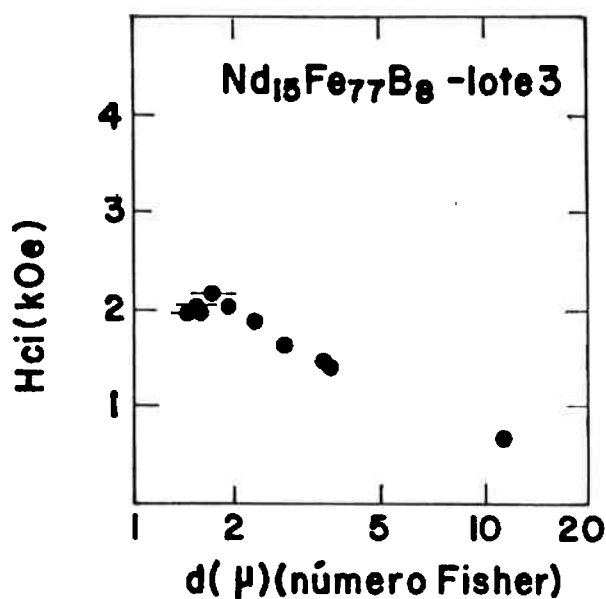


Figura 4.1.1 Campo coercivo H_{CI} versus tamanho médio de partícula (LANDGRAF; MISSELL 1986).

Este comportamento está de acordo com a literatura, que atribui o aumento da coercividade à redução do tamanho médio de partícula segundo o modelo descrito na seção 2.3, e credita a reversão observada abaixo de $2\ \mu\text{m}$ à deformação plástica ou à oxidação (GUDIMETTA et al. 1986, STADELMAIER et al. 1986, RAMESH et al. 1988).

O efeito da temperatura de sinterização foi investigado a seguir, em ímãs contendo adição de disprósio (MISSELL et al. 1987). A figura 4.1.2 confirma a literatura (SAGAWA et al. 1984a), ao mostrar que a coercividade cai para temperatura de sinterização muito alta. Esse comportamento pôde ser associado ao crescimento de grão, que passou de 10 para $20\ \mu\text{m}$ quando a temperatura de sinterização foi elevada de 1050 para 1100°C . O tamanho de grão é uma variável microestrutural de efeito determinante na coercividade, conforme discutido na seção 2.3.

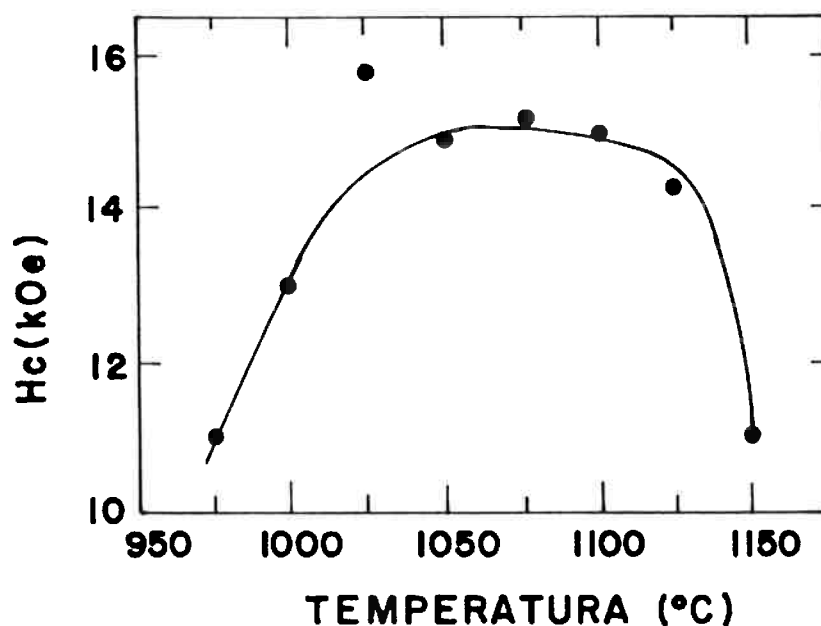


Figura 4.1.2 Variação do campo coercivo intrínseco com a temperatura de sinterização (MISSELL et al. 1987).

A oportunidade de participar no 9th International Workshop on Rare-Earth Magnets em Bad Soden, em 1987, seguida de visita ao Pulvermetallurgisches Laboratorium (PML) de Stuttgart, trouxe duas

importantes contribuições: a técnica de observação de domínios pelo método de Kerr e o interesse pelo problema da correlação microestrutura-propriedade no tratamento térmico final dos ímãs.

MARTÍNEZ (1988) já havia obtido imagens de domínios em ímãs de NdFeB, pela técnica de Bitter. Segundo este método, com a aplicação de uma solução coloidal de Fe_3O_4 sobre a superfície da amostra, observa-se o acúmulo de partículas magnéticas de óxido de ferro sobre as paredes de domínios. Esta técnica tem o inconveniente de prejudicar a resolução da observação, pois exige a utilização de uma fina placa de vidro entre a amostra e a objetiva do microscópio.

Um curto treinamento no PML de Stuttgart permitiu esclarecer os ajustes de polarização e abertura de diafragma do microscópio ótico, necessários para a observação de domínios pela técnica de Kerr. A figura 4.1.3 mostra a estrutura de domínios em liga NdFeCoB fundida.

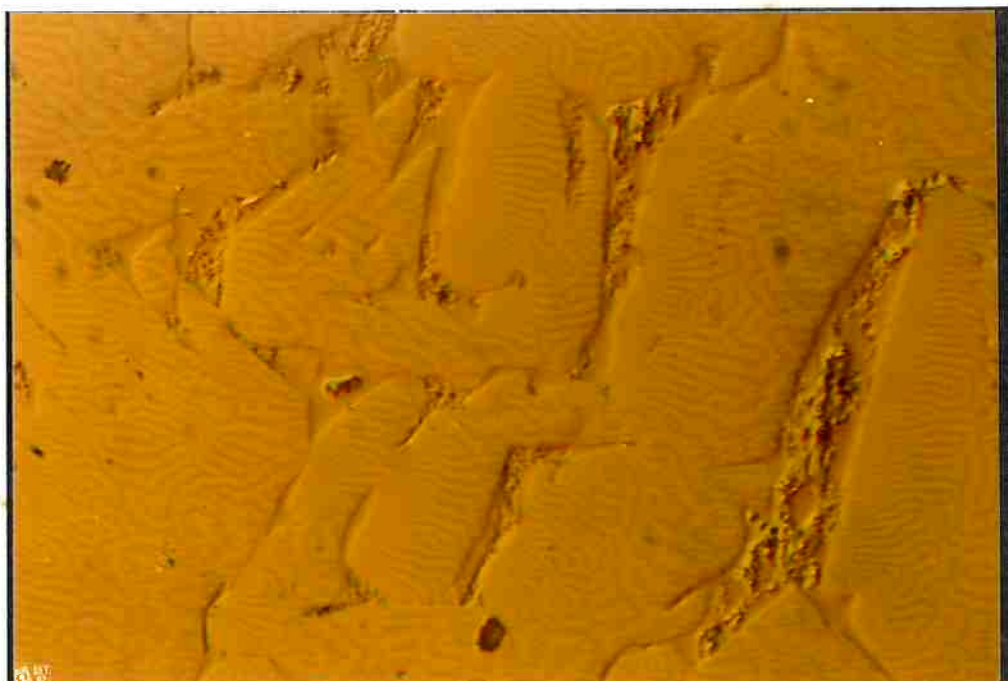


Figura 4.1.3 Observação de domínios magnéticos por microscopia Kerr, na microestrutura de liga $\text{Nd}_{15}(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_{77}\text{B}_8$, com 500X, sem ataque. Fotografia premiada no concurso Bühler-René-Graf, da ABM, em 1988.

Para avançar no sentido da otimização do processo de fabricação de ímãs de terras-raras e abordar algumas das questões microestruturais discutidas em Bad Soden, investigou-se o efeito da temperatura de tratamento térmico. Uma nova série de ímãs ternários NdFeB, identificada como Lote 18, foi submetida a tratamentos térmicos diferentes, mantendo as condições de moagem e sinterização constantes para não afetar o tamanho de grão. Os resultados foram apresentados em RODRIGUES et al. (1988), de onde a figura 4.1.4 foi retirada.

A figura mostra que a coercividade varia com o tratamento térmico, e que o máximo valor foi obtido com tratamento a 650°C. Este melhor valor, 9kOe, ainda está abaixo dos valores típicos da literatura (SAGAWA et al. 1984a), em torno de 12 kOe.

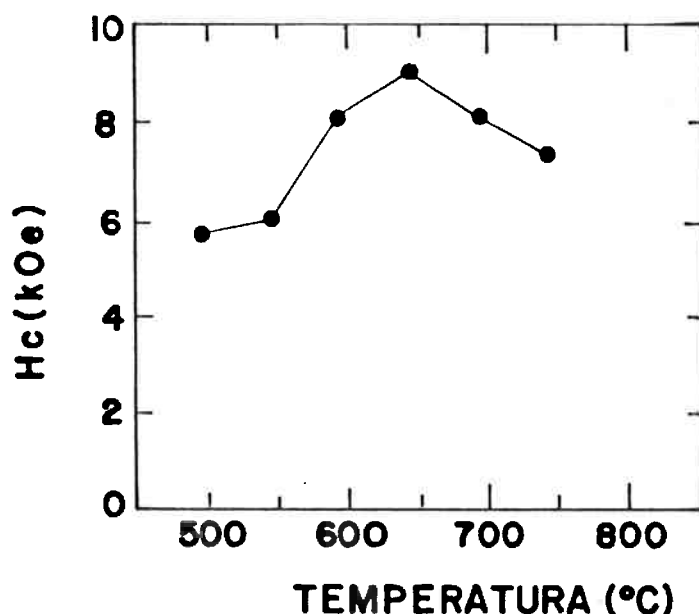


Figura 4.1.4 Campo coercivo em função da temperatura de tratamento térmico (RODRIGUES et al. 1988).

O capítulo 2 apresenta os múltiplos problemas associados com a correlação microestrutura-propriedade. Em ímãs cuja coercividade é controlada por nucleação de domínios, como é o caso dos ímãs de NdFeB

sinterizados, busca-se na superfície dos grãos da fase magnética os defeitos que provocariam essa nucleação. A figura 4.1.5 mostra a microestrutura típica de um ímã do lote 18, onde os grãos da fase principal são cercados por várias fases.

A fase rica em Nd tem tonalidade cinza azulada, os óxidos são marrons e os poros escuros. Como a fase rica em Nd é a fase de menor dureza desse sistema, facilmente removível na preparação metalográfica, torna-se difícil distinguir se certas evidências microestruturais são realmente poros ou fase removida.

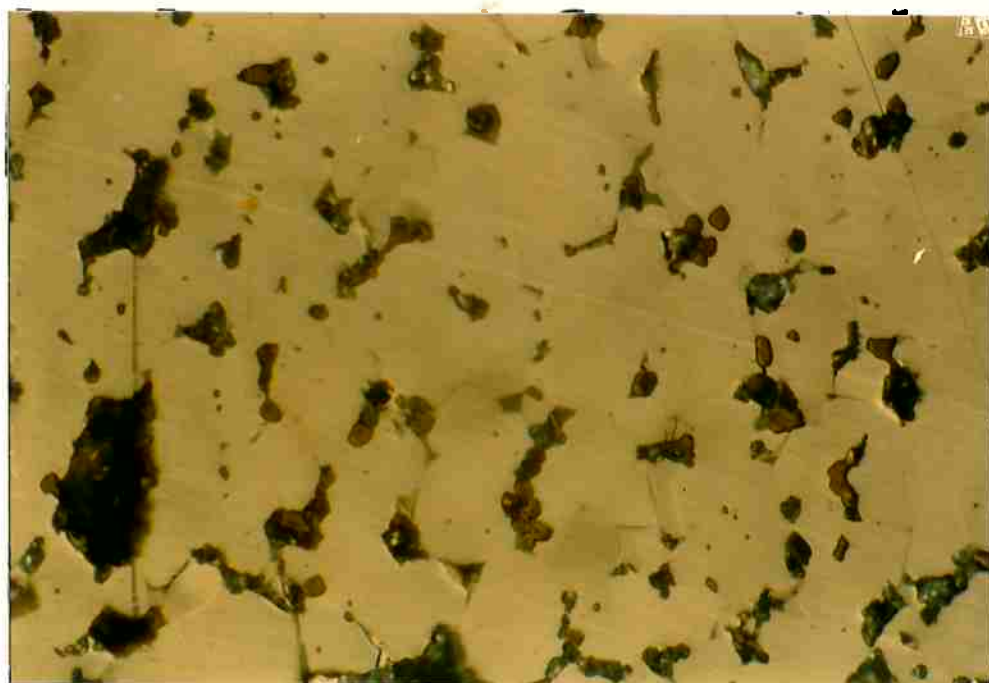


Figura 4.1.5 Microestrutura de ímã do Lote 18, sinterizado e tratado termicamente. Matriz de fase ϕ e, nas regiões intergranulares, óxidos, poros e fase rica em Nd (800x) (foto C4-14).

Experimentos anteriores já haviam mostrado a pequena fração volumétrica da fase rica em Nd dos ímãs, apesar da composição do ímã conter excesso de Nd em relação ao valor estequiométrico da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Credita-se o fato à oxidação do Nd no processamento.

Para melhor observar alterações na região rica em Nd, amostras do lote 18 no estado bruto de fusão foram incluídas nos experimentos de tratamento térmico relativos à figura 4.1.4. Nessas amostras, devido à ausência da oxidação associada à moagem e sinterização, a fração da fase rica em Nd é maior, como mostra a figura 4.1.6. Observa-se também a presença de outras fases em seu interior. Não foi possível notar diferenças, porém, entre microestruturas oriundas de diferentes tratamentos térmicos, apesar do diagrama ternário proposto por MATSUURA et al. (1985) indicar que qualquer tratamento térmico acima de 650°C deve provocar uma liquação da região intergranular.

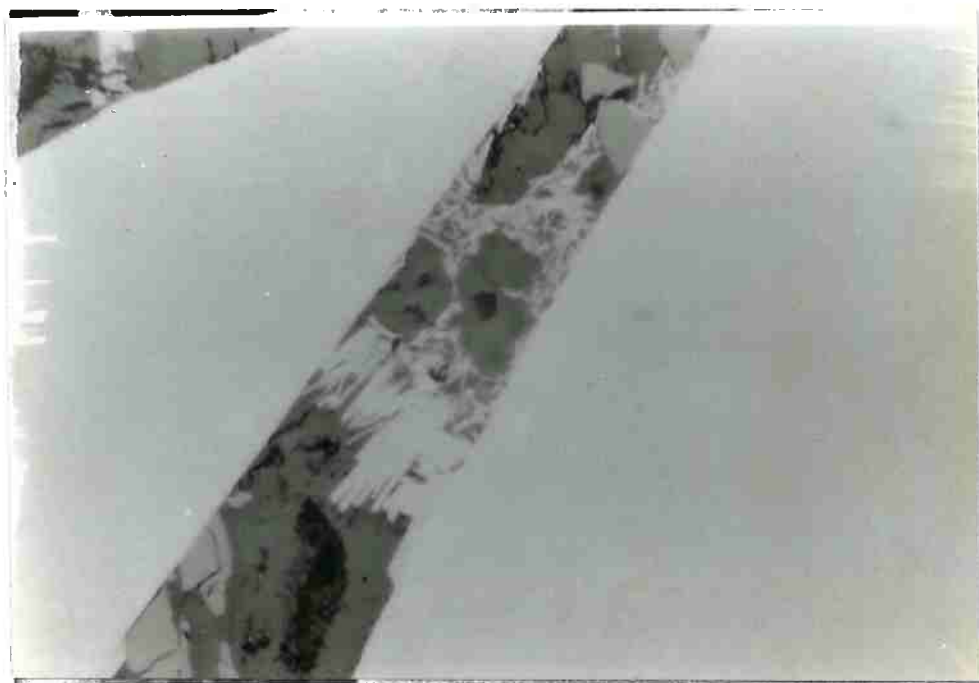


Figura 4.1.6 Microestrutura de liga fundida, do Lote 18, submetida ao ciclo térmico de sinterização e tratamento térmico. (1000x)

Não foi possível identificar as fases presentes na região intergranular, naquele momento (1988). Entretanto, a presença de outras fases na região rica em Nd já havia sido notada por FIDLER (1987) e por SCHNEIDER et al. (1987), sem uma identificação segura. Estas evidências

sugeriram que a microestrutura das ligas de NdFeB, especialmente da região rica em Nd, fosse mais complexa do que previa o diagrama de MATSUURA et al. (1985).

As próximas seções aprofundam exatamente esta discussão. Por outro lado, a otimização do processo de fabricação dos ímãs continuou a ser investigada, e um melhor controle da moagem, a introdução da orientação das partículas com campo pulsado e a compactação em prensa isostática, permitiram elevar o produto energético do ímã, de 18 MGOe no lote 18, para 33 MGOe no lote 22. Para atingir o produto energético típico de um ímã da Sumitomo, 35 MGOe, provavelmente necessita-se de processos de moagem melhor controlados, que restrinjam o teor de oxigênio a valores abaixo de 2.000 ppm, muito inferior ao teor típico aqui obtido, de 7.000 ppm.

4.2 A fase A_1 e a coercividade de ligas NdFeB

4.2.1 Introdução

A vinda do Dr. Gerhard Schneider ao Brasil, em setembro de 1988, trouxe para o âmbito do projeto de desenvolvimento de ímãs de NdFeB da equipe IFUSP-IPT um conjunto de problemas surgidos ao final de seu doutoramento na Universidade de Stuttgart. Ele e colaboradores (SCHNEIDER et al. 1987a, 1987b, 1988) haviam obtido duas evidências independentes sobre novas fases magnéticas no sistema Nd-Fe-B:

1. Amostras submetidas a ensaio de análise térmica diferencial apresentaram, na região intergranular, um constituinte bifásico (vide figura 2.4.4). contendo uma fase com ; o mesmo constituinte, apresentando domínios magnéticos, foi observado em ligas binárias Nd-Fe (SCHNEIDER et al. 1987a).
2. Amostras binárias e ternárias, ricas em Nd, resfriadas rapidamente, apresentaram campo coercivo de 5 kOe, valor anormalmente alto para ligas no estado bruto de fusão. A determinação da temperatura de Curie dessas amostras resultou num único evento termomagnético, a aproximadamente 240°C.

Os dados disponíveis sobre os diagramas binário e ternário não incluíam qualquer fase com essa temperatura de Curie, ainda que CROAT (1981) tivesse encontrado amostras com temperatura de Curie de 200°C em seus experimentos com fitas produzidas por "melt-spinning". Por essa razão, seria interessante caracterizar melhor a ocorrência dessas evidências, tanto pelo exame de uma faixa mais ampla de composições químicas, quanto pela avaliação do efeito do tratamento térmico.

Os resultados encontrados nessa investigação, que serão a seguir descritos, levaram à proposição de que ambas evidências podem ser creditadas a uma só fase, metaestável, aqui denominada de fase A_1 . Além disso, o comportamento do campo coercivo das ligas ternárias antes e depois de um

tratamento térmico a 600°C sugeriu que a dissolução da fase A_1 possa ter um papel na coercividade dos ímãs sinterizados e na microestrutura da região intergranular.

4.2.2 Comportamento de ligas a base de Nd e Fe, no estado bruto de fusão.

As composições químicas das ligas fundidas são apresentadas abaixo, adotando o estilo de apresentação mais comum na literatura sobre ímãs de terras-raras: composição em porcentagem atômica, apresentada com os teores em subscrito: $Nd_{80}Fe_{20}$, por exemplo. As ligas foram fundidas em forno a arco com soleira refrigerada. Este processo de elaboração da liga resulta em taxas de resfriamento elevadas. PASHKOV et al. (1990) estimaram sua taxa de resfriamento em 300 K/min. Estima-se a taxa de resfriamento da amostra típica de 3g, no forno do LMM-IFUSP, em mais de 1000 K/min.

Oito ligas foram fundidas: três ligas binárias NdFe, uma hipoeutética (fase Nd_2Fe_{17} primária) e duas hipereutéticas (fase Nd- α primária), baseando-se no diagrama binário Nd-Fe (SCHNEIDER et al. 1987a); três ligas ternárias NdFeB, duas hipo- (fase ϕ primária) e uma hipereutética (fase Nd- α primária), baseando-se no diagrama ternário Nd-Fe-B (MATSUURA et al. 1985); duas ligas ternárias correlatas, NdFeAl e NdFeO.

binárias	$Nd_{35}Fe_{65}$,	$Nd_{80}Fe_{20}$,	$Nd_{90}Fe_{10}$
ternárias NdFeB	$Nd_{20}Fe_{73,5}B_{6,5}$,	$Nd_{40}Fe_{53,5}B_{6,5}$,	$Nd_{80}Fe_{15}B_5$,
composições correlatas	$Nd_{80}Fe_{15}O_5$,	$Nd_{80}Fe_{15}Al_5$.	

A inclusão das ligas com oxigênio e alumínio visou avaliar se a nova fase magnética poderia ser estabilizada por esses elementos, contaminações comuns dos ímãs de NdFeB.

Foram determinados o campo coercivo, a(s) temperatura(s) de Curie e a

microestrutura de cada uma das ligas. As figuras 4.2.1 e 4.2.2 exemplificam o comportamento termomagnético de duas amostras, identificando suas respectivas temperaturas de Curie.

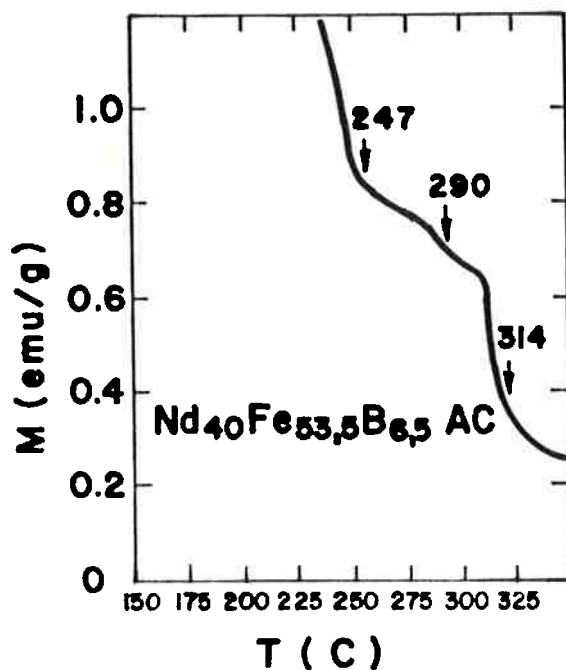


Figura 4.2.1 Curva de magnetização versus temperatura da liga $\text{Nd}_{40}\text{Fe}_{53,5}\text{B}_{6,5}$ bruta de fusão ("as cast", AC), mostrando três eventos termomagnéticos.

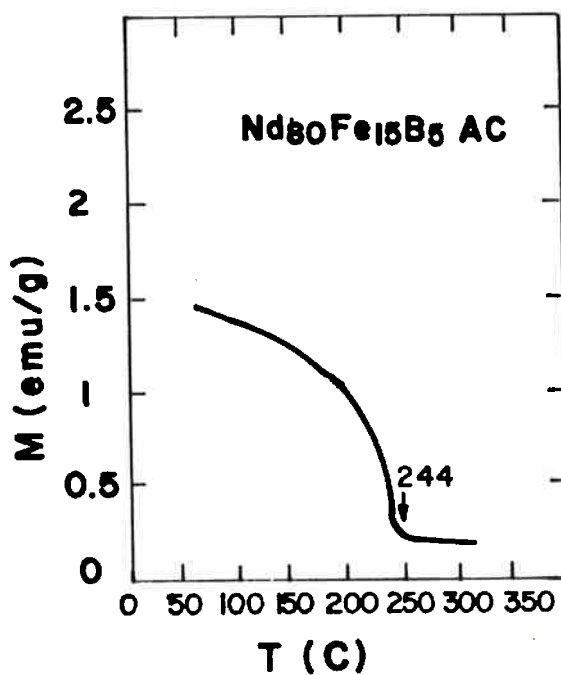


Figura 4.2.2 Curva de magnetização versus temperatura da liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ bruta de fusão, mostrando um único evento termomagnético, a 244°C .

A liga hipoeutética apresentou três eventos termomagnéticos, (um evento a $247\pm 5^{\circ}\text{C}$, um fraco evento a $290\pm 5^{\circ}\text{C}$ e um evento a 314°C , correspondente à temperatura de Curie da fase ϕ , conforme BUSCHOW et al. 1986). A liga hipereutética mostrou somente uma transição a $244\pm 4^{\circ}\text{C}$.

A tabela 4.2.1 resume os eventos termomagnéticos das oito ligas no estado bruto de fusão. Os eventos foram agrupados em função das suas temperaturas e/ou da interpretação das microestruturas encontradas: somente as duas ligas ternárias NdFeB hipoeutéticas, contendo a fase ϕ como fase primária, apresentaram os eventos a 310 e 285°C . Somente a liga binária hipoeutética apresentou o evento a 54°C , associado à temperatura de Curie da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$. O resultado mais importante foi constatar que sete das ligas apresentaram um evento a 245°C .

Tabela 4.2.1 Temperaturas de Curie T_c e campos coercivos H_c de ligas a base de Nd, no estado bruto de fusão.

liga	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	H_c
$\text{Nd}_{35}\text{Fe}_{65}$ BF	54 ± 4 242 ± 8	$< 0,1$
$\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ BF	247 ± 7	$4,9$
$\text{Nd}_{90}\text{Fe}_{10}$ BF	246 ± 5	$4,9$
$\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{73,5}\text{B}_{6,5}$ BF	235 ± 5 282 ± 5 306 ± 3	$< 0,1$
$\text{Nd}_{40}\text{Fe}_{53,5}\text{B}_{6,5}$ BF	247 ± 5 290 ± 5 314 ± 5	$< 0,1$
$\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ BF	244 ± 4	$3,9$
$\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{O}_5$ BF	249 ± 8	$4,6$
$\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Al}_5$ BF	184 ± 5	$3,2$

SCHNEIDER et al. (1988) já haviam encontrado esse constituinte nas ligas $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ e $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$. Os resultados aqui obtidos mostraram que a fase

responsável pela temperatura de Curie de 245°C ocorre mesmo para baixos teores de Nd. Das oito amostras, sete apresentaram o evento termomagnético a 245±5°C e apenas uma delas apresentou diferença apreciável na temperatura de Curie, a 184°C. As microestruturas de todas as amostras apresentam um constituinte bifásico semelhante, como se nota nas figuras 4.2.3 a 4.2.10. Esse conjunto de resultados indica que a fase responsável pela temperatura de Curie de 245°C está presente no constituinte bifásico. Esta fase magnética foi denominada fase A_1 . Somente a presença de alumínio alterou sua temperatura de Curie, sugerindo que este elemento tenha solubilidade significativa na fase.

A tabela 4.2.1 mostra também os resultados de campo coercivo das oito amostras. Todas as ligas que contém apenas A_1 como fase magnética apresentaram valores de campo coercivo superiores a 3kOe. Esses valores reproduzem aqueles anteriormente obtidos por SCHNEIDER et al. (1988) e TSOUKATOS et al. (1988). Os resultados aqui apresentados foram publicados em SCHNEIDER et al. (1989a, b, c) e valores semelhantes foram encontrados por CABRAL et al. (1989b,c).

As duas amostras ternárias NdFeB hipoeutéticas apresentaram baixo campo coercivo apesar de conterem a fase ϕ , responsável pela alta coercividade dos ímãs. A seção 2.3 já destacou a importância do tamanho de grão dessa fase na coercividade. A estrutura bruta de fusão dessas ligas contém grãos alongados dessa fase, com dimensões acima de 60 μm , que impedem a obtenção de alta coercividade. Uma das papéis da etapa de moagem, no processo de fabricação dos ímãs, é a redução do tamanho de partícula.

As figuras 4.2.6, 4.2.7 mostram a microestrutura das duas ligas ternárias hipoeutéticas, contendo grandes grãos da fase ϕ , a matriz cinza, fase Nd- α , e fração volumétrica crescente do constituinte bifásico $A_1 + \text{Nd}$. A figura 4.2.8 ($\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$) mostra a matriz cinza, o constituinte bifásico e agulhas do boreto ρ , não-magnético.

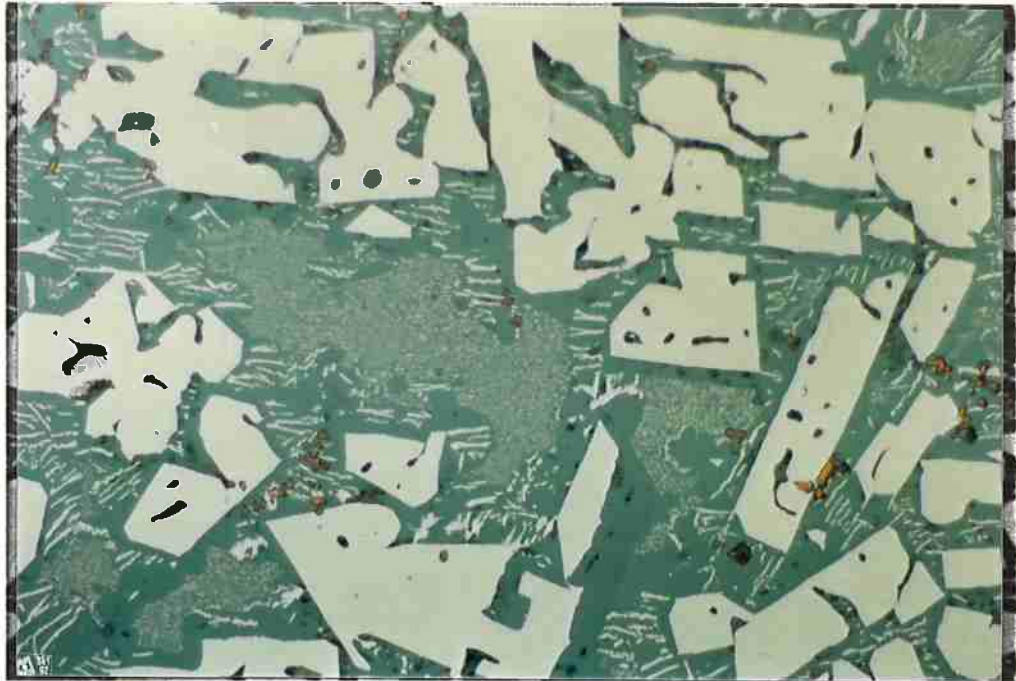


Figura 4.2.3 Microestrutura da liga $\text{Nd}_{35}\text{Fe}_{65}$ bruta de fusão, mostrando grãos da fase primária $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, a matriz de $\text{Nd-}\alpha$ e dois constituintes bifásicos. (640x) (foto 35-4).

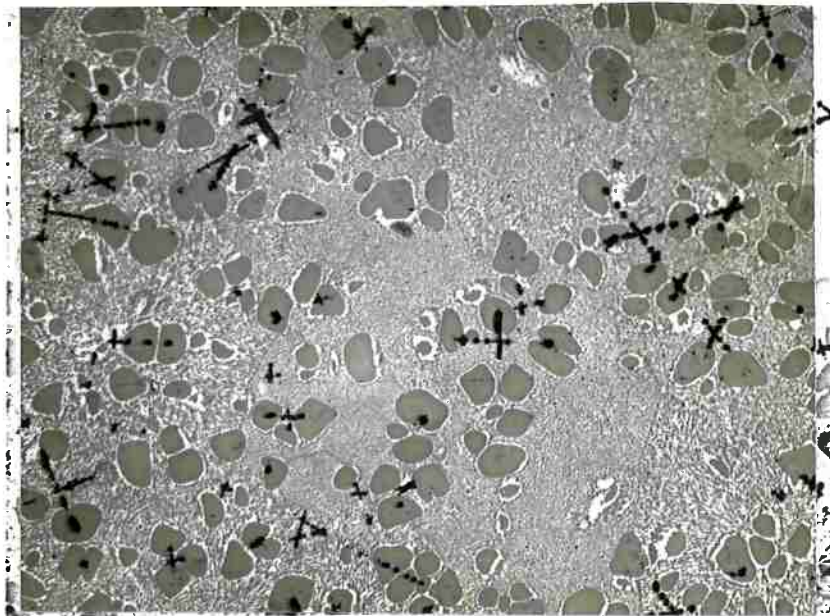


Figura 4.2.4 Microestrutura da liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ bruta de fusão, mostrando dendritas da fase $\text{Nd-}\alpha$ e o constituinte bifásico contendo a fase A_1 . A fase negra com aspecto dendrítico é Nd_2O_3 (500x) (foto X-60).

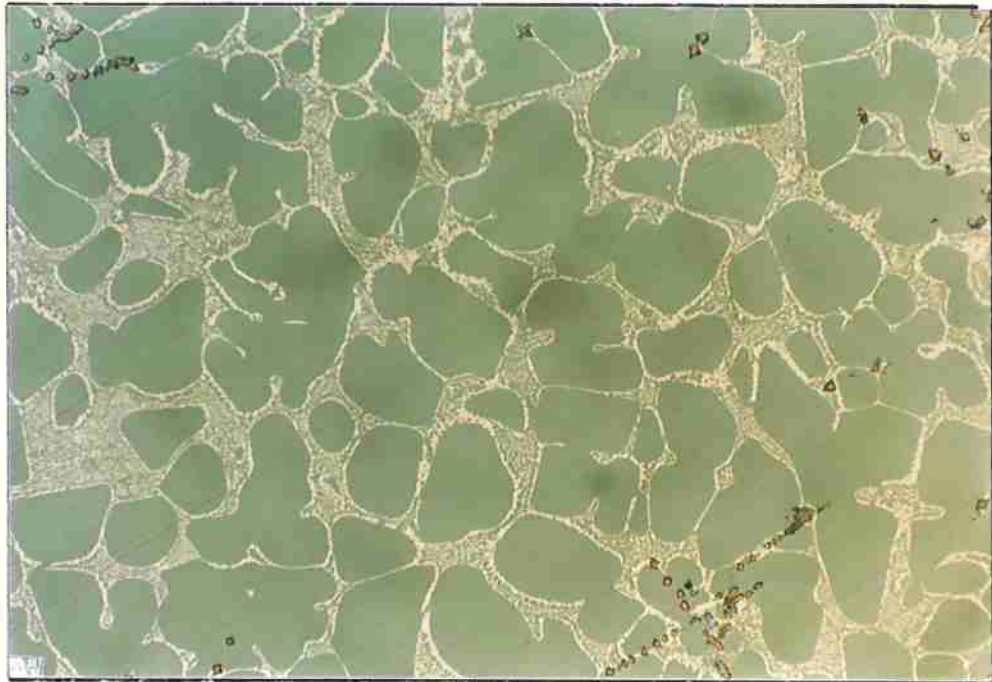


Figura 4.2.5 Microestrutura da liga Nd₉₀Fe₁₀ bruta de fusão, mostrando o aumento da fração volumétrica das dendritas de Nd- α e o constituinte bifásico contendo a fase A₁. (800x) (foto 21-4).

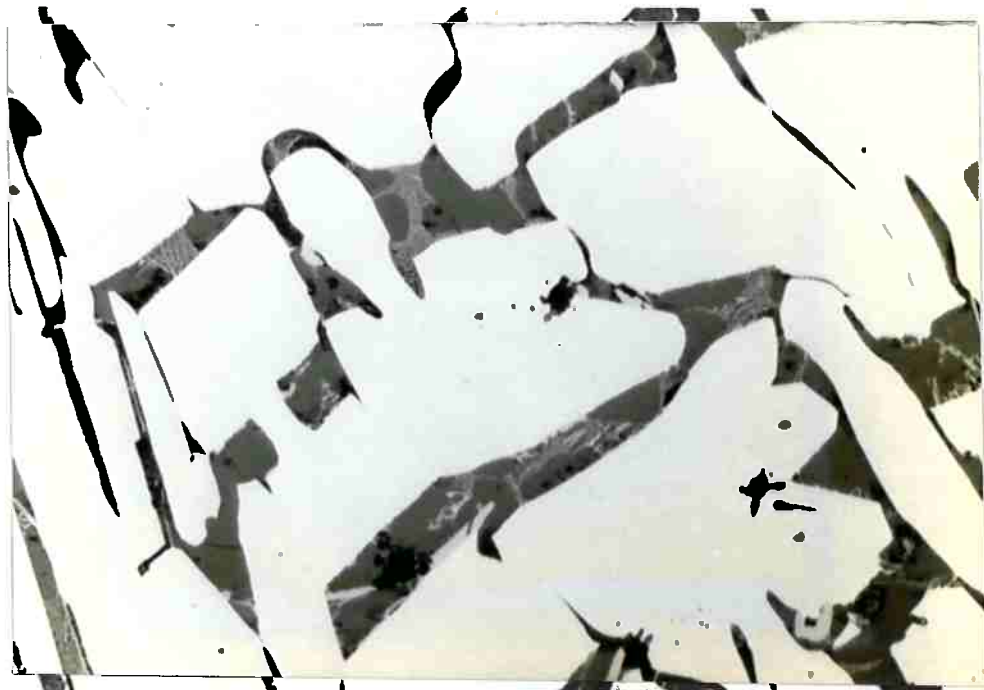


Figura 4.2.6 Microestrutura da liga Nd₂₀Fe_{73,5}B_{6,5} bruta de fusão, mostrando grãos da fase ϕ e, na região intergranular, Nd- α e o constituinte bifásico. (800x) (foto C26-33).

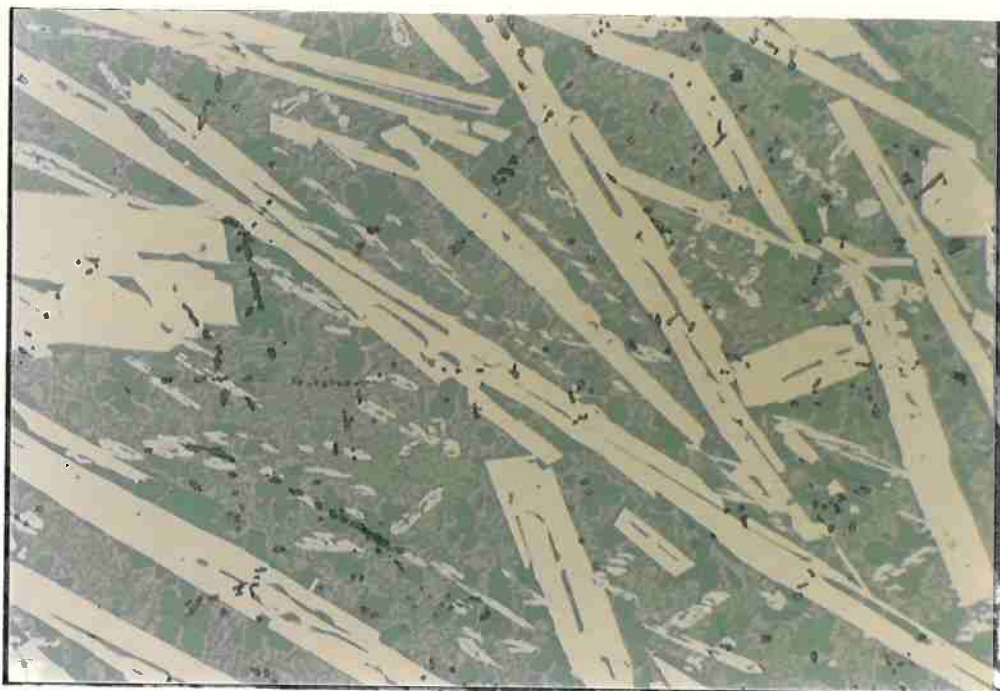


Figura 4.2.7 Microestrutura da liga $\text{Nd}_{40}\text{Fe}_{53,5}\text{B}_{6,5}$ bruta de fusão, mostrando grãos da fase ϕ e o aumento da fração volumétrica da região intergranular contendo fase η , óxidos, $\text{Nd-}\alpha$ e o constituinte bifásico. (800x) (foto C34-6).

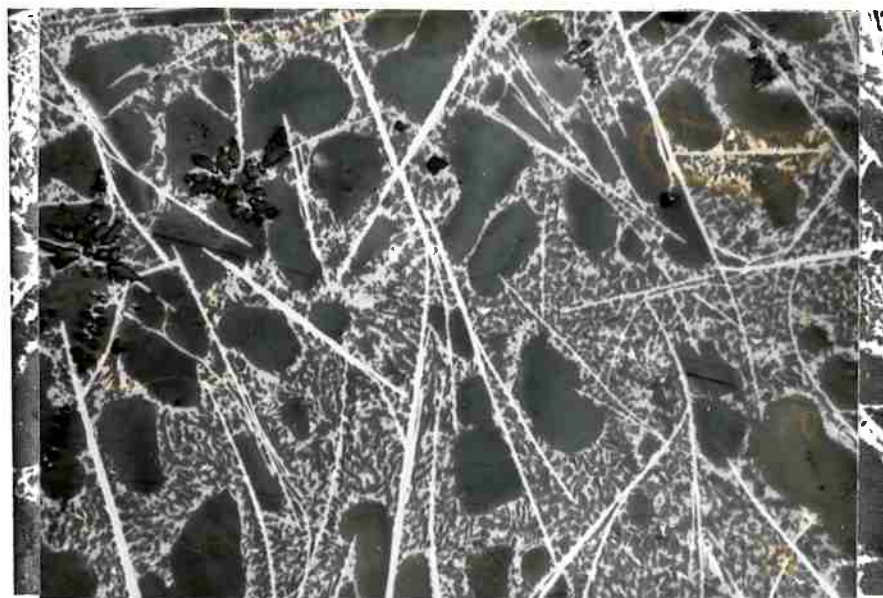


Figura 4.2.8 Microestrutura da liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ bruta de fusão, mostrando as plaquetas do boreto ρ , $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$, dendritas de $\text{Nd-}\alpha$ e o constituinte bifásico $\text{A}_1 + \text{Nd}$. (1000x) (foto X-1).

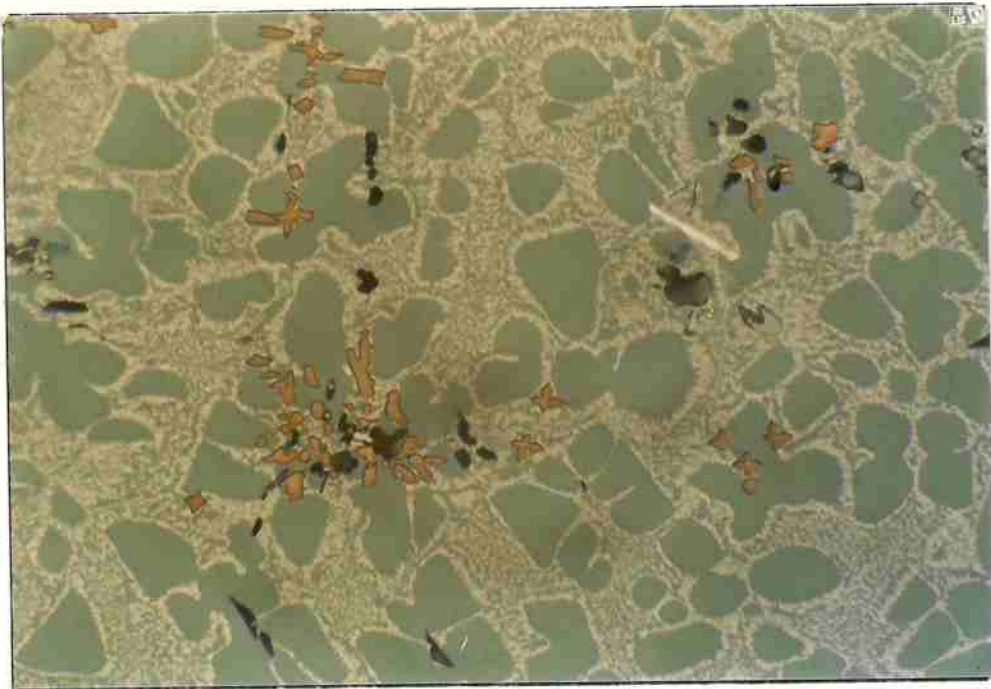


Figura 4.2.9 Microestrutura da liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{O}_5$ bruta de fusão, mostrando dendritas de Nd, o constituinte bifásico e óxidos de cor laranja. (800x) (foto C21-3).



Figura 4.2.10 Microestrutura da liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Al}_5$ bruta de fusão, mostrando dendritas de Nd e o constituinte bifásico. (800x) (foto C35-2).

4.2.3 Efeito do tratamento térmico

As amostras foram tratadas termicamente a 600°C, visando avaliar a possível estabilidade da fase A_1 nessa que é a temperatura do tratamento térmico dos ímãs. A tabela 4.2.2 mostra as alterações das temperaturas de eventos termomagnéticos e do campo coercivo das amostras.

Observa-se que o evento a 245°C desaparece, excetuando-se as ligas $Nd_{80}Fe_{20}$ e $Nd_{90}Fe_{10}$ tratadas por duas horas. Mesmo ali, o aumento do tempo de tratamento para 24h elimina o evento, na liga $Nd_{80}Fe_{20}$. Esses resultados indicam que a fase A_1 é metaestável. SCHNEIDER et al. (1988) e TSOUKATOS et al. (1988) haviam atribuído a presença dessa fase a uma possível estabilização por oxigênio. Os resultados não confirmaram a hipótese.

Tabela 4.2.2 Temperaturas de Curie e campos coercivos H_c de ligas a base de Nd, no estado tratado termicamente.

liga		T_c (°C)	H_c
$Nd_{35}Fe_{65}$	T2h	53±4	<0,1
$Nd_{80}Fe_{20}$	T2h	53±5 230±3 247±4	0,8
	T24h	53±3 230±2	0,2
$Nd_{90}Fe_{10}$	T2h	51±5 251±7	1,3
$Nd_{20}Fe_{73,5}B_{6,5}$	T2h		307±3 <0,1
$Nd_{40}Fe_{53,5}B_{6,5}$	T2h		287±6 309±4 <0,1
$Nd_{80}Fe_{15}B_5$	T2h		310±5 14,1
	T24h		283±4 309±4 13,1
$Nd_{80}Fe_{15}O_5$	T2h	52±4	0,3
$Nd_{80}Fe_{15}Al_5$	T2h	não ferromagnético	

Um novo evento termomagnético foi observado na liga binária $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$, a 230°C . O evento a 285°C continuou a ser observado em ligas ternárias NdFeB. Atribuiu-se esses dois eventos à possível existência das fases A_2 e A_3 (SCHNEIDER et al. 1989a).

As figuras 4.2.11, 4.2.12 e 4.2.13 mostram as microestruturas das ligas binárias NdFe. As ligas $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ e $\text{Nd}_{90}\text{Fe}_{10}$, as únicas que ainda exibiram o evento a 245°C , não apresentam mais o constituinte bifásico, substituído por uma fase de aspecto acicular. Sua identidade será discutida mais a frente. A fase de aspecto irregular, observada na figura 4.2.13, corresponde à fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ (vide figura 4.2.17).

As três ligas ternárias NdFeB (figuras 4.2.14 a 16) também mostram que o constituinte bifásico desapareceu, substituído por uma fase acicular. O ensaio termomagnético da liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ — que no estado bruto de fusão resultou em um único evento, a 245°C — após tratamento térmico de 2h apresenta exclusivamente o evento ligado à fase ϕ .

A figura 4.2.17 mostra a liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{O}_5$, que contém uma matriz de Nd, óxidos, e uma fase irregular que deve corresponder à fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ detectada no ensaio termomagnético.

A liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Al}_5$ tratada não apresentou qualquer evento termomagnético. A figura 4.2.18 mostra a presença de duas fases na microestrutura. POLITANO et al. (1992) e NEIVA et al. (1992) ampliaram a discussão sobre as ligas NdFeAl, mostrando que esta fase não magnética corresponde ao composto intermetálico $\text{Nd}_6\text{Fe}_{14-x}\text{Al}_x$.

Segundo o diagrama binário de SCHNEIDER et al. (1987) e de FAUDOT et al. (1989), o tratamento térmico da liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ por 24h deveria tender à estabilização da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$. Nota-se, entretanto, o desaparecimento da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ e a manutenção da fase A_2 , com $T_c = 230^\circ\text{C}$. Sua caracterização será discutida na seção 4.3.



Figura 4.2.11 Microestrutura de liga $\text{Nd}_{35}\text{Fe}_{65}$ tratada a 600°C , mostrando as fases $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ e $\text{Nd-}\alpha$. (400x) (foto C34-7)

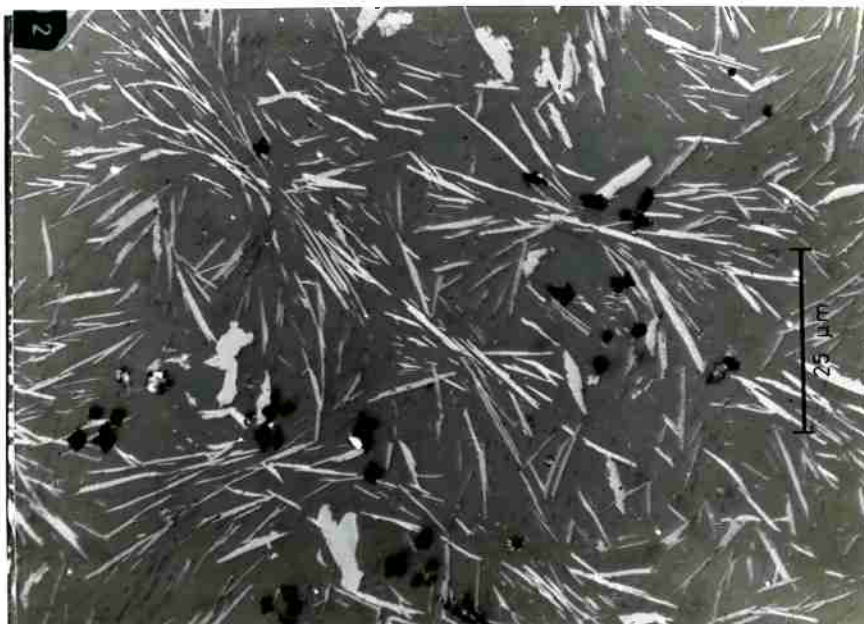


Figura 4.2.12 Microestrutura de liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ tratada a 600°C , mostrando a matriz Nd e a fase A_1 em morfologia acicular. (800x) (foto X88-7).

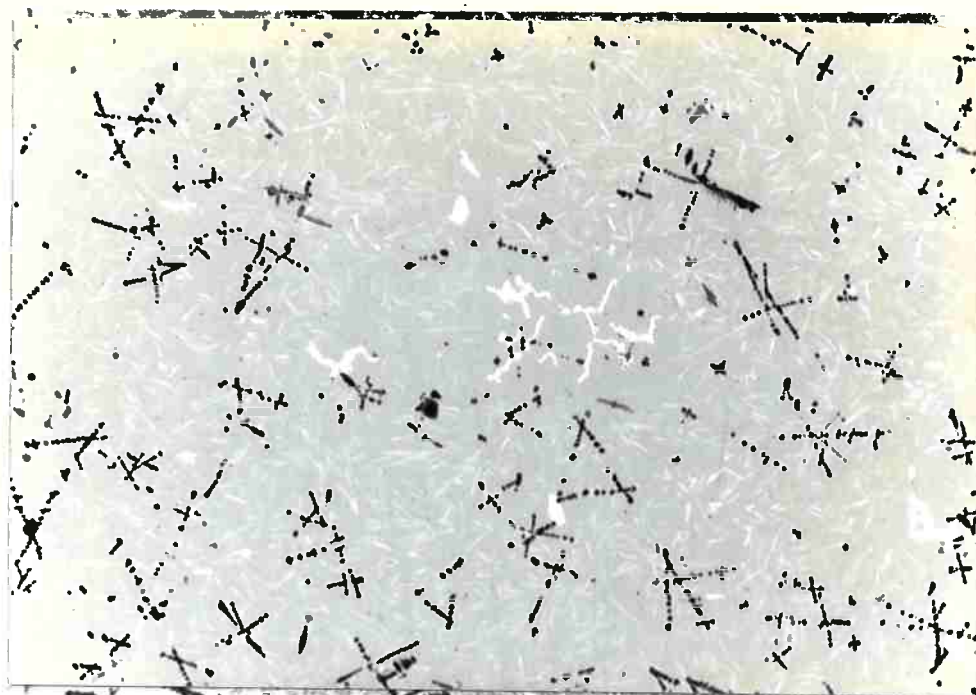


Figura 4.2.13 Microestrutura de liga Nd₉₀Fe₁₀ tratada a 600°C, mostrando a matriz Nd-α, fase A₁ acicular, óxidos e fase irregular (provavelmente Nd₂Fe₁₇) (200x) (foto C26-1).



Figura 4.2.14 Microestrutura de liga Nd₂₀Fe_{73,5}B_{6,5} tratada a 600°C, mostrando grãos da fase φ com domínios, plaquetas da fase η na região intergranular e fase acicular. (800x) (foto C27-18).



Figura 4.2.15 Microestrutura de liga $\text{Nd}_{40}\text{Fe}_{53,5}\text{B}_{6,5}$ tratada a 600°C , mostrando grãos da fase ϕ e a fase acicular crescendo em torno das plaquetas da fase η . (400x) (foto C34-5)



Figura 4.2.16 Microestrutura de liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ tratada a 600°C , mostrando agulhas da fase ϕ numa matriz de Nd. (800x) (foto X-78).

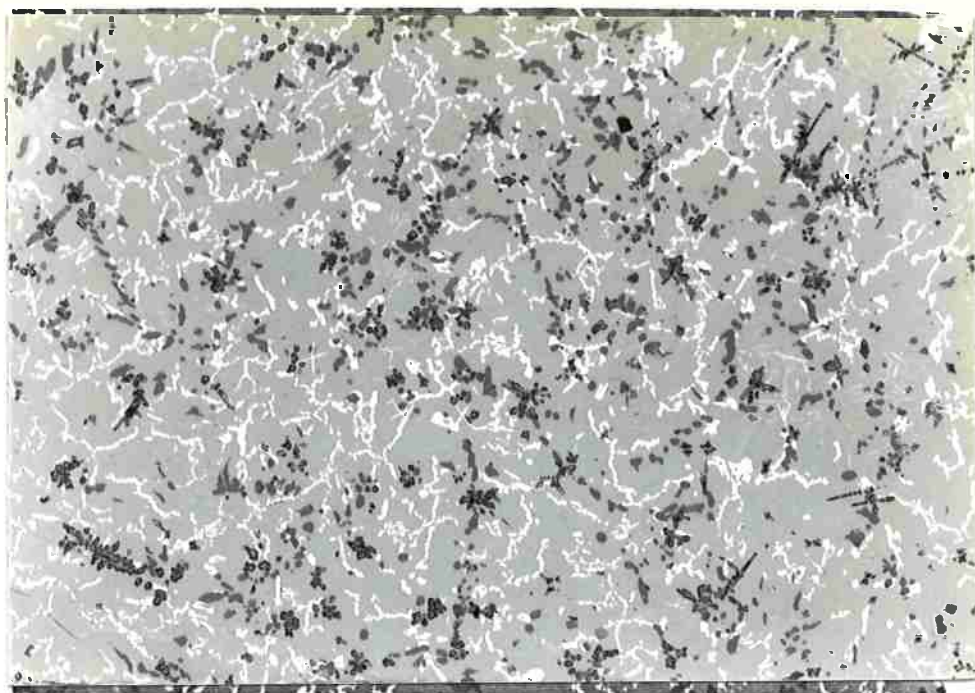


Figura 4.2.17 Microestrutura de liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{O}_5$ tratada a 600°C , mostrando óxidos, matriz de Nd e a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$. (200x) (foto C26-4).



Figura 4.2.18 Microestrutura de liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Al}_5$ tratada a 600°C , mostrando a matriz Nd e uma fase não-magnética. (800x) (foto C35-3).

A tabela 4.2.2 também mostrou o efeito do tratamento térmico sobre o campo coercivo. Das cinco ligas brutas de fusão com coercividade acima de 3 kOe, quatro delas tiveram o campo coercivo reduzido. Somente no caso da liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$, a coercividade subiu de 4 para 14 kOe, no resultado mais interessante da série. Este resultado levou à formulação de uma hipótese sobre o efeito do tratamento térmico na coercividade de ímãs.

4.2.4 A fase A_1 e a coercividade dos ímãs de NdFeB.

O efeito do tratamento térmico na coercividade da liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ trouxe conseqüências importantes para a continuidade do trabalho. No trabalho que precedeu esta investigação, SCHNEIDER et al. (1988) haviam obtido coercividade de 5 kOe na amostra fundida, mas seu tratamento térmico a 600°C levou à formação de fase com $T_c = 160^\circ\text{C}$ e coercividade nula. Já no primeiro trabalho da presente investigação, SCHNEIDER et al. (1989a) mostram (tabela 4.2.2) o aumento da coercividade e a ocorrência de transformação de fase com aumento da T_c para 310°C , que é a temperatura de Curie da fase estável $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. O aumento do tempo de tratamento para 24h manteve a temperatura de Curie da fase ϕ e a coercividade em valor elevado. As figuras 4.2.8 e 4.2.16 mostram que o eutético fino associado à fase A_1 , presente na amostra fundida, desaparece com o tratamento térmico, surgindo partículas aciculares que devem ser atribuídas à fase ϕ . Ignora-se o que possa ter ocorrido no ensaio de SCHNEIDER et al. (1988), que levou a resultados tão diversos, mas o corte isotérmico de BUSCHOW et al. (1986) indica a estabilidade da fase ϕ nessa composição.

Esse comportamento da liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ tem semelhanças com aquele observado em ímãs sinterizados, onde a coercividade aumenta de 6 para 12 kOe, com o tratamento térmico final (SAGAWA et al. 1984a), como mostram as figuras 4.2.19a e b.

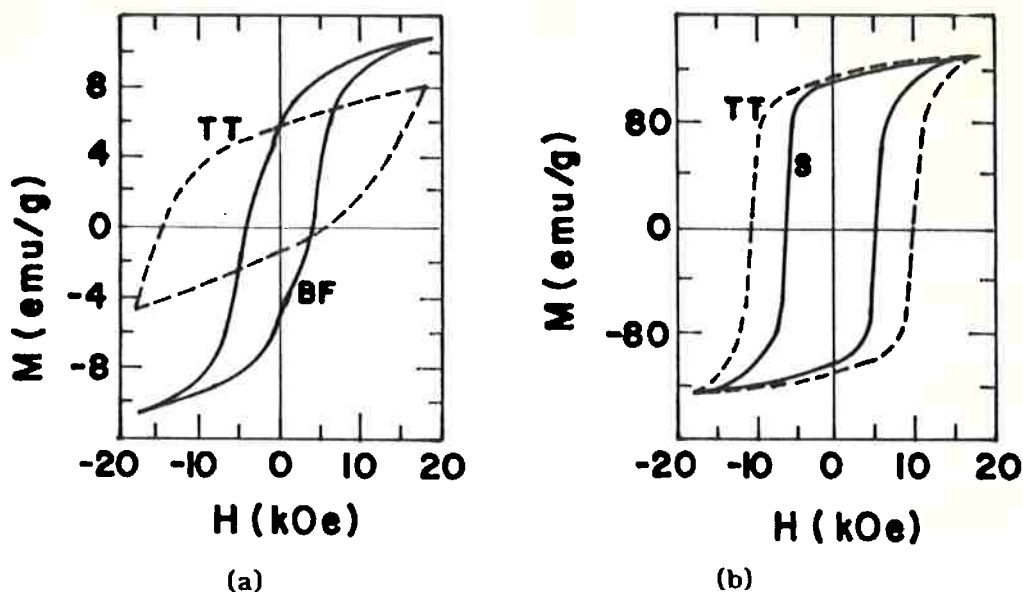


Figura 4.2.19. (a) Curvas de histerése da liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ nas condições bruta de fusão (BF) e tratada (TT). (b) Curvas de histerése de ímãs $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{73,5}\text{B}_{6,5}$ sinterizados, nas condições sinterizado (S) e tratado (TT).

A figura mostra, em ambos os casos, o aumento da coercividade com o tratamento térmico. Os resultados microestruturais e de análise termomagnética da liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ bruta de fusão e tratada mostram que esse aumento de coercividade está associado à dissolução da fase A_1 e precipitação da fase ϕ . O aumento da coercividade dos ímãs de NdFeB por efeito do tratamento térmico é ainda um tema de debates, como foi mostrado na seção 2.3.

A partir da semelhança de comportamento das curvas de histerése da liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ e do ímã $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{73,5}\text{B}_{6,5}$, formulou-se uma hipótese que associa a fase A_1 com a baixa coercividade de ímãs sinterizados e não tratados (SCHNEIDER et al. 1989a,b,c):

1. Antes do tratamento térmico, os ímãs sinterizados devem conter, assim como a liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$, o eutético contendo a fase A_1 .
2. Esse eutético deve ser formado durante a solidificação da fase líquida

presente na sinterização.

3. A coercividade dos ímãs sinterizados deve ser afetada pela inversão da magnetização da fase A_1 , quando o campo magnético H atinge -5 kOe. O campo que atua sobre um grão de fase ϕ nas proximidades da fase A_1 é a soma do campo aplicado com o campo associado à magnetização da fase A_1 (vide seção 2.3, figura 2.3.2).

4. O tratamento térmico aumenta a coercividade dos ímãs devido à dissolução da fase A_1 durante o tratamento térmico, assim como na liga $Nd_{80}Fe_{15}B_5$.

Mostrou-se que a fase A_1 ocorre na região intergranular das ligas NdFeB, junto da fase Nd- α , conforme figuras 4.2.6 a 8. A fração volumétrica da região intergranular dos ímãs está em torno de 5 % (SCHNEIDER et al. 1988), sendo por isso difícil confirmar por microscopia ótica a presença do constituinte que contém A_1 . Só é possível observar que existem fases distintas das 4 fases de equilíbrio (ϕ , η , Nd e Nd_2O_3), como indica a seção 4.1. Estas fases distintas não são acessíveis à microsonda, pois têm dimensões inferiores a $1 \mu m$. Artigos que citam a utilização de microscopia de transmissão oferecem informações sobre fases presentes na região intergranular, encontrando entretanto uma grande variedade de fases (vide seção 2.1).

Assim, das três condições acima citadas que poderiam ser confirmadas por caracterização microestrutural, a primeira e a quarta são prejudicadas pela dificuldade encontrada na identificação da fase A_1 na microestrutura de um ímã sinterizado.

A segunda condição, que se refere à formação da fase A_1 na solidificação do ímã — e portanto das ligas NdFeB — dá origem à maior parte dos resultados experimentais das próximas seções deste trabalho. Esta seção é completada com os resultados da caracterização da fase A_1 .

4.2.5 Caracterização da fase A_1 .

4.2.5.1 Temperatura de Curie

A fase A_1 tem sido caracterizada pela sua temperatura de Curie e por sua morfologia, até este ponto da seção 4.2. Descreve-se a seguir os demais resultados de sua caracterização, que levam à proposição de que a fase A_1 seja um composto intermetálico binário metaestável NdFe, com teor de Nd em torno de 33at%, estrutura cristalina ainda indeterminada, cujo protótipo seria a fase μ do sistema NdFeAl.

O valor da temperatura de Curie da fase A_1 em ligas NdFe e NdFeB fundidas em forno a arco foi confirmada como sendo 245°C, por CABRAL et al. (1989a), LIAO et al. (1990), SANCHES LI. et al. (1990a), SINGLETON et al. (1990) e STADELMAIER (1991), corrigindo valores anteriores encontrados por SCHNEIDER et al. (1988) e TSOUKATOS et al. (1988).

O destaque dado à sua temperatura de Curie advém das conclusões que podem ser obtidas a partir dessa informação. Como essa mesma evidência termomagnética foi encontrada em amostras brutas de fusão de ligas ternárias NdFeB e binárias NdFe, (vide Tabela 4.2.1) concluiu-se que a fase A_1 deva ser uma fase do sistema binário Nd-Fe, estequiométrica ou com pequeno intervalo de solubilidade: como a temperatura de Curie é muito sensível a variações de composição química, qualquer alteração apreciável na composição da fase A_1 necessariamente conduziria a alterações na temperatura de Curie. Este resultado é compatível com a tendência, observada em todos os sistemas binários terras-raras-metais-de -transição (TR-MT), para formação de compostos estequiométricos com estreito intervalo de solubilidade (MASSALSKI, 1986). Deve-se notar que a adição de terceiros elementos tende a manter a estequiometria TR-MT: a adição de outra terra-rara substituiria Nd, enquanto a adição de um metal de transição substituiria Fe. Esta pode ser a

explicação para o rebaixamento da temperatura de Curie da liga contendo Al, apesar da morfologia do eutético ter-se mantido semelhante às demais. POLITANO et al. (1992) investigaram em maior detalhe o efeito da adição de alumínio, confirmando esta hipótese.

Temperatura de Curie de 245°C também foi observada em ligas NdFe processadas em duas outras condições metalúrgicas: nas ligas $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ tratadas por tempo curto a 600°C e em ligas NdFe submetidas a ensaios de análise térmica diferencial, com taxa de resfriamento de 15 K/min. Propõe-se a seguir que a fase responsável por esses eventos termomagnéticos seja a mesma fase A_1 .

4.2.5.2 Microestruturas da fase A_1 .

O exame microestrutural das amostras brutas de fusão contendo o evento termomagnético a 245°C mostra sempre um constituinte bifásico, em morfologias que podem ser atribuídas ao final da solidificação. A figura 4.2.4, referente a liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$, por exemplo, pode ser interpretada como contendo dendritas proeutéticas de Nd- α e um constituinte bifásico ao qual pode ser atribuído um caráter eutético. O diagrama de equilíbrio Nd-Fe prevê a existência de um eutético Nd- α + $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ para 25 at% Fe (SCHNEIDER et al. 1987), confirmando a expectativa de Nd pro-eutético. Como não foi encontrado o evento térmico correspondente à temperatura de Curie da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ naquela amostra, o constituinte bifásico deve conter uma nova fase. A matriz do eutético apresenta completa continuidade e semelhança com as dendritas de Nd, e portanto deve-se atribuir à fase de tonalidade mais clara o comportamento magnético da amostra.

A observação microestrutural do eutético fino, por microscopia ótica em seção polida, pôde ser complementada por uma visão tridimensional obtida através de ataque químico seletivo da amostra $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$, recobrimento com

filme de ouro e observação por microscópio de varredura conforme figura 4.2.20. É razoável admitir que o ataque seletivo tenha removido a fase rica em Nd, mais reativa, restando as plaquetas do boreto ρ e uma estrutura fibrosa que deve ser associada a fase magnética do eutético.

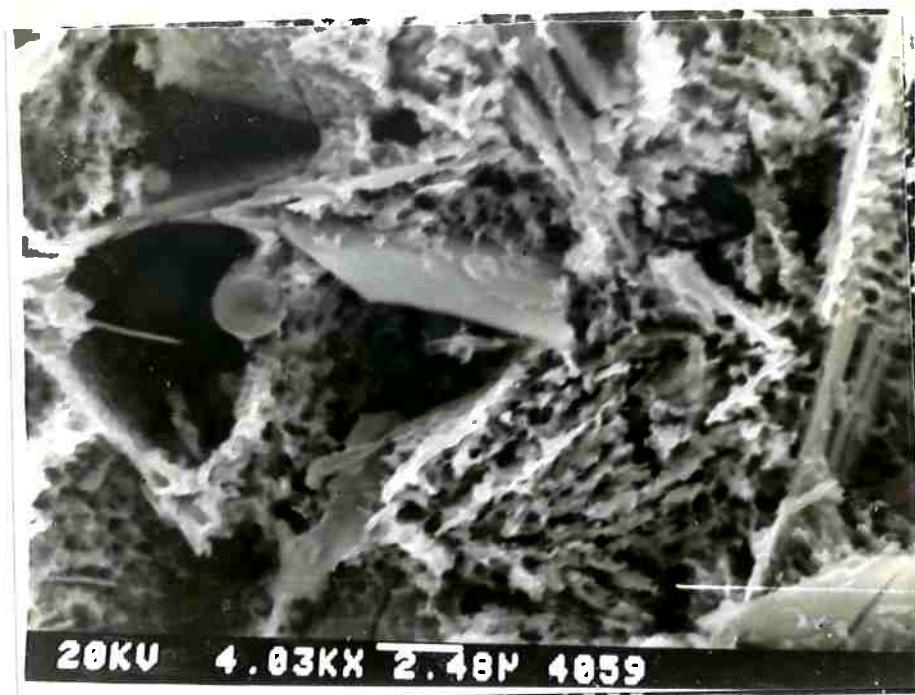


Figura 4.2.20 Aspecto tridimensional obtido por ataque seletivo da amostra $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ bruta de fusão, mostrando plaquetas do boreto ρ e fibras da fase A_1 .

Vale notar que o tratamento térmico por 2h, das ligas binárias $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ e $\text{Nd}_{90}\text{Fe}_{10}$, provocou mudanças microestruturais importantes, apesar de continuar apresentando um evento termomagnético a 245°C (figuras 4.2.12 e 13). Nota-se a presença de plaquetas onde se pode observar domínios magnéticos nas plaquetas mais largas. Seu hábito tridimensional de plaqueta pode ser constatado com ataque químico seletivo, na figura 4.2.21.

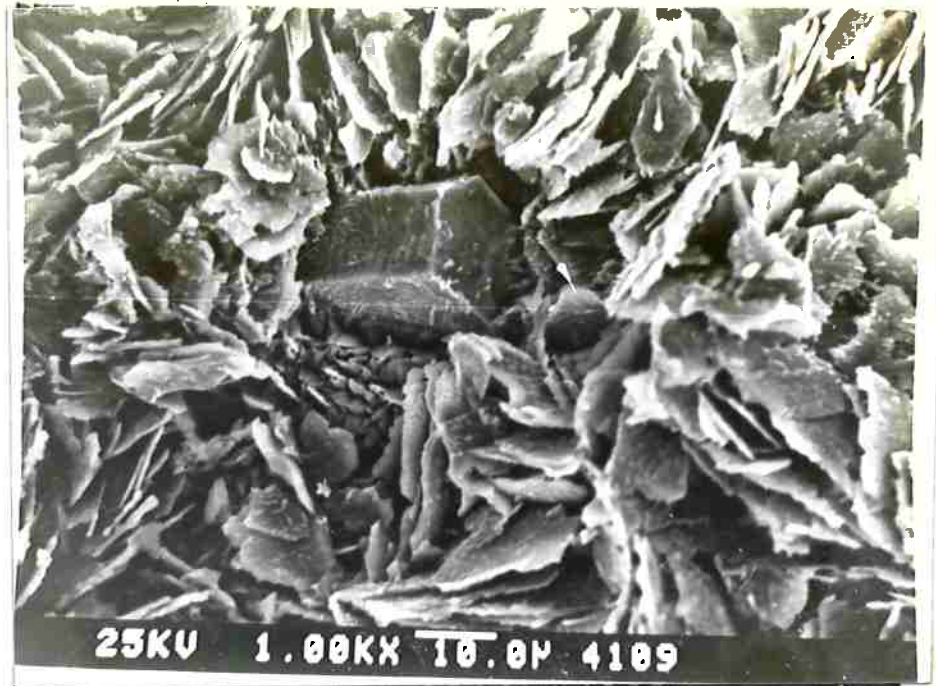


Figura 4.2.21 Observação por MEV de amostra $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ tratada por 2h a 600°C , e submetida a ataque seletivo. Notam-se plaquetas atribuídas à fase A_1 e um cristal hexagonal da fase A_2 , que será discutida na seção 4.3.

A observação de domínios por microscopia Kerr está normalmente associada a fases com alta anisotropia magnetocristalina, ou seja, fases capazes de garantir alta coercividade. Atribuindo-se às plaquetas o evento termomagnético predominante nesta amostra, correspondente a $T_c = 245^{\circ}\text{C}$, pode-se supor que as plaquetas sejam uma outra morfologia da fase A_1 , e que a perda da coercividade tenha sido causada pelo seu crescimento durante o tratamento térmico.

Hipótese semelhante foi formulada por CABRAL et al. (1990b), que investigou tempos mais curtos de tratamento térmico. Identifica tanto a fase do eutético quanto a fase do tratamento térmico como fase P_1 e mostra ainda que a morfologia transforma-se rapidamente mas a coercividade cai gradualmente, com o tempo de tratamento térmico.

O exame das microestruturas obtidas em ensaios de análise térmica

diferencial será detalhado na seção 4.5, mas esta é a ocasião para caracterizar a fase A_1 em suas diversas ocorrências. Comentou-se acima que ligas binárias NdFe solidificadas a 15 K/min também apresentavam evento termomagnético a 245°C. Nessas amostras ocorre um eutético lamelar, polarizável, onde domínios magnéticos também podem ser observados nas lamelas mais largas, como se pode notar na figura 4.2.22.



Figura 4.2.22 Micrografia da liga $Nd_{80}Fe_{20}$ solidificada a 15 K/min em ensaio de ATD, mostrando eutético lamelar contendo domínios magnéticos.

Domínios magnéticos já haviam sido observados por SCHNEIDER et al. (1986, 1987b, 1988) em fase de eutético metaestável de amostras binárias NdFe e ternárias NdFeB resfriadas em experimentos de ATD. No primeiro artigo a morfologia do eutético foi denominada "feathery".

Como é pouco provável que o sistema Nd-Fe tenha tantas fases metaestáveis com idêntica temperatura de Curie, supõe-se a existência de três circunstâncias onde a fase A_1 possa ocorrer, com morfologias diferentes. Para utilizar uma nomenclatura e manter coerência com trabalhos

já publicados, adota-se aqui o pressuposto de que se trate de uma só fase A_1 , com três morfologias:

1. A_1 fibrosa, associada ao eutético fibroso, em amostras binárias NdFe e ternárias NdFeB e NdFeO, resfriadas rapidamente, figuras 4.2.3 a 4.2.10.
2. A_1 plaqueta, associada a fase presente no tratamento térmico de amostras binárias NdFe, figuras 4.2.12 e 13.
3. A_1 lamelar, polarizável, associada ao eutético lamelar tipo "feathery", em amostras binárias NdFe e ternárias NdFeB submetidas a ensaio de ATD, figura 4.2.22.

Durante certo período, foi feita a suposição de que as morfologias plaqueta e lamelar correspondessem a uma outra fase, identificada como A_1' (LANDGRAF et al. 1991a, b, NEIVA et al. 1992a). Essa hipótese originou-se na investigação das ligas PrFe, associada à presença de duas temperaturas de Curie diferentes em certas ligas (NEIVA et al. 1991). Essa hipótese foi abandonada em vista dos argumentos em favor da identidade única das três fases, que serão discutidos mais a frente.

4.2.5.3 Composição química da fase A_1 .

As tentativas de obter uma análise química quantitativa da fase A_1 do eutético fibroso foram infrutíferas. Suas dimensões são muito pequenas para uma análise por energia dispersiva (MEV-AED). Mesmo as morfologia plaqueta e lamelar têm dimensões da ordem de 1 μm , prejudicando a determinação. Ainda assim, os resultados obtidos nessas duas últimas estão sistematicamente em torno de 33 at%Nd, conforme serão mostradas na seção 4.6.

SCHNEIDER et al. (1987a) também estimou o teor de Nd da fase lamelar, analisado por AED, como menor que 33 at%. Naquele artigo sua existência foi atribuída a contaminação por oxigênio.

Diversos autores aventaram a hipótese de que esta fase fosse estabilizada por oxigênio (SCHNEIDER et al. 1988, TSOUKATOS et al. 1988, HADJIPANAYS et al., 1989), pois todas amostras têm alguma contaminação com este elemento. A amostra $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{O}_5$ tratada termicamente por duas horas já apresentou presença da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, indicando que a fase A_1 não é estabilizada por oxigênio. KNOCH et al (1989) conseguiram observar a fase por M.E.T., em liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$, e a análise química por espectrometria de perda de energia do elétron (EELS) confirmou a ausência de oxigênio.

Esse trabalho de KNOCH et al. (1989), que utilizou o centro de microscopia eletrônica da Universidade Técnica de Viena, apresentou uma estimativa para a composição química da fase, como sendo $\text{Nd}_{48}\text{Fe}_{52}$. Um valor muito semelhante foi apresentado por NOZIÈRES (1990), analisando a mesma fase por M.E.T. da U. de Birmingham, em sua tese de doutoramento.

SCHNEIDER et al (1987) obtiveram uma fase com domínios numa amostra $\text{Nd}_{55}\text{Fe}_{40}\text{O}_5$, encontrando 12,5at%Nd. STADELMAIER (1991) passou a atribuir esta composição à fase A_1 . SCHNEIDER et al (1988), quando identificou a existência de alta coercividade em liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$, afirmou que a fase magnética teria estequiometria NdFe_4O_x . TSOUKATOS et al. (1988), que também encontrou alta coercividade em liga $\text{Nd}_{73}\text{Fe}_{27}$, inicialmente propôs ser NdFe_2 , para depois, junto com HADJIPANAYS et al. (1989) passar a admitir NdFe_4O_x . Mais recentemente, YANG et al. (1991) atribuíram à fase a estequiometria NdFe_7 .

GRIEB et al. (1990) investigaram o sistema Nd-Fe-Al e encontraram duas fases estáveis de composição química próxima ao valor de 33%Nd acima citado: a fase δ , com 30 a 32 at%Nd e mais de 5 % Al, e a fase μ , com 34 a 36 at%Nd e Al entre 2 e 4%. A fase μ é magnética, tem T_c entre 250 e 230°C e apresenta-se em morfologia lamelar, em ensaios de ATD (GRIEB, 1990b). Este conjunto de similaridades sugere que a fase μ possa ser o protótipo estável da fase A_1 , pelo menos nas morfologias lamelar e plaqueta.

Estes dados não permitem ainda uma conclusão sobre a composição química da fase A_1 .

4.2.5.4 Estrutura cristalina da fase A_1 .

A difração de raios-x da liga $Nd_{80}Fe_{20}$ no estado bruto de fusão identifica apenas picos da fase Nd- α , hexagonal. Dezenas de difratogramas de amostras polidas, moídas, limadas, atacadas e/ou extraídas não revelaram nada além de picos de Nd- α ou de uma fase cúbica, com $a=0,54$ nm. Ataques com diferentes ácidos resultaram no mesmo espectro da fase cúbica, mas mesmo uma amostra de Nd puro resultou num espectro semelhante. Esta fase cúbica é provavelmente um artefato do ataque químico, semelhante à fase PrO_2 (ficha JCPDS 24-1006).

Algumas tentativas de isolar a fase A_1 por extração com réplica, no IPEN, foram infrutíferas. A rugosidade da superfície atacada, devido à própria morfologia do eutético, não permitiu a retirada de um filme manipulável.

Esta dificuldade em obter picos de difração de raio-x da fase A_1 levou NOZIERES (1990) a realizar difração de neutrons em amostra contendo fase A_1 fibrosa, encontrando picos de Nd e dois picos de radiação difusa, que seriam indicação da presença de duas fases amorfas, uma rica em Fe e outra em Nd.

A cristalinidade da fase A_1 pôde ser examinada via espectroscopia Mössbauer, pois as posições atômicas estariam muito menos rigidamente estabelecidas numa fase amorfa. O espectro da amostra $Nd_{80}Fe_{20}$ bruta de fusão é muito semelhante ao citado por HADJIPANAYIS et al. (1989) para a liga $Nd_{73}Fe_{27}$. RECHENBERG et al. (1992) afirmam que a largura dos picos deste espectro Mössbauer é estreita, devendo corresponder a coordenação atômica bem definida, situação típica de espectro de uma fase cristalina.

A espectroscopia Mössbauer foi utilizada por RECHENBERG et al. (1992) para comparar a fase A_1 nas morfologias fibrosa e plaquetas, com a fase μ ,

que é uma fase estável do sistema NdFeAl. A figura 4.2.23 mostra os espectros Mössbauer dessas três fases.

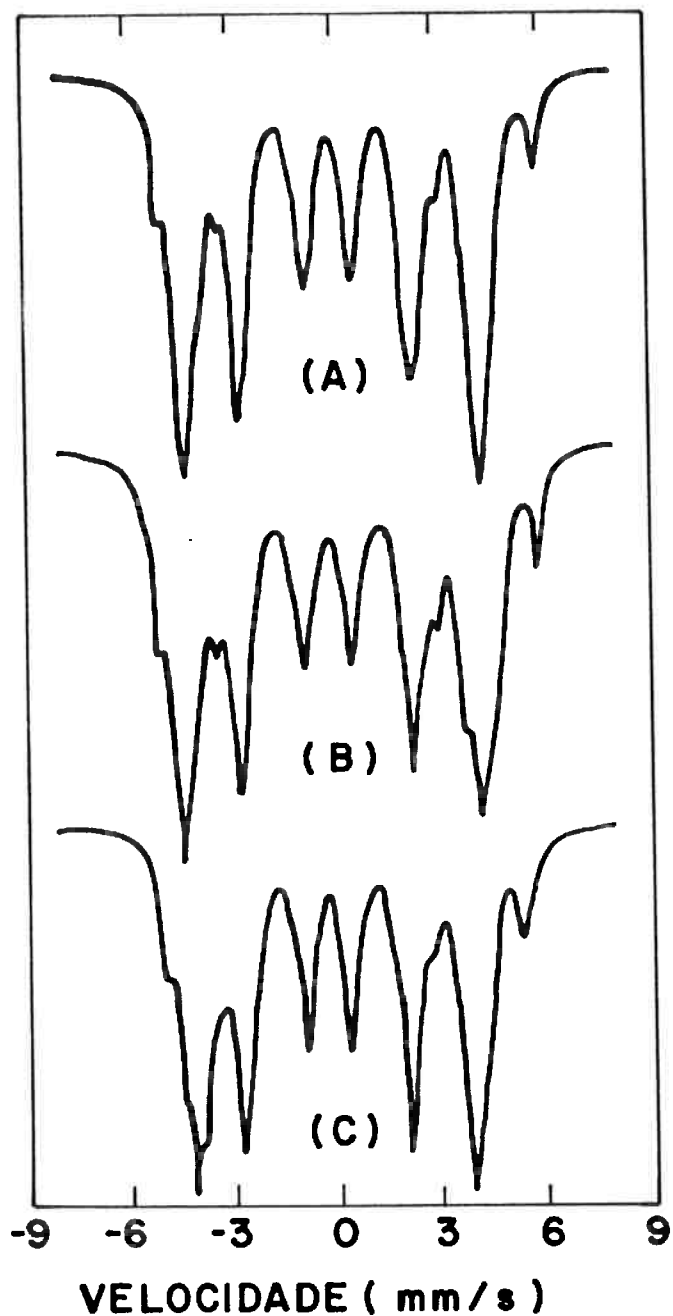


Figura 4.2.23 Espectros Mössbauer de três amostras, recalculados a partir dos parâmetros hiperfinos da fase magnética (a) fase A_1 fibrosa (b) fase A_1 plaqueta (c) fase μ (RECHENBERG et al. 1992).

O espectro da fase μ foi obtido de uma amostra $\text{Nd}_{37}\text{Fe}_{68}\text{Al}_5$, tratado por 20 dias a 600°C , que apresentou uma temperatura de Curie de 240°C e cuja análise química da fase μ resultou em $\text{Nd}_{32}\text{Fe}_{62}\text{Al}_6$ (POLITANO et al. 1992).

RECHENBERG et al. (1992) afirmam que a semelhança dos espectros Mössbauere dos valores dos parâmetros de ajuste das curvas da fase A_1 fibrosa e plaqueta indicam terem sido produzidos pela mesma fase. As diferenças notadas no espectro da fase μ são pequenas, podendo ser creditadas à solubilidade de Al na fase.

POLITANO et al. (1992) têm buscado esclarecer a estrutura cristalina da fase μ , ainda sem sucesso. DELAMARE et al (1992) examinaram a fase μ através de M.E.T., afirmando que sua estrutura é complexa, com plano basal de simetria sextupla, $a=1,65$ nm, e parâmetro c estimado em 15 nm. Uma célula unitária destas dimensões deve apresentar um número muito grande de picos de difração, de intensidade baixa. Caso a fase μ seja o protótipo da fase A_1 estaria explicada a dificuldade em obter picos de difração da fase A_1 tanto na amostra $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ bruta de fusão quanto naquela tratada por 2 h a 600°C .

4.2.6 Comentários finais

Os resultados sugerem então que a fase A_1 fibrosa, responsável pela coercividade das ligas ricas em Nd, tenha como protótipo a fase μ do sistema Nd-Fe-Al. Portanto sua composição química deve ser próxima de 33at%Nd e sua estrutura cristalina é complexa, com simetria basal sêxtupla, $a = 1.65$ nm e $c=15$ nm . Admite-se aqui também que as microestruturas plaqueta e lamelar correspondam à mesma fase.

Esta fase, entretanto, não é uma fase estável dos sistemas Nd-Fe e Nd-Fe-B. As condições de sua ocorrência serão investigadas nas seções 4.5 e 4.6.

Já a fase com $T_c=230^\circ\text{C}$, observada nos tratamentos térmicos mais prolongados das ligas binárias, é uma fase diferente, e sua presença no sistema binário Nd-Fe será investigada na seção 4.3.

O evento termomagnético a 285°C , atribuído aqui a uma hipotética fase A_3 das ligas ternárias NdFeB, não foi investigada com profundidade neste trabalho. Esse evento só foi observado quando a fase ϕ está presente, ou seja, sempre associado ao evento a 310°C . CABRAL (1991) a denomina de fase M e a propõe estável no sistema ternário, uma vez que está presente mesmo após tempo prolongado de tratamento térmico, mas não esclarece em substituição a qual das três fases que se supõe estáveis: fase ϕ , fase η ou Nd- α .

4.3 Caracterização de nova fase estável do sistema binário Nd-Fe

4.3.1 Introdução

A tabela 4.2.1 mostrou a ocorrência de evento termomagnético a 230°C nas ligas binárias NdFe tratadas a 600°C , sugerindo a existência de uma fase com essa temperatura de Curie. Este evento não ocorre nas ligas ternárias NdFeB. Sua possível associação a uma nova fase estável do sistema binário Nd-Fe justificou uma investigação mais aprofundada. O objetivo desta seção é apresentar os resultados da caracterização dessa nova fase, o intermetálico $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$.

As primeiras indicações da existência de uma nova fase surgiram quando se estendeu o tempo de tratamento térmico (de 2 para 24h) da amostra de composição $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$. Onde era esperada a estabilização da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, prevista pelo diagrama de equilíbrio, com temperatura de Curie de 54°C , reforçou-se um evento termomagnético a 230°C . A figura 4.3.1 detalha a superposição de eventos térmicos entre 200 e 300°C , enquanto as figuras 4.2.4, 4.2.12 e 3.4.2 exibem as correspondentes transformações microestruturais da liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ nas condições bruta de fusão, tratada por 2 e por 24h. Os resultados poderiam ser interpretados supondo a existência de uma fase metaestável, com $T_c=245^{\circ}\text{C}$, substituída no tratamento térmico por uma fase estável com $T_c=230^{\circ}\text{C}$. A primeira fase foi denominada A_1 e a segunda A_2 , enquanto não houvesse uma melhor caracterização (SCHNEIDER et al. 1989a).

A primeira evidência que diferenciou microestruturalmente a nova fase adveio da observação de anisotropia ótica na fase presente na amostra $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ tratada por 20h a 600°C . A fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, quando observada sob luz polarizada, não apresenta anisotropia ótica.

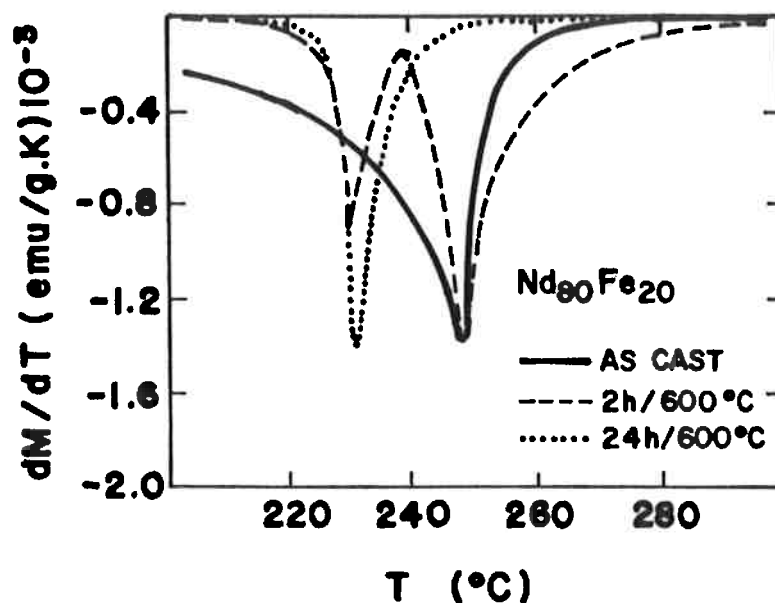


Figura 4.3.1. Eventos termomagnéticos entre 200 e 300°C em amostras $Nd_{80}Fe_{20}$ nos estados bruto de fusão, tratado por 2 e por 24h.

4.3.2 Resultados

Novas ligas binárias foram fundidas em forno a arco e submetidas a tratamentos térmicos prolongados, visando atingir o equilíbrio termodinâmico e, caso houvesse uma nova fase, obtê-la em fração volumétrica apreciável.

Um primeiro conjunto de amostras, cada uma pesando entre 0,2 e 0,4 g e embrulhada em folha de tântalo, foi encapsulado em um tubo de quartzo e submetido a 40 dias de tratamento térmico ininterrupto, entre 01 de fevereiro e 12 de março de 1989. A temperatura média do forno foi de 608°C. Nove amostras foram tratadas, sendo seus teores de Nd, em porcentagem atômica: 5, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80 e 90. Outras amostras foram tratadas com os mesmos cuidados, por 10 dias, 20 dias e 75 dias.

A microestrutura das ligas $Nd_{20}Fe_{80}$ e $Nd_{30}Fe_{70}$ tratadas por 40 dias (960h) a 600°C confirmou a estabilidade da nova fase, e que sua composição química situa-se entre as duas, pois a primeira ainda tem a fase Nd_2Fe_{17} , enquanto a segunda tem apenas a nova fase e a fase Nd- α na microestrutura, como mostram as fig. 4.3.2 e 4.3.3.

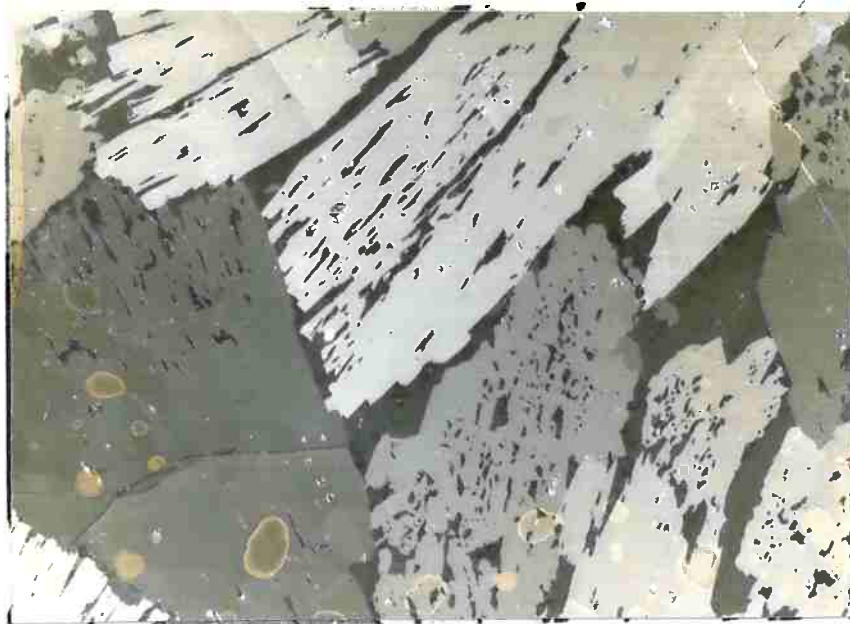


Figura 4.3.2 Microestrutura da amostra Nd₃₀Fe₇₀ tratada por 40 dias a 600°C. Nota-se a presença de duas fases, a matriz Nd-α e grãos grandes da fase A₂. As diferentes orientações dos grãos da fase A₂ evidenciam anisotropia ótica. (250x).

A confirmação microestrutural da presença da nova fase nas amostras $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$, $\text{Nd}_{30}\text{Fe}_{70}$, e $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{80}$ tornou desnecessário examinar sua presença nas demais amostras. Elas puderam ser armazenadas em óleo mineral (Nujol), para uso posterior, em ensaios de ATD.

Partindo da observação de que anisotropia ótica da fase era acentuada em amostras preparadas dias antes da observação, examinou-se com sucesso a possibilidade de exacerbar esta anisotropia, através de manutenção da amostra a 100°C ao ar, por algumas horas, antes de observá-la. A figura 4.3.3 mostra os diferentes matizes de vermelho e amarelo que foram obtidos em amostra $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{80}$, tratada por 40d a 600°C . Nota-se a presença da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ (identificada posteriormente por difração de raios-x), não polarizável, no interior dos grãos da nova fase.

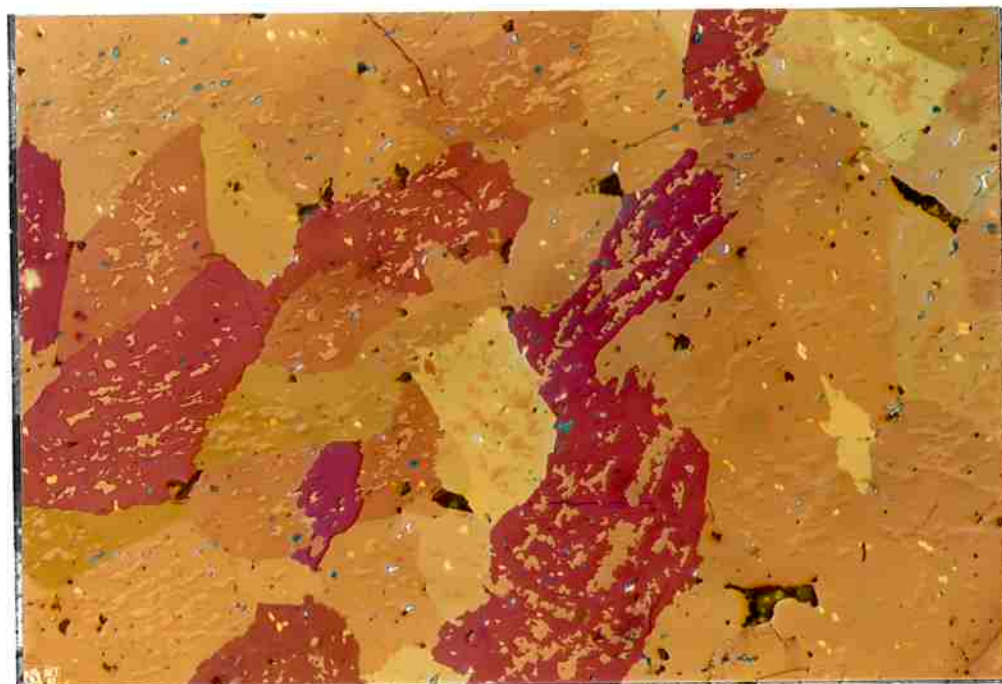


Figura 4.3.3 Aspecto microestrutural da amostra $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{80}$ tratada por 40 dias a 600°C . Duas fases podem ser observadas, a matriz polarizável e em seu interior a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ não polarizável. (200X)

Deve-se notar que, enquanto 24h a 600°C foram suficientes para obter a nova fase em liga rica em Nd ($\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$), 20 dias foram insuficientes para a total transformação em liga $\text{Nd}_{30}\text{Fe}_{70}$, só completada com 40 dias.

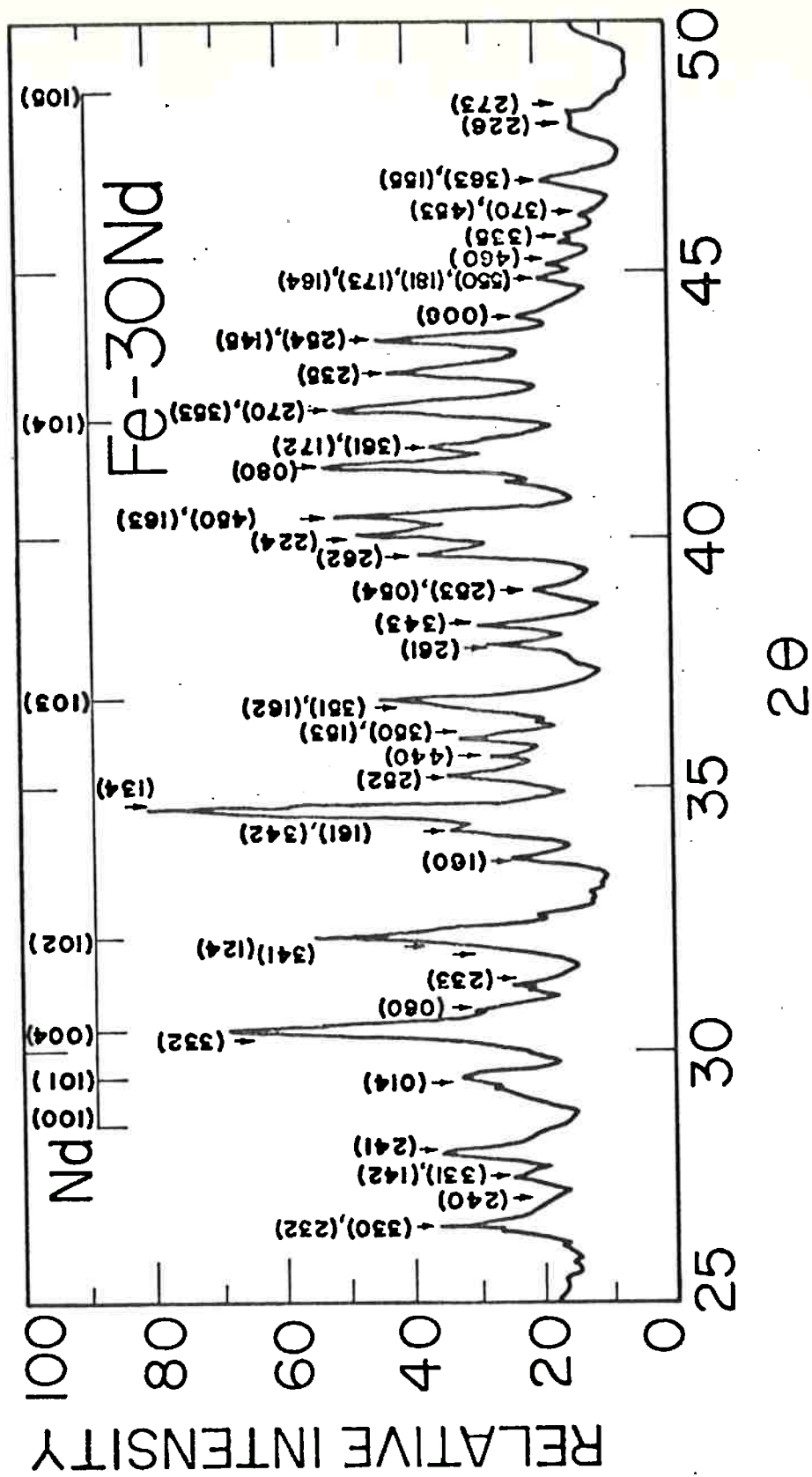
A nova fase foi analisada via MEV-AED (SCHNEIDER et al., 1989d) em dois instrumentos. Obteve-se 22,8 at%Nd, em análise feita na Universidade de Dayton, EUA, e 22,5 at%Nd no instrumento da CBMM-Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. Esta composição não pode ser associada a nenhuma das fases estáveis ou metaestáveis anteriormente encontradas no sistema Nd-Fe.

A densidade da nova fase foi determinada a partir da densidade da amostra $\text{Nd}_{30}\text{Fe}_{70}$ tratada por 48 dias a 600°C e da fração volumétrica da nova fase nessa amostra. A densidade da amostra foi determinada pelo método de Arquimedes, obtendo-se 7,504 g/cm³. A fração volumétrica foi determinada metalograficamente, na amostra relativa a Fig. 4.3.2, pelo método da contagem de pontos em rede de 48 nós, em 41 campos. A figura mostra que só existe uma outra fase presente, Nd- α . Obteve-se 18,75% em volume da fase Nd- α . A densidade da nova fase a 25°C é de 7,62 g/cm³, levando-se em consideração a densidade cristalográfica da fase Nd- α , 7,0 g/cm³.

$$\rho_{A_2} = \frac{7,504 - \rho_{\text{Nd}} * 0,1875}{0,8125}$$

A dureza da fase foi medida em microdurômetro Tukon, com indentador piramidal e carga de 25g, resultando numa dureza de 500±50 HV_{0,025}.

Duas amostras, $\text{Nd}_{25}\text{Fe}_{75}$ e $\text{Nd}_{30}\text{Fe}_{70}$, tratadas por 48 dias, foram submetidas a difração de raios-x no difratômetro Rigaku do Laboratório de Cristalografia do IFUSP, com radiação de Cu K α . A figura 4.3.4 mostra um dos espectros obtidos, indexado a partir de informações discutidas a seguir. A tabela 4.3.1, ao fim da seção, transforma o espectro da amostra $\text{Nd}_{30}\text{Fe}_{70}$ numa lista de espaçamentos interplanares e intensidades. Apesar da disponibilidade de um espectro tão rico em picos, não foi possível a identificação da estrutura cristalina da fase a partir desses resultados.



DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DE Fe-30Nd,
RECOZIDO DURANTE 960h A 600 °C.

Figura 4.3.4 Espectro de raios-x da amostra $\text{Nd}_{30}\text{Fe}_{70}$ recozida por 960h a 600°C.

Uma amostra da liga $\text{Nd}_{25}\text{Fe}_{75}$ tratada por 48 dias foi enviada para uma equipe francesa, que identificou a nova fase como sendo $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$, hexagonal, com $a=2,0214$ nm e $c= 1,2329$ nm, por meio de exame de monocristal em difratometria de raios-x (MOREAU et al. 1990).

A indexação dos picos de difração, apresentada na figura 4.3.4 foi realizada por meio de um programa computacional desenvolvido no LMPMM-IPT, por Rogério Machado (programa ESPECTRO), calculando as intensidades relativas associadas a cada plano cristalográfico a partir da expressão:

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 p_{hkl} LP(\theta)$$

onde I_{hkl} é a intensidade absoluta difratada pelo plano hkl

F_{hkl} é o fator de estrutura do plano hkl

p_{hkl} é o fator de multiplicidade do plano hkl

$LP(\theta)$ é o fator de correção de polarização-Lorentz.

As posições atômicas entram no cálculo do módulo do fator de estrutura. O procedimento de cálculo foi detalhado em MACHADO; LANDGRAF (1991).

Aspectos geométricos da célula unitária foram examinados através de software gráfico, também desenvolvido por Rogério Machado no LMPMM-IPT, partindo dos sítios cristalográficos identificados por MOREAU et al. (1990).

4.3.3 Discussão

A investigação das ligas binárias NdFe foi iniciada, neste trabalho, com o objetivo de esclarecer as condições de transformação da fase metaestável A_1 , fase que ocorre no estado bruto de fusão tanto de ligas ternárias NdFeB quanto nas binárias NdFe. O diagrama binário Nd-Fe havia sido recentemente revisado por SCHNEIDER et al. (1987), estava sendo reinvestigado por CABRAL; GAMA (1989) e por FAUDOT et al (1989), sempre admitindo a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, $T_c = 53^\circ\text{C}$, como a única fase intermediária estável reconhecida. As evidências da

persistência de um evento termomagnético a 230°C em ligas binárias NdFe, incompatível com a interpretação acima, tornaram oportuno um exame mais aprofundado das ligas binárias.

A possibilidade de existência de uma outra fase estável no sistema Nd-Fe já havia sido aventada no passado, associada à existência de uma fase tipo Laves, NdFe_2 (TEREKHOVA et al. 1965,) ou à fase $\text{Nd}_6\text{Fe}_{23}$ (SALMANS et al. 1968). Ambas referências, entretanto, atribuíram interrogações à existência das fases propostas. Uma fase tipo Laves pôde ser estabilizada por altas pressões, como mostraram CANNON et al. (1972). A indicação da existência de uma nova fase foi retomada no início de 1989, simultaneamente, pelos dois grupos brasileiros que investigavam o sistema Nd-Fe: o grupo IFUSP-IPT, liderado neste tema pelo Dr. Schneider, e o grupo da UNICAMP, liderado pelo Prof. Sérgio Gama.

A estabilidade da nova fase foi confirmada pela sua presença na microestrutura de amostras submetidas a tratamentos térmicos prolongados. A cinética de transformação de fase em estado sólido não foi investigada. Foi apenas constatado que, em ligas ricas em Nd, a nova fase cresce no seio da matriz de Nd- α em poucas horas, enquanto que muitos dias são necessários para completar a reação nas ligas pobres em Nd. A microestrutura da figura 4.3.2 sugere que, em ligas pobres em Nd, deve ocorrer uma reação do tipo peritetóide, onde a nova fase circunda por completo a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, isolando-a da fase Nd- α . Este comportamento peritetóide pode ser responsável pela lenta transformação, que chegou a exigir mais de 20 dias para se completar, na liga $\text{Nd}_{30}\text{Fe}_{70}$. As figuras 4.3.2 e 4.3.3 mostram grãos grandes da nova fase, seja em ligas hipo- ou hiperestequiométricas. Isto sugere pouca nucleação, apesar da extensa superfície de contato Nd- $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ sugerida na figura 4.2.3 (liga $\text{Nd}_{35}\text{Fe}_{65}$ bruta de fusão). Esta provável dificuldade de nucleação, pode ser atribuída à complexidade estrutural da nova fase, a ser discutida a seguir.

A composição química da nova fase, em torno de 22,7 at%Nd, foi determinada em 1989, nos dois centros de microscopia eletrônica citados acima. Até muito recentemente, não havia disponibilidade de método de análise química quantitativa por MEV-AED, no campus da USP. A situação foi alterada em 1991, com a instalação de vários novos instrumentos.

Composições químicas entre 22,5 e 22,8 at%Nd não correspondem a nenhum dos compostos TR-MT conhecidos até o momento. Nos sistemas TR-Fe existem vários compostos tipo $\text{Dy}_6\text{Fe}_{23}$ (20,7 at%) ou DyFe_3 (25at%). Nos sistemas TR-Co existem muitos compostos intermetálicos, por exemplo $\text{Nd}_5\text{Co}_{19}$ (20,8 at%) e Nd_2Co_7 (22,2 at%). Um valor de 22,2 at% Nd foi encontrado por CABRAL; GAMA (1990) para esta fase, por eles denominada de P_2 , contribuindo para que CABRAL (1991) a denominasse Nd_2Fe_7 . Os resultados cristalográficos discutidos a seguir, entretanto, sugerem que a estequiometria $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ (22,7 at%Nd) represente melhor a composição da nova fase.

A elucidação da estrutura cristalina da nova fase representou um desafio importante deste trabalho. Para obter-se uma lista de picos de difração associados à nova fase, foi necessário excluir os picos relativos a outras fases presentes. Como a composição química da fase situa-se entre as composições das ligas $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{80}$ e $\text{Nd}_{30}\text{Fe}_{70}$, os difratogramas de raios-x dessas amostras, tratadas por 40 dias a 600°C , deveriam apresentar picos relativos às fases diferentes em equilíbrio com a nova fase, respectivamente fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ e fase Nd- α . Os difratogramas obtidos confirmaram a hipótese, com 7 picos da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ na primeira amostra e vários picos que podem ser atribuídos a Nd- α na segunda (o problema do espectro de Nd- α será discutido na seção 4.7). Com isso foi possível estabelecer uma lista de espaçamentos interplanares d para a nova fase, conforme tabela 4.3.1. Entretanto, o grande número de linhas de difração e o pequeno número de múltiplos de $1/d^2$ não permitiu uma indexação dos picos pelo método de Ito.

Buscou-se como alternativa avaliar a similaridade dessa fase com alguma

das diversas estruturas cristalinas conhecidas de compostos Nd_2MT_7 , já que as composições se aproximavam bastante e KHAN (1974) havia indicado a existência de certas regras de construção de reticulados cristalinos TR-MT. Esta hipótese foi investigada e relatada como "estudo de caso" em junho de 1989, no curso de Difração de Raio-X do Instituto de Física da USP (LANDGRAF et al. 1989). Apesar de certas similaridades cristalográficas encontradas, não foi possível indexar o difratograma da fase A_2 baseando-se em qualquer um dos quatro protótipos tipo TR_2MT_7 conhecidos: Ce_2Ni_7 ($a=0,498$, $c=2,452$) Gd_2Co_7 ($a=0,5023$, $c=3,629$) Nd_2Ni_7 ($a=0,498$, $c=7,263$) ou Nd_2Ni_7 ($a=0,498$, $c=9,697\text{nm}$).

CABRAL (1991) afirmou que o difratograma de sua amostra $\text{Nd}_{33}\text{Fe}_{67}$ tratada por 75 dias a 600°C contém 13 linhas que podem ser indexadas por uma estrutura hexagonal com $a=1,675$ e $c=1,006$ nm, possivelmente de uma fase Nd_2Fe_7 . Entretanto, muitos picos de difração ficaram sem indexação, na figura 4.7 de CABRAL (1991).

SCHNEIDER et al. (1987b) investigaram ligas do sistema Nd-Fe-O, tendo proposto a existência de 3 fases ternárias, uma delas denominada fase II, uma fase não cúbica, com $T_c=230^\circ\text{C}$ e teor de Nd em torno de 20 at%. O difratograma de amostra contendo esta fase tem muita semelhança com o espectro da fase A_2 , conforme dados fornecidos por G. Schneider em 1988, e posteriormente publicados por STADELMAIER et al. (1991)

Em meados de 1989, tomou-se conhecimento de artigo de HU et al. (1988), onde uma fase de composição $\text{Nd}_{29}\text{Fe}_{66}\text{O}_5$, com temperatura de Curie de 231°C , havia sido indexada. Utilizando um difratômetro de monocristal, encontraram uma fase hexagonal, com $a=2,021$ nm e $c=1,235$.

A semelhança entre um espectro Mössbauer da amostra $\text{Nd}_{30}\text{Fe}_{70}$ contendo a fase A_2 , obtido pelo professor H. Rechenberg, do IFUSP, e o espectro apresentado no artigo de HU et al. (1988), somada à semelhança da temperatura de Curie, levou ao exame da possibilidade de indexação da fase

A_2 a partir da célula unitária proposta por Hu, com sucesso.

A simetria hexagonal explica o hábito hexagonal de crescimento da fase A_2 , presente microestrutura da figura 4.3.5 e no ataque profundo, figura 4.3.6.

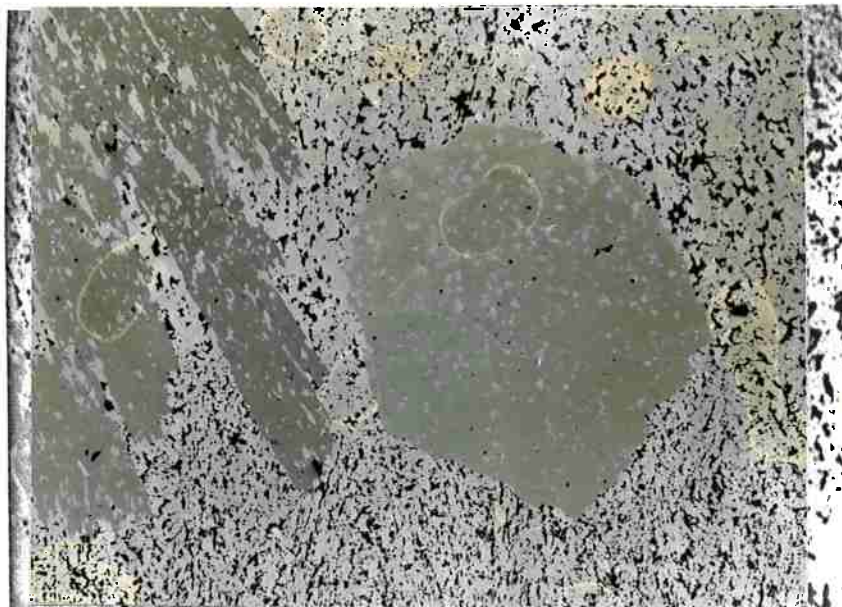


Figura 4.3.5 Hábito de crescimento hexagonal da fase A_2 , no seio da matriz contendo Nd_2Fe_{17} e Nd, em micrografia da amostra $Nd_{25}Fe_{75}$ tratada por 48 dias a $600^\circ C$ (100x).

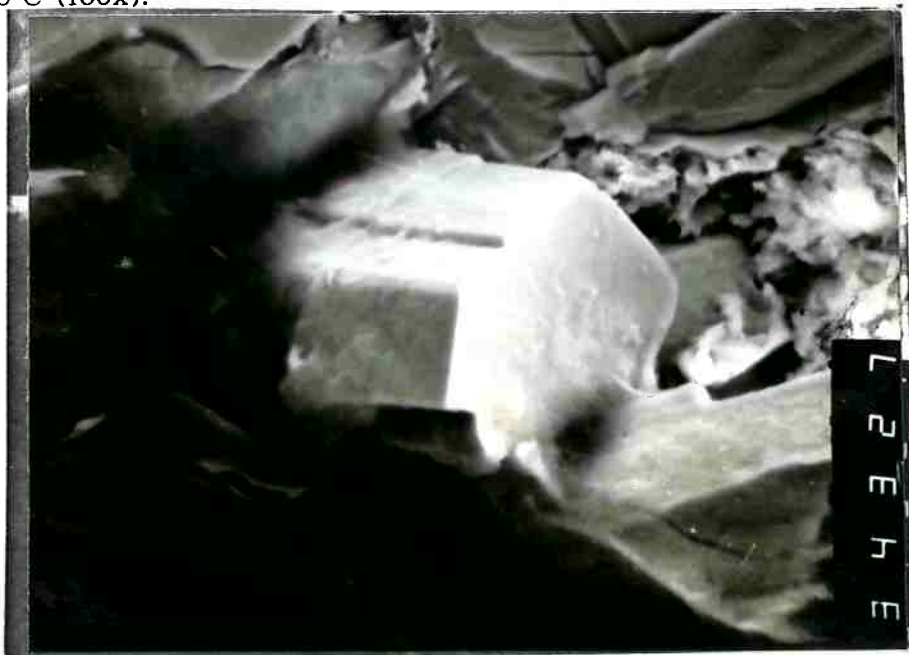


Figura 4.3.6 Hábito de crescimento hexagonal da fase A_2 , observado em MEV, após ataque profundo da amostra $Nd_{50}Fe_{50}$ tratada por 48 dias a $600^\circ C$

Apesar das semelhanças estruturais, o teor de oxigênio que pode ser atribuído à fase A_2 é muito menor que o citado por HU et al. (1988). O teor de oxigênio das amostras que contém a fase A_2 é baixo, da ordem de 450 ppm. Se todo oxigênio da amostra estivesse associado com a fase A_2 , sua composição atômica seria $Nd_{77,1}Fe_{22,7}O_{0,2}$, bastante diferente daquela citada por HU et al. Aqueles autores não analisaram o teor de oxigênio da fase. A partir de uma análise química feita por microscopia eletrônica, onde a proporção Nd/Fe encontrada foi $Nd_{31}Fe_{69}$, sabendo que a amostra havia sido oxidada durante o tratamento térmico, aqueles autores inferiram que a fase encontrada deveria corresponder à fase τ proposta por SCHNEIDER et al. (1987b), que conteria aproximadamente 5 at % de oxigênio. SCHNEIDER et al. (1987b), entretanto, também não analisaram sua fase π . Aqueles dois trabalhos encontraram suas fases após tratamentos térmicos prolongados, e como a única fase estável do sistema binário admitida naquele momento era a fase Nd_2Fe_{17} , creditaram a nova fase a uma estabilização por oxigênio. Os resultados aqui obtidos mostram que a presença de teores significativos de oxigênio é desnecessária para obter a fase de $T_c=230^\circ C$ e aproximadamente 22,8%Nd. Pode-se concluir que tanto a fase π de SCHNEIDER et al. (1987b) quanto a fase " $Nd_{29}Fe_{66}O_5$ " de HU et al. (1988) correspondem à fase A_2 , que não é uma fase estabilizada por oxigênio.

Combinando a densidade da fase ($7,62 \text{ g/cm}^3$) com sua composição química (22,8 at%Nd) e as dimensões da célula unitária obtida por HU et al. (1988), SCHNEIDER et al. (1989c) calcularam que a célula unitária deveria conter 60 átomos de Nd e 203 átomos de ferro.

O exame da amostra de liga $Nd_{25}Fe_{75}$, tratada por 48 dias a $600^\circ C$, pelo Laboratório de Estrutura da Matéria da Universidade de Savoie, França, confirmou a célula unitária proposta por HU et al. (1988), $a=2,0214$ e $c=1,2329$ nm, através de difração de monocristais (MOREAU et al. 1990). Sua

estequiometria foi definida como sendo $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$, que resulta em 60 átomos de Nd e 204 átomos de ferro na célula unitária. Sua estrutura hexagonal de grupo espacial $P6_3/mcm$ é bastante complexa, com 7 sítios cristalográficos de Nd e 14 sítios de ferro.

Esta conclusão é criticada por CABRAL (1991), baseado no espectro de Mössbauer da fase, que poderia ser interpretado como contendo apenas quatro sítios cristalograficamente não equivalentes. Este argumento é usado por Cabral para reforçar a hipótese de que a fase seja Nd_2Fe_7 . Segundo a análise de H. Rechenberg, entretanto, pelo menos cinco subspectros são necessários para dar conta do espectro de Mössbauer desta fase (LANDGRAF et al. 1991b). Por fim, a interpretação cristalográfica de MOREAU et al. (1990) tem sido aceita na literatura (STADELMAIER et al. 1991), aplicada inclusive para fases similares do sistema Sm-Fe-Ti (WECKER et al. 1990).

O espectro da fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ apresentado na fig. 4.3.4 e na tabela 4.3.1 pôde ser reproduzido através de cálculo, a partir dos 21 sítios atômicos identificados por MOREAU et al. (1990), por meio do programa ESPECTRO. A tabela 4.3.1 compara os valores experimentais e calculados para as distâncias interplanares e intensidades relativas (para radiação Cu K- α), conforme método descrito em MACHADO; LANDGRAF (1991).

A complexidade da estrutura cristalina pode ser visualizada nas figuras 4.3.7 e 4.3.8, onde todos os átomos necessários para construção de uma célula unitária foram utilizados. A figura 4.3.8 expressa com clareza a descrição de MOREAU et al. (1990), de que grupos de átomos de Nd são empilhados formando colunas infinitas: nos quatro vértices da célula, vista segundo a direção c, notam-se os aglomerados de átomos de Nd. Estas figuras foram obtidas através do programa ESTR, elaborado por Rogério Machado, fotografando a tela de estação gráfica NEC MULTISYNC PROCEDA.

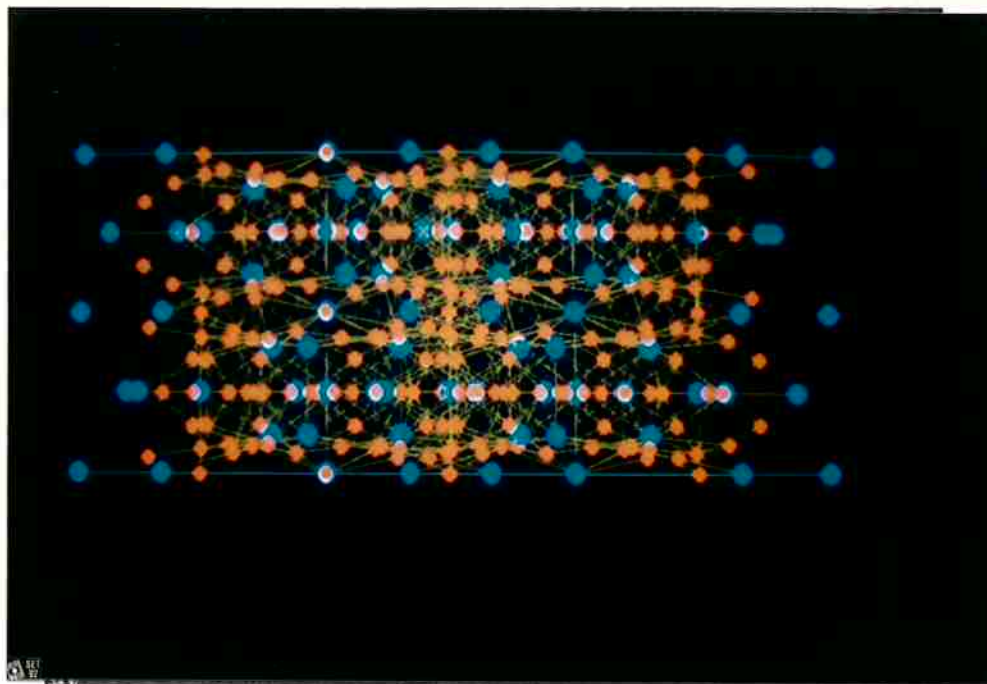


Figura 4.3.7 Célula unitária da fase Nd₅Fe₁₇ vista segundo a direção <120>. Foto de tela de estação gráfica, segundo programa ESTR 1.1.

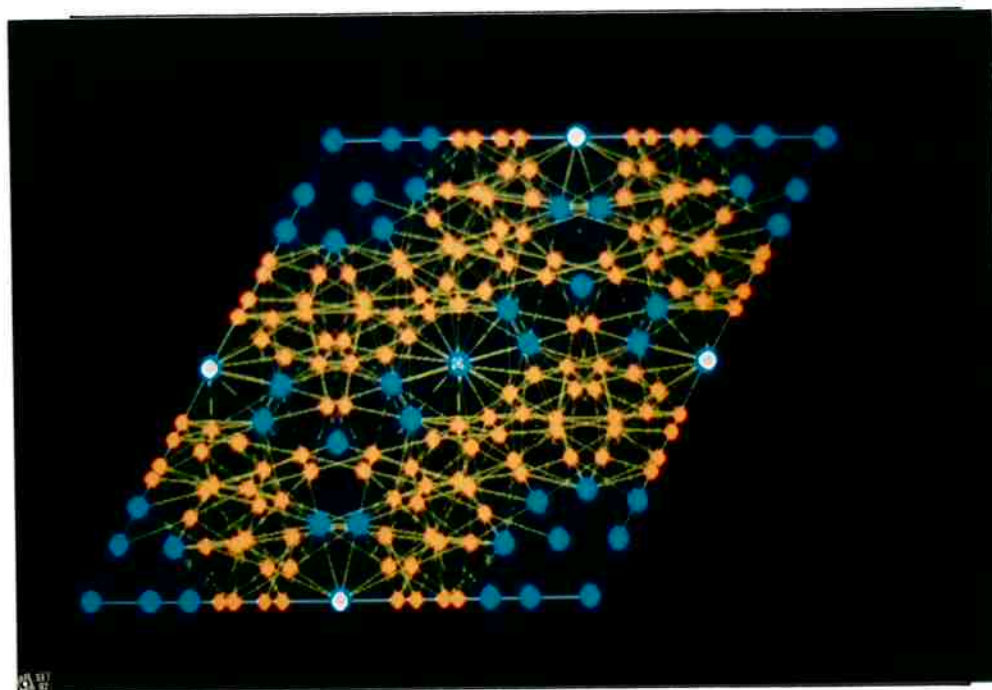


Figura 4.3.8 Célula unitária da fase Nd₅Fe₁₇ vista segundo a direção <001>. Foto de tela de estação gráfica, segundo programa ESTR 1.1.

Propriedades magnéticas da fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ foram investigadas por Villas-Boas. Sua polarização de saturação na temperatura ambiente é de 1,16 T (magnetização de saturação de 121 emu/g a 25°C e 162 emu/g a 4,2 K, SCHNEIDER et al., 1989d), e sua anisotropia magnetocristalina é basal (LANDGRAF et al. 1991b).

A temperatura de Curie de 230°C, para uma fase com 22,7 at%Nd, é compatível com a tendência dos compostos TR-Fe apresentarem T_c crescente com o aumento do teor de TR, como se vê na figura 4.3.9 (SALMANS et al. 1968), que insere a nova fase no conjunto das fases já conhecidas.

Na seção 4.4 será discutida a inserção da nova fase no diagrama binário Nd-Fe, combinando análise térmica diferencial com a análise microestrutural.

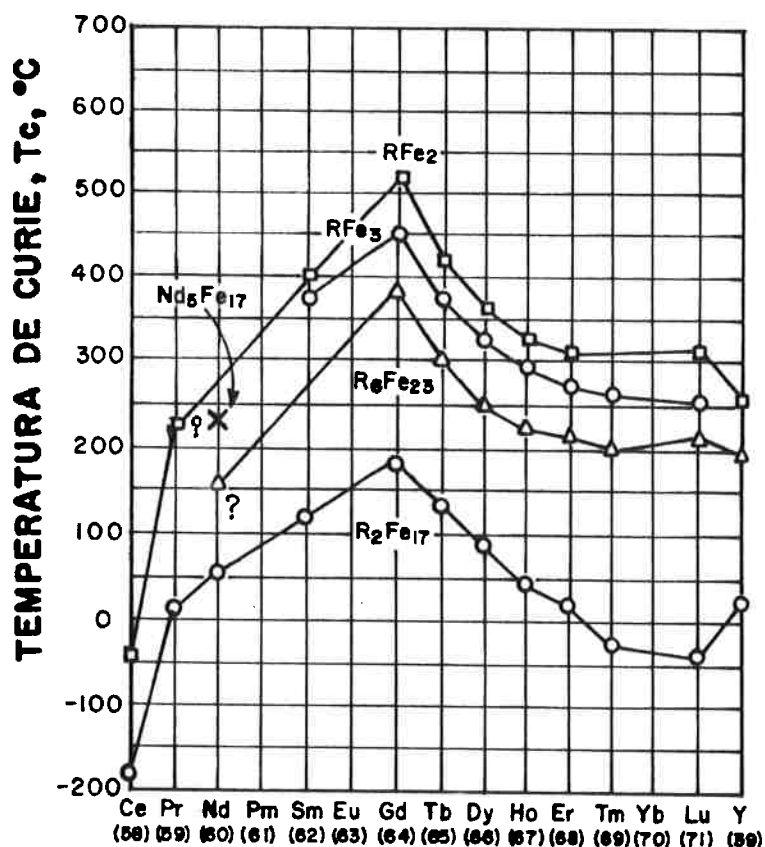


Figura 4.3.9 Temperaturas de ordenação magnética dos compostos TR-Fe

(SALMANS, 1969)

Tabela 4.3.1 Valores experimentais e calculados para o espectro de difração de raios-x da fase Nd₅Fe₁₇.

* - Presença de Nd alfa.

experimental		calculado					
d(A)	I/I ₀	h	k	l	2θ	d(A)	I/I ₀
3.64	20.0	1	4	1	24.40	3.649	10.5
3.56	20.0	0	4	2	24.95	3.569	10.0
		3	3	0	26.46	3.369	9.8
3.36	45.0	2	3	2	26.49	3.365	38.3
3.33	30.0	-	-	-	-----	-----	-----
----	----	2	4	0	26.95	3.308	6.9
3.24	20.0	3	3	1	27.45	3.250	15.4
		1	4	2	27.47	3.247	6.3
3.19	45.0	2	4	1	27.93	3.195	28.0
		2	2	3	27.99	3.188	12.8
----	----	1	5	0	28.39	3.144	2.6
----	----	0	0	4	28.97	3.082	10.3
3.04	45.0*	0	1	4	29.43	3.036	49.3
2.95	90.0*	3	3	2	30.23	2.956	70.9
2.91	40.0	0	6	0	30.65	2.918	13.2
		2	4	2	30.67	2.915	7.5
2.87	30.0	2	3	3	31.14	2.872	27.5

experimental		calculado					
d(A)	I/I ₀	h	k	l	2θ	d(A)	I/I ₀
		3	4	1	31.94	2.803	7.2
		2	5	0	31.93	2.803	14.6
		1	5	2	31.96	2.801	4.4
2.79	75.0*	1	2	4	32.04	2.794	14.4
2.67	30.0	1	6	0	33.57	2.670	20.9
		0	6	2	34.00	2.637	13.0
2.63	45.0	2	2	4	34.08	2.631	38.8
		1	6	1	34.37	2.609	24.8
		3	4	2	34.39	2.608	52.1
2.60	100.0	1	3	4	34.47	2.602	100.0
2.55	45.0	2	5	2	35.17	2.552	46.1
2.52	40.0	4	4	0	35.53	2.527	24.5
		0	4	4	35.63	2.520	10.2
		3	5	0	35.91	2.501	20.4
2.50	45.0	1	5	3	35.97	2.497	21.0
2.47	25.0*	4	4	1	36.30	2.475	2.0
2.45	55.0	3	5	1	36.67	2.451	54.0
		1	6	2	36.69	2.450	8.7
----	----	2	6	0	37.04	2.428	4.4
----	----	1	4	4	37.50	2.399	12.7
2.38	40.0	2	6	1	37.77	2.382	23.4
2.36	40.0	3	4	3	38.18	2.357	55.6

experimental		calculado					
d(A)	I/I ₀	h	k	l	2θ	d(A)	I/I ₀
----	----	4	4	2	38.51	2.338	5.1
2.31	25.0	2	5	3	38.89	2.316	16.5
		0	5	4	38.93	2.313	14.7
2.28	50.0	1	7	1	39.55	2.279	48.0
2.25	60.0	2	6	2	39.92	2.259	50.3
		2	4	4	39.98	2.255	32.9
		4	5	0	40.24	2.241	1.8
2.24	70.0	1	6	3	40.29	2.239	95.2
----	----	2	2	5	40.72	2.216	6.9
		3	6	0	40.92	2.206	2.8
2.20	25.0	4	5	1	40.93	2.205	14.7
		1	3	5	41.06	2.199	6.4
2.19	70.0	0	8	0	41.26	2.188	68.3
2.17	45.0	3	6	1	41.60	2.171	33.0
		1	7	2	41.62	2.170	13.9
----	----	4	4	3	41.98	2.152	4.5
		2	7	0	42.26	2.139	32.5
2.13	60.0	3	5	3	42.31	2.136	54.7
----	----	0	6	4	42.68	2.119	9.6
		2	7	1	42.92	2.107	3.6
		4	5	2	42.94	2.106	27.6
2.10	50.0	2	3	5	43.05	2.101	80.5

experimental		calculado					
d(A)	I/I ₀	h	k	l	2θ	d(A)	I/I ₀
----	----	2	6	3	43.29	2.090	21.3
		3	6	2	43.59	2.077	5.7
2.07	50.0	2	5	4	43.65	2.074	31.7
		1	4	5	43.70	2.072	30.1
----	----	0	8	2	43.91	2.062	4.0
2.05	25.0	0	0	6	44.07	2.055	28.2
----	----	1	8	0	44.21	2.049	8.1
----	----	0	1	6	44.39	2.041	11.7
		5	5	0	44.84	2.021	5.0
		1	8	1	44.85	2.021	3.3
2.02	25.0	1	7	3	44.89	2.019	5.8
		1	6	4	44.92	2.018	4.9
----	----	1	1	6	45.03	2.014	1.2
2.01	25.0	4	6	0	45.16	2.008	18.1
----	----	0	2	6	45.34	2.000	4.1
----	----	5	5	1	45.48	1.995	1.3
1.987	20.0	3	3	5	45.60	1.990	32.0
-----	-----	4	6	1	45.79	1.982	4.2
-----	-----	3	7	0	46.09	1.970	8.3
		4	5	3	46.14	1.968	3.6
1.965	20.0	1	2	6	46.27	1.962	6.8

experimental		calculado					
d(A)	I/I ₀	h	k	l	2θ	d(A)	I/I ₀
1.941	25.0	3	6	3	46.75	1.943	23.8
		1	5	5	46.83	1.940	2.5
		0	3	6	46.88	1.938	0.4
-----	-----	4	6	2	47.63	1.909	3.3
-----	-----	2	6	4	47.69	1.907	5.6
1.899	20.0	2	2	6	47.79	1.903	15.8
		2	7	3	47.96	1.897	7.3
1.892	20.0	1	3	6	48.09	1.892	4.0
-----	-----	0	4	6	48.98	1.860	0.6
1.829	20.0	1	9	0	49.69	1.835	8.4

4.4 Revisão do diagrama binário Nd-Fe.

4.4.1 Introdução

A confirmação da existência de uma nova fase binária estável, o intermetálico $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$, exigia uma reavaliação do diagrama de equilíbrio Nd-Fe. Como a fase só foi obtida através de tratamentos térmicos prolongados, o caminho mais adequado para examinar sua intervenção no diagrama binário seria a investigação de sua desestabilização por aquecimento, supondo que a cinética de formação dos produtos de sua transformação seja mais favorecida.

A instalação de um instrumento de análise térmica diferencial no Instituto de Física da USP, em julho de 1989, permitiu incluir essa ferramenta no programa experimental da reavaliação do diagrama binário. A investigação microestrutural por microscopia ótica é imprescindível para interpretar os resultados da análise térmica diferencial e de experimentos complementares de equilíbrio isotérmico. Esse conjunto de resultados permitiu propor uma nova versão para o diagrama de equilíbrio, incluindo a nova fase.

4.4.2 Resultados relativos ao diagrama binário Nd-Fe

A revisão do diagrama binário Nd-Fe foi inicialmente abordada numa série de experimentos de Análise Térmica Diferencial (ATD). Os experimentos foram realizados em amostras contendo a nova fase, estabilizada por tratamento térmico, com o objetivo de determinar a existência de uma ou mais transformações invariantes associadas com a sua desestabilização no aquecimento. A tabela 4.4.1 apresenta um resumo desses resultados,

relacionando:

1. a composição química das ligas investigadas, em porcentagem atômica,
2. a história térmica (tratado por x dias),
3. características da rampa térmica, se aquecimento (A) ou resfriamento (R),
4. Os eventos térmicos encontrados.
5. A temperatura máxima de aquecimento.

Excetuando-se a amostra $\text{Nd}_{30}\text{Fe}_{70}$, as demais amostras sofreram dois ciclos de aquecimento e resfriamento. A temperatura máxima de aquecimento adotada foi de 870°C , visando minimizar os riscos de reação com o cadinho.

Todas as amostras, nos dois aquecimentos, apresentaram um evento térmico em torno de 690°C . Eventos em torno de 800°C só foram detectados no primeiro aquecimento. A figura 4.4.1 exemplifica as curvas de ATD do primeiro aquecimento. A taxa de aquecimento foi constante para todos os experimentos, 5 K/min.

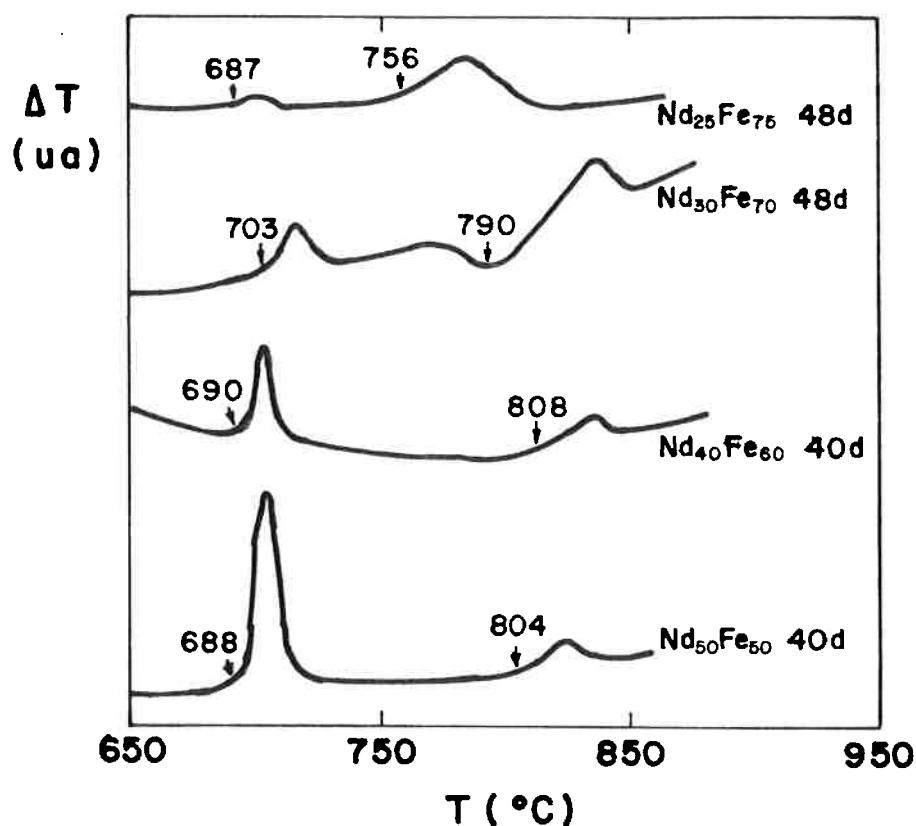


Figura 4.4.1 Exemplo de curvas de ATD de primeiro aquecimento de amostras contendo a fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$, mostrando dois eventos térmicos.

Tabela 4.4.1 Eventos térmicos em ensaios de ATD

Nd %	Fe %	cond. inic.	rampa (K/min)	eventos térmicos (°C)		T _{max}
25	75	48d	A1	687	756	-
30	70	48d	A1 R1	703 660	790	878
40	60	40d	A1 R1 A2 R2	690 684,694 686 688,700	808	876 876
50	50	40d	A1 R1 A2 R2	688 684,694 679 686,696	804	837 845
50	50	20d	A1 R1 A2 R2	680 685,696 679 688,700	774	855 855
50	50	20d	A1 R1 A2 R2	678 680,687 679 683,693	809	855 855
65	35	20d	A1 R1 A2 R2	682,688 680,686 680,682 682,688	790	856 857

A figura 4.4.1 reduziu em três vezes o comprimento do registro do ensaio de ATD, para permitir a superposição dos quatro exemplos. Exemplifica algumas das dificuldades existentes nas determinações de temperatura de início de evento: a linha-base, correspondente à diferença de temperatura entre amostra e referência, nem sempre permanece num valor constante; algumas vezes, como no exemplo da liga Nd₃₀Fe₇₀ na figura, a linha-base sofre variações anormais. Mostra também que a determinação da temperatura de início do evento em torno de 800°C tem maior incerteza que a temperatura dos eventos em torno de 690°C.

Devido a essa dispersão de resultados, que identificava um evento endotérmico ocorrendo entre 756 e 804°C, foi planejada uma série de experimentos de equilíbrio isotérmico. O objetivo desses experimentos, realizados no próprio instrumento de ATD, foi o exame da microestrutura, para determinar qual a fase sólida presente em equilíbrio com a fase líquida, em diferentes temperaturas. O tempo de permanência na temperatura foi mantido constante em 1h e a taxa de resfriamento foi a mais rápida possível neste ATD, 20 K/min. Na seção anterior já foi descrita e exemplificada a diferença de comportamento ótico entre as fases $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ e $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$, que permite estabelecer com clareza a presença de uma ou outra fase em cada caso. A tabela 4.4.2 resume os resultados.

Tabela 4.4.2 Resultados de experimentos de equilíbrio isotérmico.

Nd %	Fe %	cond.	rampa (K/min)	T_{cut} °C	T_{max} °C	tempo min
23	77	75d	A R	678 689	770	60
30	70	40d	A R (18)	682 680,697	797	60
30	70	40d	A R (21)	685 700	747	60
30	70	48d	A R	682 683,693	716	60

Liga	T (°C)	fases presentes
$\text{Nd}_{30}\text{Fe}_{70}$	797	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ + Nd- α
$\text{Nd}_{23}\text{Fe}_{77}$	770	$\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ + Nd- α
$\text{Nd}_{30}\text{Fe}_{70}$	747	$\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ + Nd- α
$\text{Nd}_{30}\text{Fe}_{70}$	716	$\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ + Nd- α

Este conjunto de resultados foi a base para a proposição de uma nova versão do diagrama binário Nd-Fe, restando incertezas quanto às temperaturas exatas da transformação peritética e eutética envolvendo a nova fase.

4.4.3 Proposição de uma nova versão do diagrama binário Nd-Fe.

A revisão do diagrama binário, provocada pela confirmação da existência de uma nova fase estável no sistema Nd-Fe, tem como primeiro problema a discussão da reação de formação da nova fase. A formação de um composto intermediário poderia dar-se ou no estado sólido, por reação peritetóide, ou envolvendo uma fase líquida, numa reação peritética ou de solidificação congruente (PRINCE, 1966). A microestrutura observada na amostra $\text{Nd}_{25}\text{Fe}_{75}$ tratada termicamente, fig. 4.3.6, onde a reação não se completou, mostra a evolução de uma coexistência metaestável de Nd- α e $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ para a formação de $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$. A nova versão do diagrama binário, apresentada neste item, propõe que a nova fase seja formada numa reação peritética.

Para determinar a temperatura da reação invariante de desestabilização da fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ foram realizados experimentos de aquecimento de amostras com teores de Nd variando entre 23 e 65 at%, em ensaios de ATD, conforme tabela 4.4.1. No primeiro aquecimento foram observados dois eventos térmicos invariantes, um em torno de 687°C e outro em torno de 790°C, enquanto o segundo aquecimento já não apresentava o evento em torno de 790°C, e reduzia a temperatura do outro para 681°C.

A hipótese de formação peritetóide da fase foi excluída pelo exame da microestrutura de amostra aquecida a 715°C por uma hora e novamente resfriada, figura 4.4.2. Nota-se ali a permanência da nova fase, já cercada por constituinte bifásico com morfologia de eutético lamelar, provavelmente formado na solidificação posterior. Caso a transição invariante a 687°C

fosse atribuída à reação peritetóide, a fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ deveria ter desaparecido após o tratamento térmico a 715°C . Mesmo em tratamentos a 747 e 770°C , a fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ continuava presente.



Figura 4.4.2 Microestrutura de amostra $\text{Nd}_{30}\text{Fe}_{70}$ aquecida a 715°C , mostrando a fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ polarizada e o eutético polarizável na região intergranular (160x) (foto C34-20).

A hipótese de formação congruente foi excluída pelo exame da amostra $\text{Nd}_{30}\text{Fe}_{70}$ aquecida a 797°C , onde a fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ já não se encontra presente, sendo a microestrutura formada exclusivamente pelas fases $\text{Nd-}\alpha$ e $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$. Caso a fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ tivesse formação congruente, ela deveria estar presente na microestrutura, pois a temperatura liquidus de formação de $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ estaria necessariamente numa temperatura superior a 1210°C . Conforme o diagrama Nd-Fe apresentado na figura 2.5.2, esta é a temperatura liquidus de formação da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ para aquela composição química, que seria metaestável caso a fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ tivesse formação congruente. As reações

metaestáveis ocorrem necessariamente em temperaturas inferiores às transformações estáveis. Neste caso, a fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ deveria continuar presente na microestrutura da amostra aquecida a 797°C , com uma porcentagem em peso da ordem de 76%, sendo o restante líquido.

A hipótese de formação peritética da fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$, por outro lado, é consistente com a tendência geral dos diagramas binários TR-MT, e assim o evento térmico em torno de 790°C deve corresponder à temperatura de transformação peritética de $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ em líquido e $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$. Os dois experimentos isotérmicos mostram que a transformação deva situar-se entre 770 e 797°C , propondo-se então que a transição peritética se dê a 780°C .

Resultados bastante semelhantes aos aqui observados para a temperatura de transição peritética foram encontrados por CABRAL (1991), que os interpretou de maneira similar. Foram observados eventos a 772 e 783°C , no primeiro aquecimento de amostras contendo a nova fase.

Admitida a formação peritética da fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$, pode-se atribuir ao evento endotérmico invariante que ocorre em torno de 687°C , a reação eutética $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17} + \text{Nd-}\alpha \leftrightarrow \text{L}$. A microestrutura da figura 4.4.2 sugere que tenha ocorrido fusão parcial da amostra, no aquecimento a 715°C , em acordo com a hipótese proposta.

A temperatura do eutético estável $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17} + \text{Nd-}\alpha \leftrightarrow \text{L}$ pode ser diferenciada daquela do eutético metaestável $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \text{Nd-}\alpha \leftrightarrow \text{L}$ nos sete experimentos de desestabilização da nova fase, comparando as temperaturas onde ocorreram os eventos endotérmicos do primeiro e o segundo aquecimentos. No primeiro havia $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ na amostra, no segundo apenas $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$. A tabela 4.4.3 mostra os resultados obtidos:

Tabela 4.4.3 Eventos endotérmicos associados aos eutéticos.

amostra	trat. térm. (dias)	1° aquec. (°C)	2° aquec (°C)
Nd ₂₅ Fe ₇₅	40	687	-
Nd ₃₀ Fe ₇₀	48	703	-
Nd ₄₀ Fe ₆₀	40	690	686
Nd ₅₀ Fe ₅₀	20	680	679
Nd ₅₀ Fe ₅₀	20	678	679
Nd ₅₀ Fe ₅₀	40	688	679
Nd ₆₅ Fe ₃₅	20	685	681
valor médio de T _{eut} :		687	681
desvio padrão:		±8	±3

As incertezas associadas aos valores médios das duas temperaturas as torna indiferenciáveis. Entretanto, termodinâmica prevê que o eutético estável $\text{Nd}_{517}\text{Fe}_{17} + \text{Nd-}\alpha \leftrightarrow \text{L}$ deve ocorrer em temperatura superior a do eutético metaestável $\text{Nd}_{217}\text{Fe}_{17} + \text{Nd-}\alpha \leftrightarrow \text{L}$. A figura 4.4.3 apresenta uma nova versão do diagrama binário, combinando os diagramas estável (LANDGRAF et al. 1990a, 1990b) e metaestável. Nessa figura diferenciou-se as duas temperaturas eutéticas.

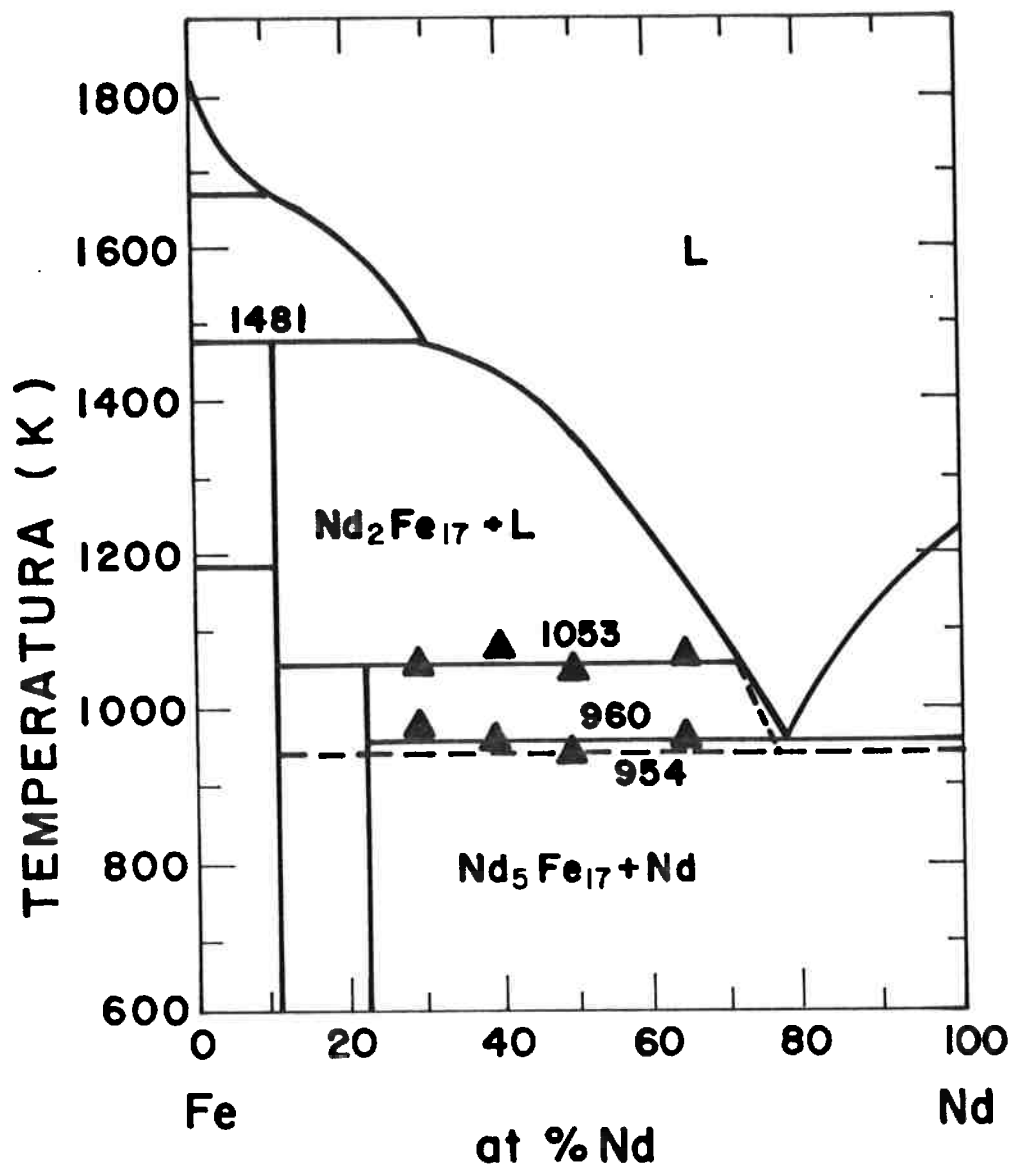


Figura 4.4.3 Nova versão proposta para o diagrama binário Nd-Fe.

As linhas tracejadas da figura 4.4.3 correspondem aos equilíbrios metaestáveis e as linhas cheias aos equilíbrios estáveis, ainda que as curvas liquidus estáveis não tenham sido experimentalmente determinadas.

O valor aqui atribuído para a temperatura do eutético metaestável $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \text{Nd-}\alpha \leftrightarrow \text{L}$ (681°C) é semelhante ao citado por CABRAL (1991), (680°C), e inferior àqueles encontrados por CHIN et al. (1987), (690°C), por SCHNEIDER et al. (1987a) (685°C), e por FAUDOT et al. (1989) (684,5°C).

FAUDOT et al. (1989) fizeram suas medidas no primeiro aquecimento de amostras e sua taxa de aquecimento no DTA foi de 20 K/min, taxa que deve superestimar a temperatura do eutético (vide seção 3.7). SCHNEIDER et al. (1987a), por sua vez, utilizaram dados obtidos no resfriamento, onde sistematicamente ocorriam dois picos exotérmicos, espaçados de 10°C. Sua temperatura eutética de 685°C corresponde ao valor médio dos picos de mais alta temperatura. CHIN et al. (1987) utilizaram cadinho de nitreto de boro para evitar contaminação por alumínio dos cadinhos de alumina, que rebaixaria a temperatura do eutético, mas não detalham seus resultados experimentais. Não se sabe se ocorreu duplo pico naqueles experimentos. CABRAL (1991), por outro lado, confirmou a ocorrência do duplo pico no resfriamento e também atribuiu o pico de temperatura mais alta ao eutético L \leftrightarrow Nd₂Fe₁₇ + Nd- α , encontrando temperatura média de 680°C. Considerando as diferenças experimentais envolvidas, não é possível considerar estabelecida uma temperatura para o eutético L \leftrightarrow Nd₂Fe₁₇ + Nd- α com incerteza menor que \pm 5°C. Por outro lado, a questão da interpretação microestrutural do duplo pico será retomada na seção 4.5.

O reexame do diagrama binário, realizado em consequência da descoberta da nova fase estável, trouxe um resultado importante para a investigação dos ímãs. A microestrutura de solidificação de algumas amostras (por exemplo a figura 4.3.1) exibiu um eutético polarizável, já citado anteriormente no item 4.2. Este eutético é semelhante aquele observado por SCHNEIDER et al. (1987b) em ligas NdFeB, onde atribuiu-se a essa fase um possível papel na nucleação de domínios nos ímãs. Por isso incluiu-se no programa experimental a investigação da microestrutura de solidificação das ligas binárias Nd-Fe.

4.5 Microestruturas de solidificação de ligas binárias NdFe.

4.5.1 Introdução

A importância da microestrutura de solidificação das ligas binárias NdFe foi notada desde o início deste trabalho, quando se concluiu que as altas coercividades das ligas NdFe e NdFeB solidificadas a taxas maiores que 1000 K/min estavam ligadas a uma mesma fase, parte de um eutético metaestável do sistema binário Nd-Fe (SCHNEIDER et al. 1989a,b).

Três constituintes eutéticos foram observados nas ligas binárias Nd-Fe, dependendo da velocidade de resfriamento. Os três são aqui classificados segundo suas morfologias, de acordo com a tipologia de ELLIOT (1977, 1983). Um deles é o eutético $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \text{Nd}$, classificado como um eutético lamelar interrompido. Os outros dois são atribuídos às mesmas fases $A_1 + \text{Nd}$, e a alteração de sua morfologia com a taxa de resfriamento é compatível com os resultados relatados por ELLIOT (1977, 1983). Foram classificados como eutético fibroso e eutético lamelar irregular.

A seção 4.2 investigou amostras resfriadas rapidamente, onde o eutético $A_1 + \text{Nd}$ ocorre com morfologia fibrosa. Esta seção investiga a microestrutura de ligas binárias solidificadas em ensaios de ATD, numa faixa de taxas de resfriamento entre 1 e 20 K/min. Nestas condições, o eutético $A_1 + \text{Nd}$ assume a morfologia lamelar irregular. Este eutético já foi também chamado de "feathery", onde se destacava seu comportamento polarizável (SCHNEIDER et al. 1986).

Esta seção também discute a relação entre a microestrutura e os eventos térmicos dos ensaios de ATD, visando interpretar a seqüência de solidificação das ligas.

4.5.2 Resultados

O efeito da velocidade de resfriamento nos eventos térmicos e microestrutura de ligas submetidas a ensaios de ATD foi investigado em duas ligas, uma hipoeutética, $\text{Nd}_{65}\text{Fe}_{35}$, outra hipereutética, $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$. Os dados experimentais foram gerados em 1989, período de restritas oportunidades de microanálise das amostras. A caracterização das fases foi baseada principalmente em microscopia ótica e ensaios termomagnéticos.

As evidências microestruturais típicas da solidificação de ligas binárias NdFe, previstas pelo diagrama binário metaestável, estão exemplificadas na figura 4.5.1. Apenas duas fases estão presentes na microestrutura da liga hipoeutética, $\text{Nd}_{65}\text{Fe}_{35}$, resfriada lentamente em ensaio de ATD (1 K/min): uma plaqueta de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ proeutético (neste exemplo contendo Nd- α no seu interior), cercada por um halo de Nd- α que dá origem a uma dendrita de Nd- α , numa matriz de eutético Nd- α + $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$. Este eutético será classificado como lamelar interrompido, mais à frente. Esta amostra apresentou apenas um evento termomagnético, 54°C, correspondente a temperatura de Curie da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$.

O aumento da velocidade de resfriamento introduz o constituinte eutético polarizável, que será classificado como lamelar irregular. Tanto o eutético polarizável quanto o eutético $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ + Nd, ambos podem ser identificados na figura 4.5.2, que mostra a microestrutura de uma amostra de composição hipereutética, $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$, oriunda de ensaio de ATD com resfriamento a 5 K/min. Observa-se ali a presença das dendritas de cor cinza da fase Nd- α , o eutético $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ + Nd- α e, no centro da foto, o eutético lamelar, polarizável, com tons amarelado e azul, dependendo da polarização. Essa figura evidencia as características que devem ter levado Schneider a denominá-lo "feathery", "em forma de penas de ave".

Tanto amostras hipoeutéticas quanto hipereutéticas, quando resfriadas a

20 K/min, passam a apresentar maior fração volumétrica do eutético polarizável. A análise termomagnética resulta em dois eventos, um a 245°C e outro a 54°C. A figura 4.5.3 mostra a análise termomagnética de uma amostra de liga $\text{Nd}_{65}\text{Fe}_{35}$, resfriada a 17 K/min, que confirma a presença de dois eventos termomagnéticos, a 54 e a 245°C. O eutético polarizável pode ser visto em maior detalhe na figura 4.2. Seu caráter magnético ficou evidenciado na presença de domínios magnéticos em seu interior. Por esta razão o evento termomagnético a 245°C é atribuído à temperatura de Curie da fase polarizável.

Na seção 4.2 discutiu-se a similaridade entre as temperaturas de Curie dessa fase polarizável e das amostras resfriadas rapidamente, que contem o eutético fibroso. Ali foi feita a proposição de que ambas as morfologias de eutético contem a mesma fase magnética, A_1 .

As tentativas de obter um resultado de análise química dessa fase, via MEV-AED, apresentaram baixa reprodutibilidade. O caráter lamelar da fase, com espessuras em geral abaixo de 1 μm , explica a incerteza de resultados. Seu teor de Nd deve estar entre 32 e 33 at%, conforme apresentado na seção 4.2.

Os ensaios de ATD do resfriamento de amostras hipoeutéticas apresentaram sempre dois eventos exotérmicos muito próximos, em torno da temperatura eutética do sistema Nd-Fe. A seção 2.5 mostrou que a vários autores referem-se a ocorrências semelhantes. A figura 4.5.4 exhibe o efeito da composição química nas intensidades relativas dos picos. As tabelas da seção anterior, 4.4.1 e 4.4.2, mostram que esse duplo pico sempre ocorre na solidificação.

Os resultados microestruturais acima mostraram que dois eutéticos distintos podem ser observados em muitas amostras desses ensaios. A discussão a seguir nega a relação entre os dois picos e os dois eutéticos.

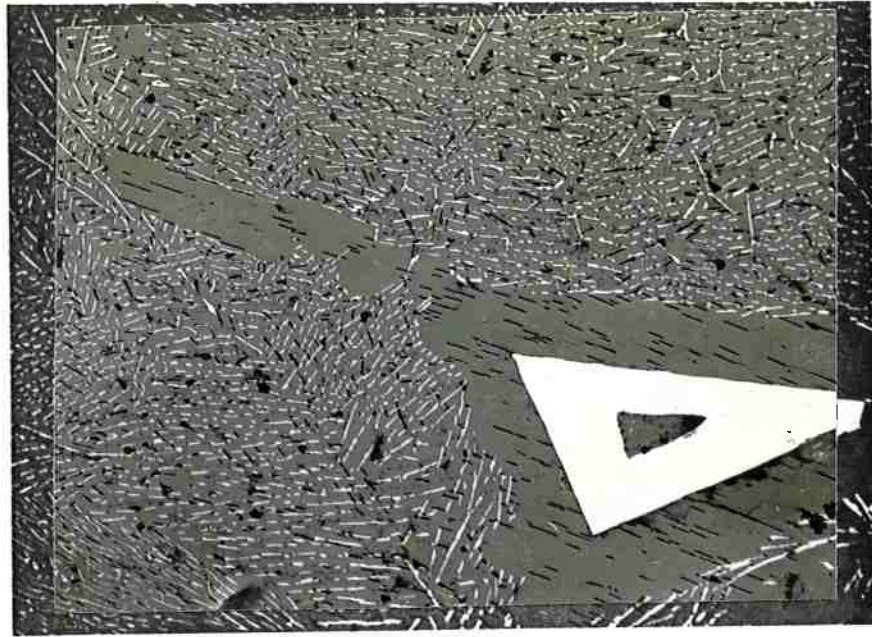


Figura 4.5.1 Microestrutura da liga $\text{Nd}_{65}\text{Fe}_{35}$ submetida a ensaio de ATD, contendo a fase proeutética $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, halo e dendritas de $\text{Nd}-\alpha$, e o eutético $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \text{Nd}-\alpha$. 1000x. (foto X45).



Figura 4.5.2 Eutético polarizável $A_1 + \text{Nd}$, em amostra $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ resfriada a 5 K/min, observada com luz polarizada e prisma de Nomarski. 250x. (foto C4-24).

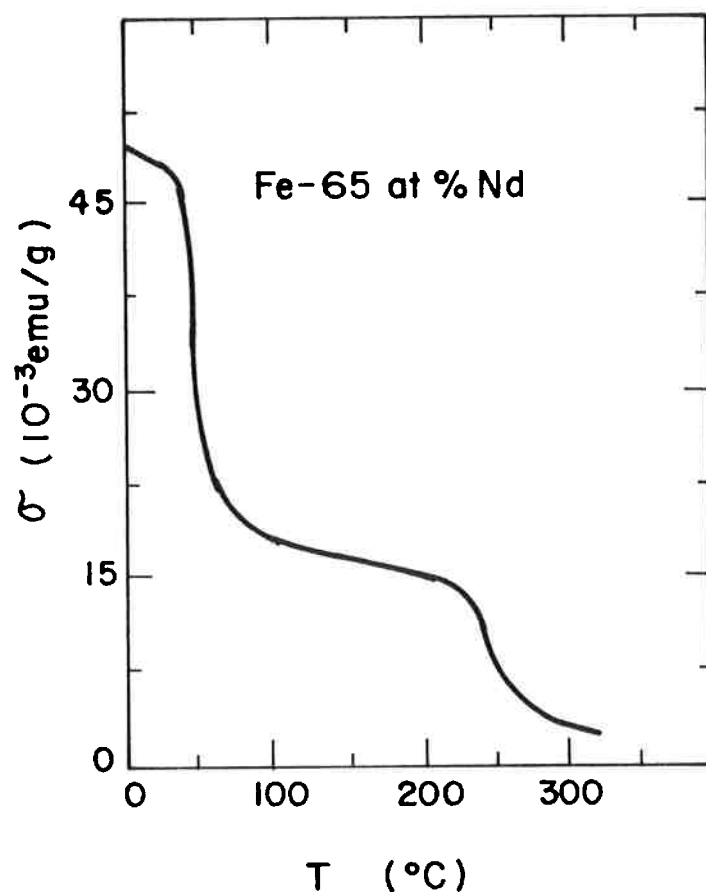


Figura 4.5.3 Variação da magnetização com a temperatura, σ versus T , em amostra $\text{Nd}_{65}\text{Fe}_{35}$, resfriada a 17 K/min. Dois eventos termomagnéticos podem ser notados, um a 50 e outro a 250°C.

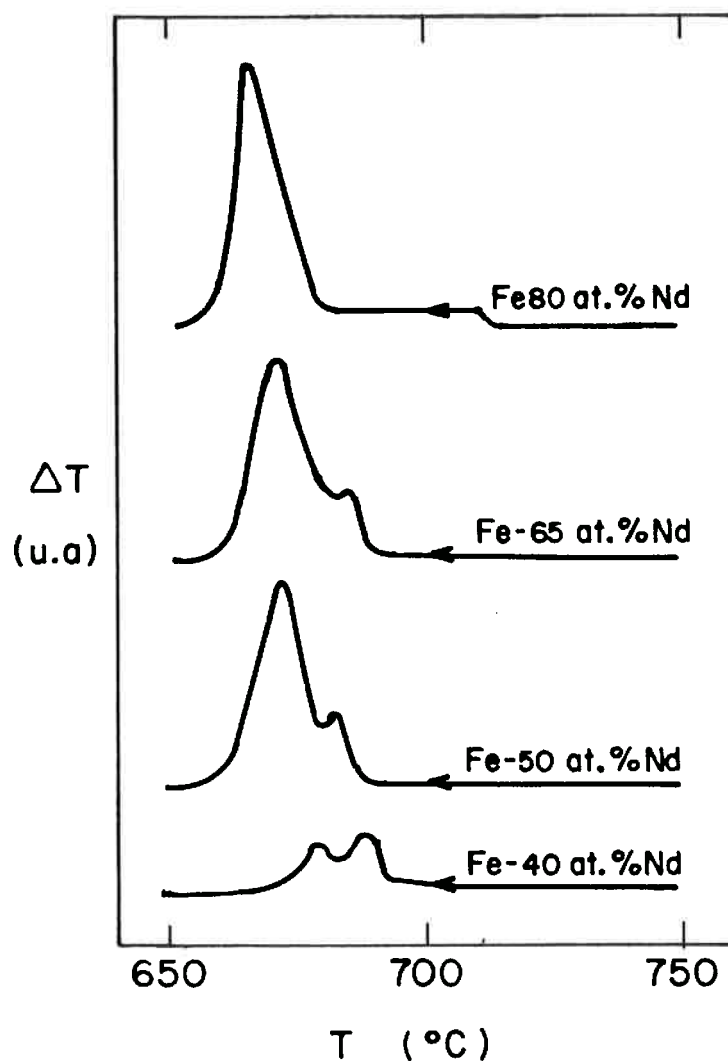


Figura 4.5.4 Segmentos de curvas de análise térmica diferencial de diversas ligas NdFe resfriadas a 5 K/min, mostrando as alturas relativas do duplo pico na temperatura eutética do sistema Nd-Fe. As temperaturas dos eventos térmicos podem ser vistas na tabela 4.4.1.

4.5.3 Discussão

O principal interesse deste trabalho, em relação a microestrutura de solidificação das ligas NdFe, está ligado à presença da fase A_1 na microestrutura de ligas ternárias NdFeB. A caracterização das condições de ocorrência de eutéticos metaestáveis no sistema Nd-Fe pode contribuir para a interpretação das condições que favorecem sua presença nas ligas NdFeB. A discussão sobre o duplo pico de ATD, por outro lado, deve contribuir para esclarecer fenômeno semelhante na análise térmica das ligas NdFeB.

A nova fase estável do sistema Nd-Fe, Nd_5Fe_{17} , não foi encontrada na solidificação das ligas NdFe. São três as microestruturas de eutéticos metaestáveis encontradas nas ligas do sistema Nd-Fe:

1. O eutético $A_1 + Nd$ encontrado no resfriamento rápido (Figuras 4.2.3 a 4.2.10, por exemplo), que atribui alta coercividade às ligas fundidas.
2. O eutético $A_1 + Nd$ encontrado nas ligas resfriadas entre 20 e 5 K/min, dito polarizável, lamelar ou "feathery", exemplificado nas figuras 4.5.2 e 4.2..
3. O eutético $Nd_2Fe_{17} + Nd$, exemplificado na figura 4.5.1.

Para evitar a utilização de nomenclaturas imprecisas e até enganosas (vários autores chamam o eutético do resfriamento rápido de "eutético globular", por exemplo), procurou-se caracterizar essas microestruturas segundo os critérios de classificação de eutéticos sumarizados por ELLIOT (1977), baseado na abordagem de CROKER et al. (1973).

Segundo esses autores, as morfologias de crescimento de eutéticos podem ser classificadas como regulares ou anômalas, dependendo da tendência das fases ao facetamento. As fases intermediárias TR-MT em geral têm estrutura cristalina complexa, de baixa simetria, com forte tendência a formar cristais facetados. Os eutéticos anômalos podem ser, por sua vez,

classificados como fibroso, lamelar interrompido, irregular, complexo regular ou quase regular, dependendo da fração volumétrica da fase facetada e da entropia de solução, conforme mostra a figura 4.5.5 extraída de ELLIOT (1977).

A nomenclatura acima citada foi proposta por AMBRÓZIO F^o (1977). A estrutura lamelar interrompida já foi chamada de lamelar quebrada (de "broken lamelar"), em LANDGRAF; MISSELL (1991), mas a expressão "lamelar interrompida" reflete mais precisamente a relação entre sua morfologia e crescimento. A estrutura irregular ("irregular flake") descreve bem o eutético Al-Si não modificado, mas ao aplicar-se ao eutético do ferro fundido cinzento, tem sido denominada "lamelar" (SOUZA SANTOS; CASTELO BRANCO 1989). Utiliza-se aqui a expressão lamelar irregular.

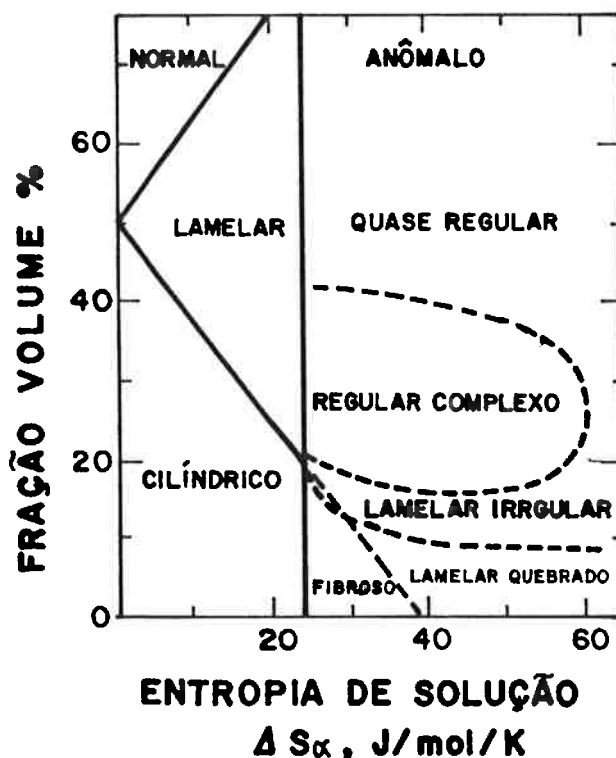


Figura 4.5.5 Classificação de microestruturas de eutéticos, segundo CROKER et al. (1973). Figura retirada de ELLIOT (1977).

Segundo a figura 4.5.5, o caráter regular ou anômalo dos eutéticos depende da entropia de solução da fase. O valor da entropia de solução da fase na reação eutética poderia ser calculado dividindo-se a sua entalpia de fusão pela temperatura do eutético. Não se dispõe da entalpia de fusão da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, mas o hábito de crescimento facetado da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ proeutética indica que o eutético seja do tipo facetado-não-facetado.

O eutético $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \text{Nd-}\alpha$ deve então enquadrar-se em uma das subdivisões dos eutéticos anômalos. A fração volumétrica da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ no eutético pode ser calculada em 13%, aproximadamente, baseando-se na composição do eutético (FAUDOT et al. 1989), das fases $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ e Nd (teor de ferro inferior a 0,5% em peso), e nas densidades cristalográficas de ambas as fases. Segundo ELLIOT (1983), esse eutético poderia ser irregular fibroso, lamelar interrompido ou lamelar irregular, dependendo também da velocidade de solidificação.

A microestrutura da figura 4.5.1 não é suficiente para estabelecer sua classificação. Submetendo-se este eutético a um ataque químico seletivo com ácido tartárico (2% em água, 30 min em ultrassom) é possível observar o seu aspecto tridimensional, que ajuda a elucidar sua morfologia.

A figura 4.5.6, fotografia de MEV obtida da liga $\text{Nd}_{65}\text{Fe}_{35}$ resfriada a 5 K/min em ensaio de ATD e submetida a ataque seletivo, mostra a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$. A presença de lamelas que se ramificam no próprio plano das lamelas é a principal evidência utilizada por ELLIOT (1983) para caracterizar a morfologia lamelar interrompida. Segundo esse autor, a ramificação surge devido à oclusão parcial da lamela, no crescimento da fase não-facetada.

As duas outras morfologias de eutético são atribuídas ao eutético metaestável $A_1 + \text{Nd}$, conforme discutido no capítulo 4.2. A classificação dessas duas morfologias é prejudicada pela insuficiência de dados sobre a fase A_1 , pois nem ao menos seu hábito de crescimento não-cooperativo é conhecido. Baseando-se na composição química do eutético, analisada por

MEV-AED em 75%Nd, na composição da fase, estimada em 33%Nd, e supondo uma densidade em torno de $7,5 \text{ g/cm}^3$, estimou-se em 25% a fração volumétrica da fase A_1 no eutético.

O eutético produzido pelo resfriamento rápido, cuja microestrutura pode ser vista nas figuras 4.2.3 a 4.2.10 e 4.5.7.a, tem seu aspecto tridimensional exibido na figura 4.5.7.b. Essa morfologia foi classificada como um eutético fibroso, pela semelhança com o eutético Al-Si modificado (ELLIOT, 1983).

O eutético polarizável produzido na solidificação de ligas NdFe resfriadas entre 5 e 20 K/min, (figuras 4.5.2 e 4.5.8.a), quando submetido a ataque seletivo, tem o aspecto tridimensional apresentado na figura 4.5.8.b. Pelo seu aspecto lamelar e pela presença de ramificações fora do plano das lamelas, este eutético foi classificado como lamelar irregular. Essa é uma das morfologias do eutético austenita-grafita, onde a ramificação se dá também em outros planos.

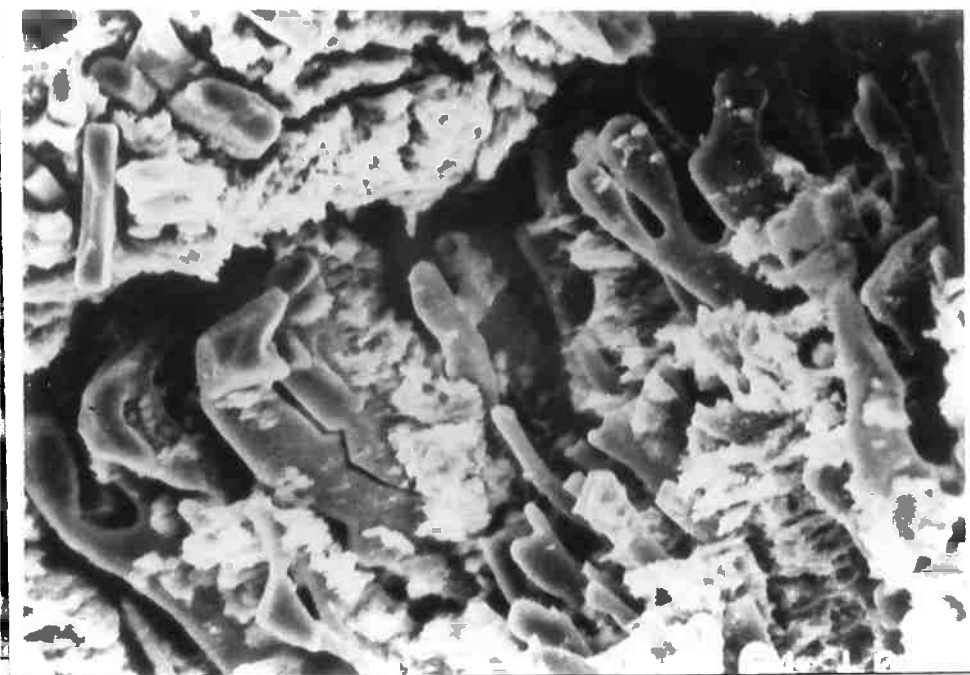


Figura 4.5.6 Aspecto tridimensional da fase Nd_2Fe_{17} no eutético lamelar interrompido, após ataque seletivo. Observada em MEV.

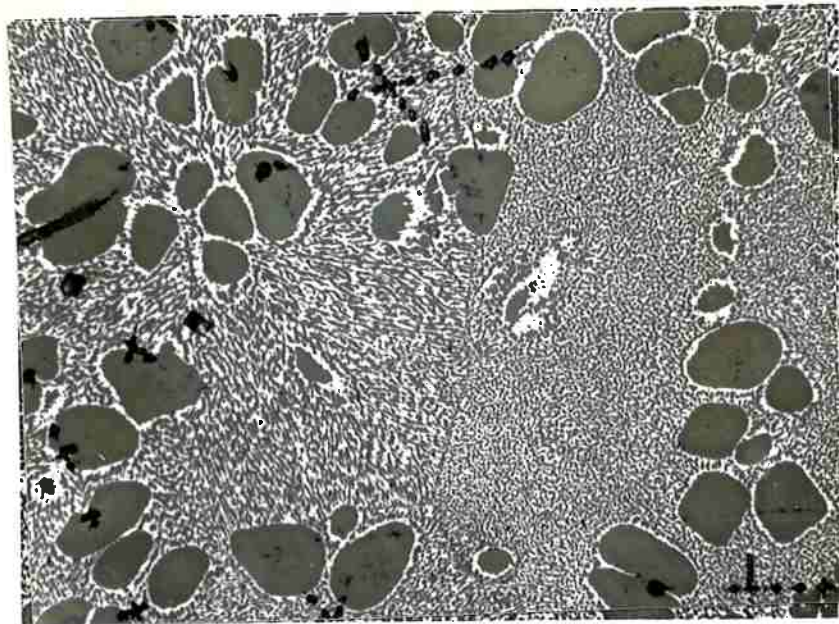


Figura 4.5.7.a Micrografia do eutético fibroso $A_1 + Nd$ em liga $Nd_{80}Fe_{20}$ solidificada rapidamente (1000x) (foto X62)

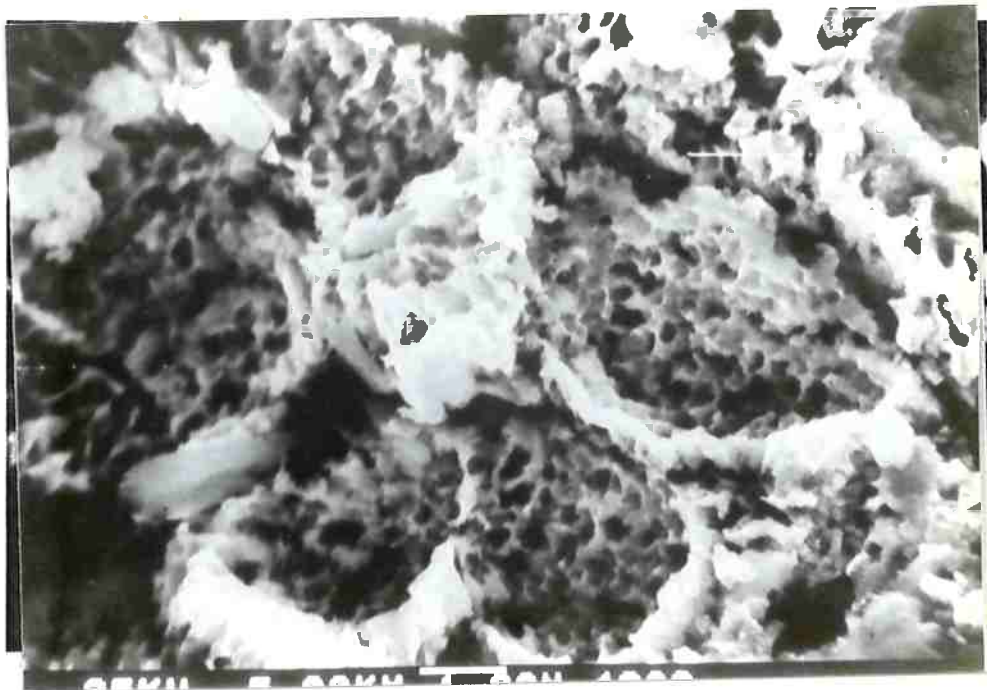


Figura 4.5.7.b Aspecto tridimensional da fase A_1 do eutético fibroso, na mesma liga da figura 4.5.7.a, após ataque seletivo. Observada em MEV (5000x).

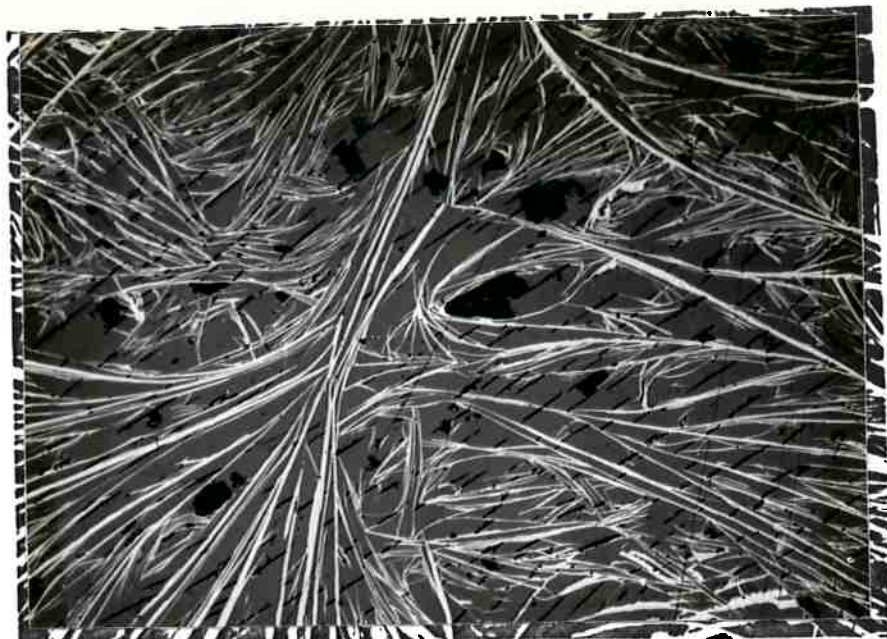


Figura 4.5.8.a Micrografia do eutético lamelar irregular $A_1 + Nd$ na liga $Nd_{65}Fe_{35}$ solidificada a uma taxa de 17 K/min (1000x) (foto X76).

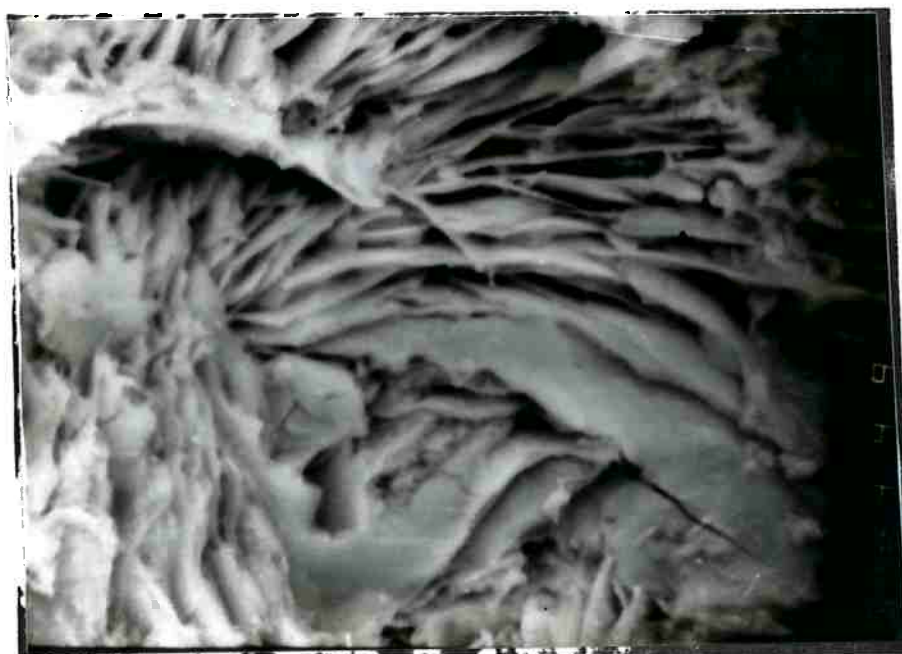


Figura 4.5.8.b Aspecto tridimensional da fase A_1 do eutético lamelar irregular, após ataque seletivo. Observada em MEV. (2000x).

As diferenças microestruturais dos dois eutéticos $A_1 + Nd$ seriam provocadas pela diferença de taxa de resfriamento, muito maior no caso da amostra solidificada no forno de soleira refrigerada, que resulta no eutético fibroso. Alterações da taxa de resfriamento provocam alterações semelhantes na morfologia dos eutéticos Al-Si e austenita-grafita, que também passam de um eutético lamelar irregular para um eutético fibroso com o aumento da taxa de resfriamento (ELLIOT, 1983).

Tendo estabelecido uma nomenclatura para os diferentes eutéticos metaestáveis deste sistema, passa-se a discutir as relações entre microestruturas e eventos térmicos dos ensaios de ATD, em particular o problema do duplo pico exotérmico encontrado no final da solidificação. Este duplo pico já havia sido observado por RAY (1969), no sistema Pr-Fe, sem uma solução inequívoca: foi proposto que o pico de mais alta temperatura correspondesse a uma transformação peritética, e que o segundo pico fosse o eutético $PrFe_2 + Pr-\alpha$. A fase $PrFe_2$ não foi identificada, apenas sugerida como possível solução para o problema do duplo pico.

Quando o eutético polarizável foi observado pela primeira vez (SCHNEIDER et al. 1987a), em amostras binárias Nd-Fe, sua presença foi creditada a contaminação por oxigênio, oriundo de uma possível reação entre o metal líquido e o cadinho. A este eutético foi atribuída a causa do evento térmico de mais baixa temperatura, no duplo pico que se observa na solidificação final das ligas NdFe.

CABRAL; GAMA (1989a) também observaram o duplo pico, apesar de evitarem a reação do líquido com o cadinho, utilizando revestimento de tântalo. Creditaram o duplo pico à ocorrência de fases metaestáveis, acrescentando que o pico de mais baixa temperatura tende a ser mais intenso. Segundo SCHNEIDER et al. (1987a), os dois picos se dão a 685 e 675°C, enquanto para CABRAL; GAMA (1989a) suas temperaturas são 680 e 670°C.

CABRAL (1991) posteriormente criticou a hipótese de associação do duplo

pico com o duplo eutético, baseando-se na ausência de duplo pico no aquecimento. Considera que o entendimento para o duplo evento térmico permanece ainda confuso, mas supõe que, apesar da falta de evidências experimentais, a hipótese mais provável seja a sucessão dos eutéticos metaestável $L \leftrightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \text{Nd(ss)}$ e estável $L \leftrightarrow \text{Nd}_5\text{Fe}_{17} + \text{Nd(ss)}$. Esta hipótese não explicaria, entretanto, a ocorrência de duplo pico no sistema Pr-Fe, que não tem uma fase estável correspondente a $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$.

Os resultados aqui obtidos confirmam a existência do duplo pico e de duas morfologias de eutético. A figura 4.5.4 mostrou que as intensidades relativas do duplo pico variam com o teor de Nd, para composições hipoeutéticas: quanto menor o teor de Nd menor a altura do pico de mais baixa temperatura. A liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$, hipereutética, apresenta um só pico.

A vinculação do duplo pico aos dois eutéticos, apesar de ser uma solução atraente pela sua simplicidade, apresenta alguns problemas: a microestrutura de várias amostras não confirma a correlação número de picos-número de eutéticos. As amostras $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$, por exemplo, exibem frequentemente os dois eutéticos, mas nunca o duplo pico. Por outro lado, uma amostra de liga $\text{Nd}_{65}\text{Fe}_{35}$, solidificada na mais baixa taxa de resfriamento utilizada nesta série, 1 K/min, apresentou dois picos muito nítidos, o segundo (de mais baixa temperatura) mais intenso que o primeiro, apesar da sua microestrutura exibir quase exclusivamente o eutético $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \text{Nd-}\alpha$.

Baseando-se nas indicações de que a fase A_1 é menos estável que a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, supõe-se que ela deva exigir maior superresfriamento para se formar. A coexistência do eutético $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \text{Nd-}\alpha$ e do eutético lamelar irregular $A_1 + \text{Nd-}\alpha$ em várias amostras de ATD, onde este último ocorre sempre nas últimas regiões a solidificar, pode ser creditada a um superresfriamento do líquido. Nas amostras $\text{Nd}_{65}\text{Fe}_{35}$ e $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ resfriadas a 5 K/min, com pequena fração volumétrica do eutético polarizável, o evento

exotérmico da reação eutética iniciado a 680°C somente se extinguiu 25°C abaixo. Nas amostras resfriadas a 15 K/min, que apresentaram grande fração volumétrica do eutético polarizável, o evento se completou 55°C abaixo do início da reação eutética. Não se pode dizer, entretanto, que o líquido foi submetido a todo esse superresfriamento, pois deve haver um gradiente térmico entre o líquido e o termopar sob o cadinho. Ainda assim, algum superresfriamento deve estar presente. Mesmo na amostra resfriada a 1 K/min, o evento exotérmico da solidificação só se completou 10°C abaixo do início do segundo pico.

Se o duplo pico não pode ser correlacionado com o duplo eutético, como acima descrito, como explicar sua ocorrência? Que evidências oferece a microestrutura? Todas as ligas hipoeutéticas, em qualquer taxa de resfriamento, apresentam halos de Nd em torno das plaquetas de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ proeutético, incluindo dendritas que crescem a partir do halo, como mostra a figura 4.5.1. A presença dessas microestruturas primárias hipereutéticas de Nd não seria admissível numa liga hipoeutética. Esta situação, entretanto, é encontrável em vários sistemas binários onde a fase proeutética é facetada.

LUX (1972) descreveu a formação de halo nas ligas hipereutéticas Fe-C e Al-Si como um eutético divorciado, ou seja, sem crescimento conjunto das duas fases. O crescimento conjunto ("coupled growth", ou crescimento acoplado), depende da nucleação das duas fases. LUX (1972) afirma que eutéticos divorciados podem ser encontrados quando uma fase não nucleia a outra, seja porque a nucleação de uma delas é difícil ou porque a formação do halo leva ao completo encapsulamento da fase proeutética. Caso isso aconteça, o crescimento da fase facetada passa a depender da difusão através do envelope da segunda fase, e as partículas podem parar de crescer. A continuidade da solidificação dependerá de nova nucleação da fase facetada.

Para levar em consideração o efeito do superresfriamento, LUX (1972) descreveu o modelo da zona de crescimento eutético acoplado, formulado por

KOFLER (1950) e SCHEIL (1946), que delimita a região de composições químicas e superresfriamento onde o crescimento das duas fases do eutético se dá conjuntamente. A zona de crescimento acoplado pode ser simétrica ou assimétrica. A figura 4.5.9 adapta o modelo para o caso do sistema Nd-Fe, assumindo a assimetria da zona devido ao comportamento facetado da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, baseando-se no modelo de KOFLER (1950) para Fe-C.

Segundo esse modelo, a solidificação de uma liga hipoeutética se inicia normalmente, no ponto 1 da figura 4.5.9. Quando se atinge a temperatura eutética o líquido está no ponto 2. Caso não se forme a fase Nd- α , a contínua formação de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ e o superresfriamento do líquido levaria a uma região (ponto 3) que está fora da zona de crescimento acoplado, de maneira que as duas fases não podem crescer simultaneamente. Quando a segunda fase é nucleada, na forma de cristais primários (neste caso as dendritas de Nd- α), o líquido se enriquece em Fe, penetrando a zona de crescimento acoplado (ponto 4). Só aí o crescimento eutético conjunto pode ser iniciado. Este modelo não explica, entretanto, a existência do duplo pico do ensaio de ATD.

Uma explicação para o duplo pico foi formulada (LANDGRAF et al. 1990a,b), baseando-se no modelo da zona de crescimento acoplado, mas propondo uma alteração na seqüência de solidificação (ver figura 4.5.10): o pico de mais alta temperatura seria iniciado com a deposição de Nd- α sobre a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ proeutética (ponto 2), e o total envelopamento desta fase interromperia a transformação, extinguindo o pico (ponto 3). O contínuo resfriamento imposto pelo ensaio de ATD levaria a um superresfriamento tal que o crescimento conjunto seria finalmente iniciado (ponto 4), originando o segundo pico.

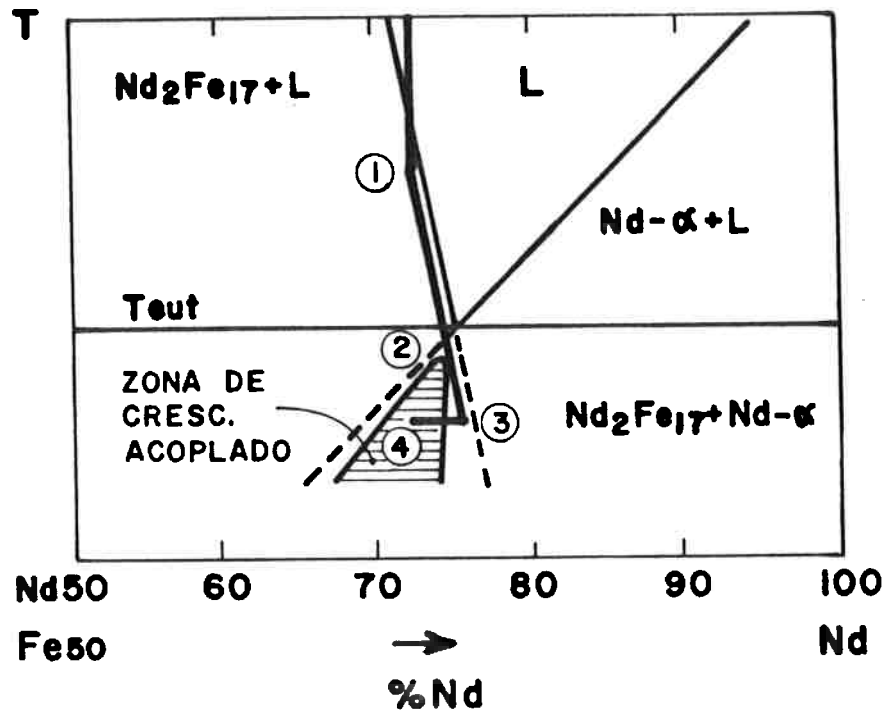


Figura 4.5.9 Localização hipotética da zona de crescimento acoplado do eutético $Nd_2Fe_{17} + Nd-\alpha$ e seqüência de solidificação, adaptado de LUX (1972).

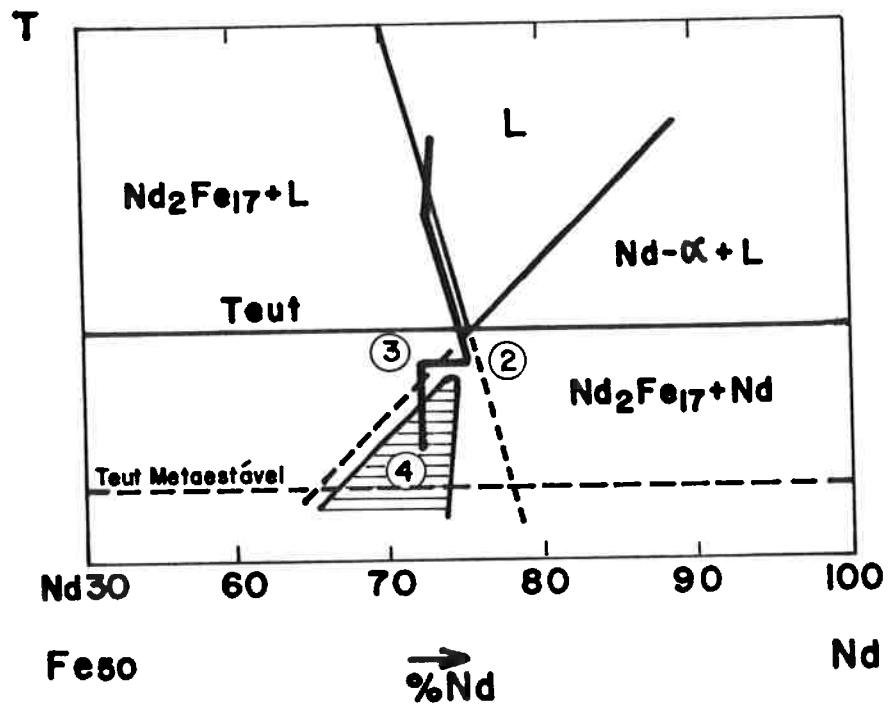


Figura 4.5.10 Proposição de seqüência de solidificação baseada na zona de crescimento acoplado, para explicar a existência do duplo pico.

Esta hipótese poderia também explicar a mudança de intensidades relativas dos picos em função do teor de Nd da liga, apresentado na figura 4.5.4. Quanto menor o teor de Nd da liga, maior a quantidade de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ proeutético existente, maior superfície disponível desta fase para o eutético divorciado, restando menor volume de líquido para solidificar conjuntamente. Se o primeiro pico é devido ao eutético divorciado, entende-se a diminuição relativa do segundo pico.

Como explicar a presença dos dois eutéticos diferentes na microestrutura, sem a existência de dois picos exotérmicos a eles associados? Levando-se em conta a faixa de temperaturas coberta pelo segundo pico, já citada anteriormente. É possível que o segundo eutético ocorra superpondo-se ao primeiro, no curso dos mais de 20°C que separam o início e o fim do evento exotérmico.

O capítulo 4.6 discutirá a solidificação de ligas ternárias NdFeB, onde também se formam os eutéticos fibroso e lamelar irregular contendo $\text{A}_1 + \text{Nd}$. Algumas conclusões desta seção 4.5 serão utilizadas na discussão da seqüência de solidificação das ligas ternárias.

4.6 Reexame do diagrama ternário Nd-Fe-B

4.6.1 Introdução

A observação de fases desconhecidas na microestrutura dos ímãs, localizadas na região rica em Nd e associadas ao final da solidificação das ligas NdFeB (SCHNEIDER et al. 1987b), justificou um reexame da superfície liquidus do diagrama ternário.

A investigação de uma seção vertical do diagrama ternário, utilizando a técnica de análise térmica diferencial, teve como objetivo explicitar mais claramente o final da seqüência de solidificação de ligas de composição relacionada aos ímãs. Ao escolher um corte a Nd constante, 60 at%, todas as ligas deverão ter uma grande fração volumétrica do último líquido a solidificar-se. Segundo MATSUURA et al. (1985), o final da solidificação ocorreria na composição eutética, $\text{Nd}_{68}\text{Fe}_{25}\text{B}_7$.

A presença da fase A_1 nas ligas solidificadas rapidamente indica a ocorrência de fases metaestáveis na solidificação. Uma das questões aqui investigadas trata da forma de descrever a ocorrência dessa metaestabilidade no diagrama ternário.

Os resultados experimentais obtidos são conflitantes com o diagrama de MATSUURA et al. (1985) e permitem propor uma alteração da superfície liquidus que dá conta do surgimento de uma fase metaestável.

4.6.2 Resultados

Catorze ligas contendo 60 at%Nd e diferentes teores de Fe e B foram fundidas. Admitindo a validade dos triângulos de equilíbrio trifásico no estado sólido, propostos por BUSCHOW et al. (1986), as composições foram distribuídas nos três triângulos trifásicos considerados relevantes para a

solidificação dos ímãs: os triângulos $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ - ϕ -Nd, ϕ - η -Nd e η - ρ -Nd. Note-se que, ao admitir a proposição de BUSCHOW et al. (1986), desconsidera-se a ocorrência da fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$, pois ela só ocorre após tratamentos térmicos prolongados. A figura 4.6.1 mostra em linhas tracejadas qual seria a intervenção da fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ no diagrama, e localiza as ligas examinadas no presente trabalho. As ligas, caracterizadas pelos seus teores de boro em átomos por cento, estão assim distribuídas:

no triângulo $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ - ϕ -Nd: ligas com 0,45%, 0,89% e 1,7%B.

sobre a linha ϕ -Nd: a liga contendo 2,67%B.

no triângulo ϕ - η -Nd: as ligas com 3,8%, 5%, 7%, 9%, 11%, 13% e 15%.

sobre a linha η -Nd: a liga contendo 20%B.

no triângulo η - ρ -Nd: as ligas contendo 25% e 30%B.

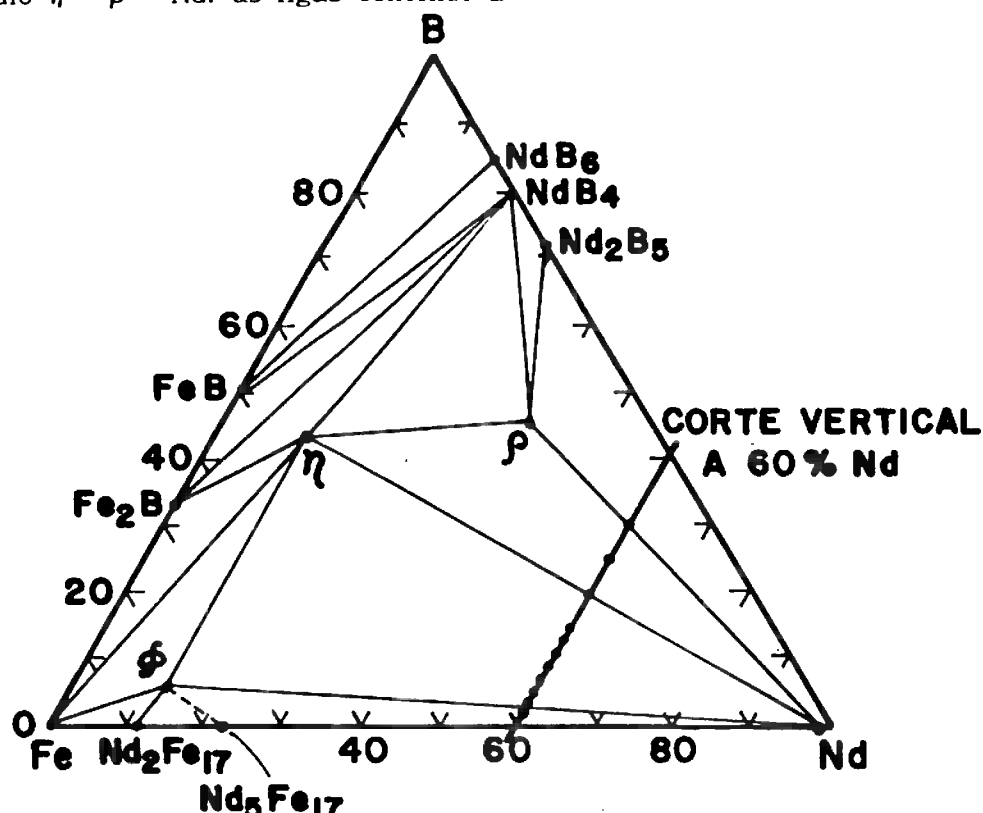


Figura 4.6.1 Localização das ligas do corte vertical a 60%Nd, no corte isotérmico do sistema Nd-Fe-B. Figura baseada em BUSCHOW et al. (1986), adaptada para substituir fase Nd_2FeB_3 por $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$ e introduzir $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ (CABRAL, 1991).

A maior parte das ligas foram fundidas no LMM-IFUSP, utilizando Fe eletrolítico, Nd 99,9% puro e B 99% puro, enquanto as ligas contendo 11, 15, 25 e 30 at% foram fundidas no Pulvermetallurgisches Laboratorium (PML) de Stuttgart, utilizando Fe eletrolítico, Nd 99,9% e Fe-B fornecido pela Alpha Metals. Constatou-se posteriormente, pela presença de fases espúrias na microestrutura das ligas fundidas no PML, que as amostras estavam contaminadas por silício, oriundo do Fe-B utilizado.

A microestrutura das amostras no estado bruto de fusão mostra que a fase A_1 fibrosa, presente nas ligas binárias e ternárias descritas no item 4.2, está presente nas ligas da seção vertical de Nd constante, desde zero até 20 at%B. As figuras 4.6.2 a 4.6.5 exemplificam essa observação, nas ligas contendo 1,78%, 2,67%, 13% e 20%B.

A tabela 4.6.1 resume os eventos térmicos dos ensaios de ATD realizados tanto no LMM-IFUSP quanto no PML-Stuttgart. A maior parte dos ensaios foi realizada em cadinhos de alumina protegidos com camada de Nd_2O_3 para evitar contaminação por alumínio, proteção essa que a análise química por MEV-AED revelou nem sempre ser eficiente. A alternativa de encapsulamento por folha de tântalo, sugerida pelo professor Sérgio Gama, minimizou os riscos de contaminação por alumínio sem dar evidências de contaminação por Ta. Note-se que todos os ensaios de ATD que utilizaram folha de Ta tiveram baixa temperatura máxima de aquecimento. A figura 4.6.6 exemplifica o aspecto geral de amostra encapsulada com folha de tântalo, onde se nota a molhabilidade do Ta pelo líquido, deixando um vazio no interior da amostra. A figura 4.6.7 exhibe o aspecto de amostra protegida com a lama de Nd_2O_3 , onde ocorreu um acúmulo de óxido de Nd na parte inferior da amostra. Estes óxidos podem vir tanto da lama protetora quanto da própria amostra, pois ocorrem também nas amostras fundidas com proteção de tântalo.

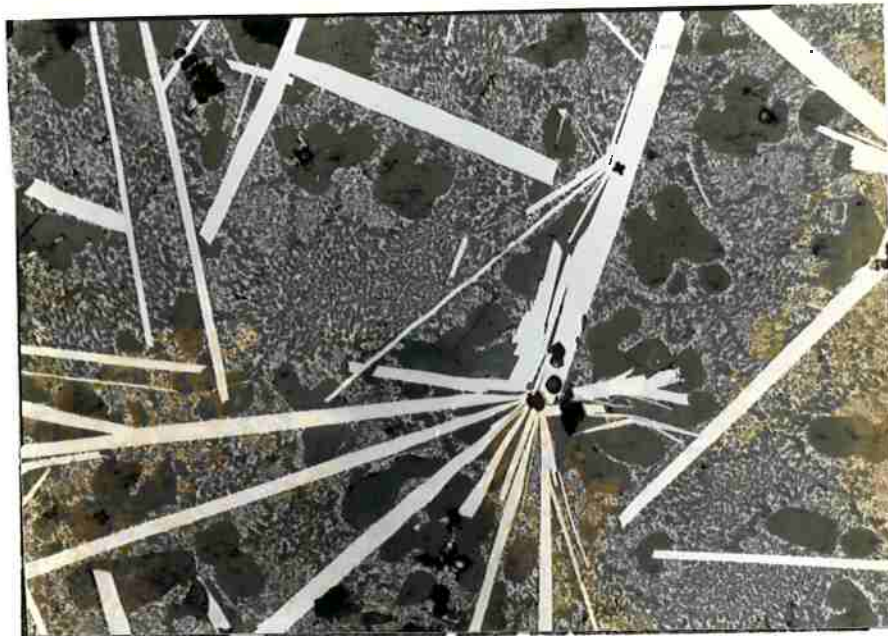


Figura 4.6.2 Microestrutura da liga $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{38,2}\text{B}_{1,8}$ bruta de fusão, mostrando a presença do eutético fibroso $\text{A}_1 + \text{Nd}$. 800x. (foto X282).

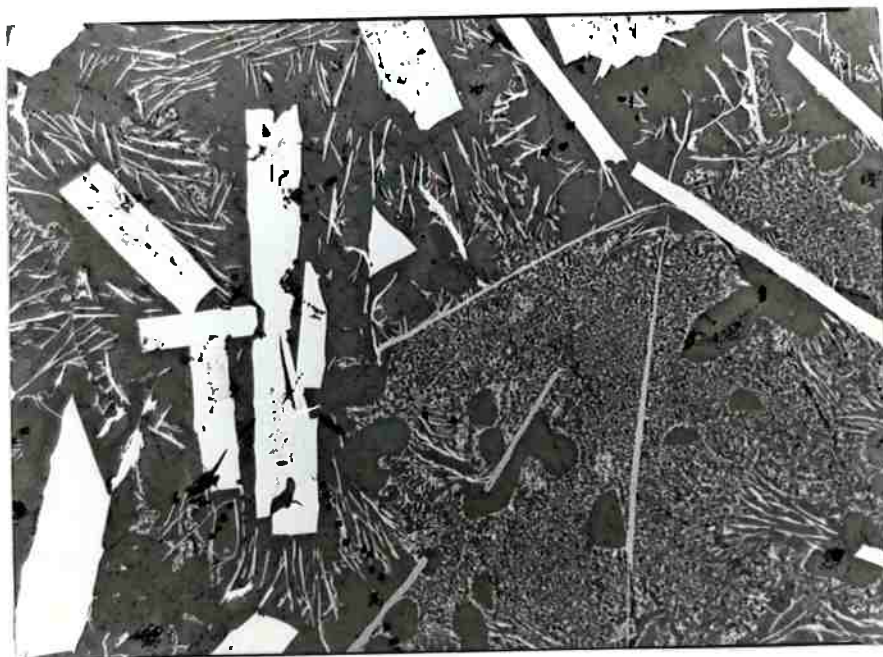


Figura 4.6.3 Microestrutura da liga $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{37,3}\text{B}_{2,7}$ bruta de fusão, mostrando a presença do eutético fibroso $\text{A}_1 + \text{Nd}$. 800x. (foto X283).

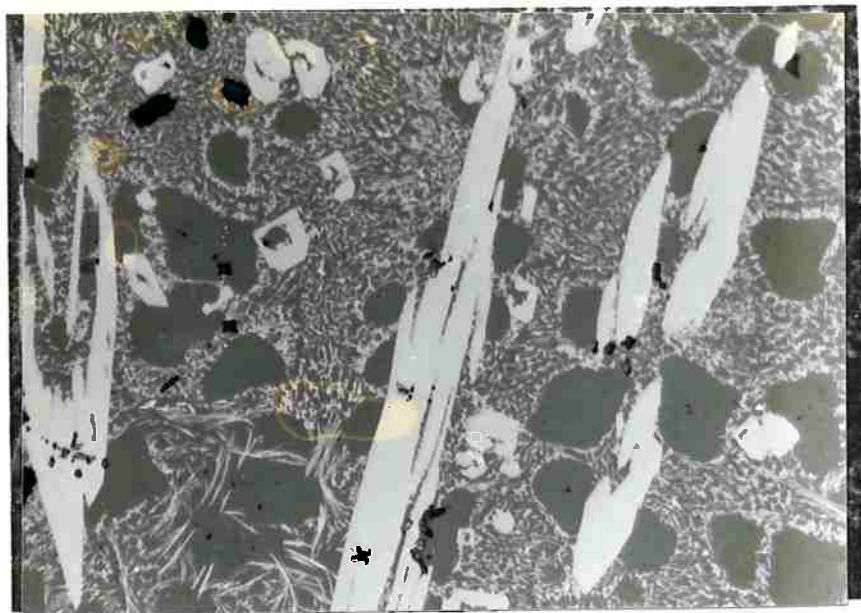


Figura 4.6.4 Microestrutura da liga $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{27}\text{B}_{13}$ bruta de fusão, mostrando a presença do eutético fibroso $\text{A}_1 + \text{Nd}$. 1000x. (foto X165).

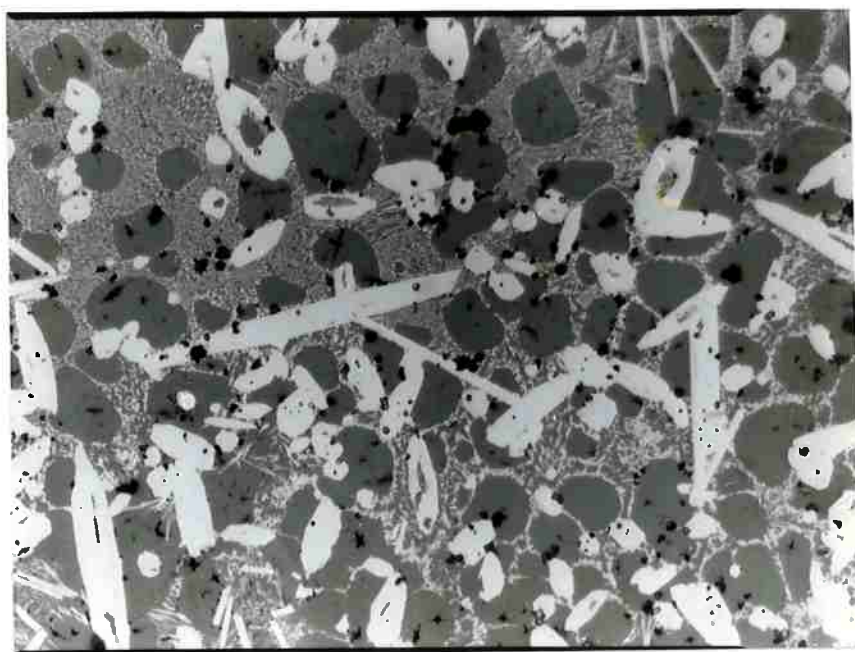


Figura 4.6.5 Microestrutura da liga $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{B}_{20}$ bruta de fusão, mostrando a presença do eutético fibroso $\text{A}_1 + \text{Nd}$. 1000x. (foto X164).



Figura 4.6.6 Microestrutura da liga $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{37,3}\text{B}_{2,7}$ ATD, mostrando aspecto geral de amostra embrulhada em Ta. 30x. (foto 5-31).

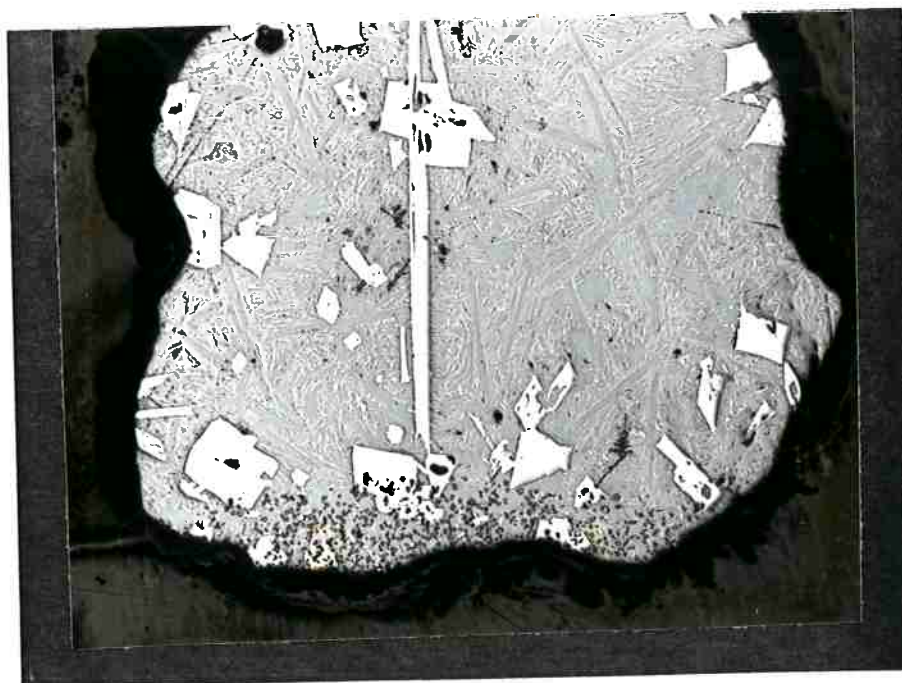


Figura 4.6.7 Microestrutura da liga $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{35}\text{B}_5$ ATD, mostrando aspecto geral de amostra ensaiada com lama de Nd_2O_3 . 25x. (foto X273).

Tabela 4.6.1 Eventos térmicos em ensaios ATD de amostras ternárias.

%Fe	%B	data	rampa	eventos térmicos (°C)				T _{max}
				eutetico	sec. prim.			
39,55 (IFUSP)	0,45	22/03/91 (Ta)	A	682				973
			R(10)	682, 691,	826			977
			A	680				
			R(5)	685, 695,	855			972
39,55 (IFUSP)	0,45	22/03/91 (lama)	A					
			R(10)	685,	702?	?		977
			A	686				
			R(5)	691,	702	864		
39,11 (IFUSP)	0,89	16/03/91 (Ta)	A(10)	685				880
			R(5)	682, 693				
			A(5)	679				880
			R(0,5)	682, 692, 700				
39,11 (IFUSP)	0,89	15/03/91 (Ta)	A(10)	675				1012
			R(10)	687,	704,	?	957	
			A(5)	683				1012
			R(5)	699, 707			948	
38,2 (IFUSP)	1,8	23/03/91 (Ta)	A(10)	681				1004
			R(10)	682, 693			941	
			A(5)	675, 682			955	1007
			R(5)	684, 693	935?	956		
37,3 (IFUSP)	2,67	05/03/91 (Ta)	A(10)	702				1078
			R(10)	675, 697, 710,	895	963		
			A(5)	680, 692, 703				1078
			R(5)	682, 709, 718	?	960		
37,3 (PML)	2,7	24/10/90 (lama)	A(10)	672, 700				1050
			R(10)	667, 693, 704	931	962		
			A(5)	664, 678, 695				1060
			R(5)	672, 691, 704	945	964		
36,2 (IFUSP)	3,8	25/03/91 (Ta)	A(10)	697				1002
			R(10)	680, 697, 707		932?		
			A(5)	675, 680, 690		931	1007	
			R(5)	678, 701, 711	928	952		
35 (IFUSP)	5	10/10/90 (lama)	A(10)					1173
			R(10)	681, 701, 714	922	956		
			A(5)	679, 702		974	1161	
			R(5)	684, 704, 721	920	958		
35	5	09/10/90 (lama)	A(10)					1073
			R(10)	672, 696, 708	906	969		
			A(5)	672, 693			1062	
			R(5)	677, 699, 712	918	959		

%Fe	%B	data	rampa	eventos térmicos (°C)		
				Teut.	Tsec. prim.	Tmax.
33	7 (IFUSP)	28/02/90 (lama)	A(10)	698		1082
			R(10)	682, 702, 713	891 997	1076
			A(5)	677, 702		
			R(5)	684, 700, 718	912 1012	
33	7	01/10/90 (lama)	A(5)			1055
			R(5)	690, 699, 722	831 1001	
31	9 (IFUSP)	13/11/90 (lama)	A(10)	685	858 993	1046
			R(13)	664, 698	855 997	
31	9	08/10/90 (lama)	A(10)	689	843	1124
			R(10)	670, 695, 705	? 993	
			A(5)	681, 694		1120
			R(5)	679, 700, 713	865 994	
27	13 (IFUSP)	26/02/90 (lama)	A(10)	698		1182
			R(10)	680, 706	1051	
			A(5)	678, 700		1180
			R(5)	682, 698, 712	1068	
25	15 (PML)	16/10/90 (lama)	A(10)	655, 688	? 1088	1155
			R(10)	656, 667, 691	1060	
			A(5)	655, 674, 690	1088	1144
			R(5)	661, 672, 710	1067	
20	20 (IFUSP)	25/02/90 (lama)	A(10)	700,	765	1182
			R(10)	665, 700, 725	1108	
			A(5)	650, 667, 690		1176
			R(5)	?, 695, 722	1120	
20	20 TT 15 dias a 600 C)	21/11/90 (lama)	A(3)	692		735
			R(3)	689		
			A(5)	692		727
			R(5)	690		
15	25 (PML)	05/10/90 (lama)	A(10)	688, 712, 745		1382
			R(10)	656, 677, 741	1127	
			A(5)	643, 664/685 742		1228
			R(5)	634, 658/682 740	1125	
15	25	19/10/90 (lama)	A(10)			1171
			R(10)	649, 689, 740	1101	
			A(5)	667, 685, 742		1170
			R(5)	653, 707	1101	
10	30 (PML)	29/10/90 (lama)	A(5)	591, 611, 684	852 1055	1192
			R(5)	602, 681	855 1037	
10	30	29/10/90 (lama)	A	650, 680, 712,	873 1063	1274
			R	652	1063?	

A interpretação das fases presentes na microestrutura das amostras submetidas aos ensaios de ATD será aqui descrita. A interpretação da seqüência de solidificação será apresentada na seção 4.6.3.

Os constituintes microestruturais foram inicialmente caracterizados por seu aspecto na microscopia ótica, e posteriormente as fases foram identificadas por análise química em MEV-AED, baseando-se nos seus teores de Nd e Fe.

Oito constituintes foram identificados na microestrutura das amostras de ensaio de ATD dessas ligas, quando não ocorre contaminação de alumínio ou silício: três constituintes bifásicos e cinco monofásicos. Não foi encontrada qualquer evidência da presença da fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ na microestrutura.

Os cinco constituintes monofásicos incluem a fase Nd- α em forma de dendritas e quatro outras fases diferenciáveis por microscopia ótica, todas aparentando formar-se no seio de grande quantidade de líquido, tendo liberdade para tornar evidente seus hábitos de crescimento facetado. Essas características sugerem que os cinco constituintes monofásicos sejam fases proeutéticas.

A identificação da composição química dos constituintes monofásicos foi realizada por análise através de MEV-AED, em diferentes instrumentos, conforme apresentado no capítulo 3. Como a análise por AED não permitiu análise de boro (mesmo em instrumentos cujos manuais indicavam ser possível essa análise, como os equipamentos JEOL com detectores NORAN Zmax), as fases foram analisadas supondo sua ausência. Todas as análises quantitativas foram feitas sem o uso de padrões, utilizando a correção de número atômico, absorção e fluorescência de raios-x, ZAF. A tabela 4.6.2 mostra as composições estequiométricas das fases envolvidas:

Tabela 4.6.2 Composições das três fases intermetálicas do sistema Nd-Fe-B, estequiométricas e com exclusão de boro.

ases	estequiom.	Zatom (esteq)			Zatom (sem B)	
		Nd	Fe	B	Nd	Fe
		ϕ	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	11,8	82,4	5,9
η	$\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$	12,1	44,0	44,0	21,6	78,4
ρ	$\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$	38,5	15,4	46,1	71,4	28,6

No microscópio Cambridge do MPI-Stuttgart, com detector LINK e calibração com cobalto, observou-se que uma variável importante para a precisão analítica é a compatibilidade da tensão de aceleração do feixe de elétrons com a tensão de aceleração utilizada no estabelecimento do padrão virtual. A tabela 4.6.3 mostra a diferença analítica provocada pela não observância deste procedimento. Inicialmente, no MPI-Stuttgart, a tensão utilizada foi de 15 kV, visando diminuir o volume de amostra excitado pelo feixe. Ao constatar o erro sistemático que se observa na tabela 4.6.3, retomou-se a tensão de 20 kV e a exatidão foi melhorada.

Tabela 4.6.3. Resultados analíticos em MEV-AED Cambridge-LINK com diferentes tensões de feixe de elétrons.

fases	estequiom.*	tensão 15 kV	tensão 20 kV
	at% Nd	at% Nd	at% Nd
ϕ	12,5	13,6	12,4
η	21,6	24,0	21,9
ρ	71,4	73,4	70,5

* teor de Nd estequiométrico supondo ausência de boro.

Na tabela acima apresentou-se os valores médios encontrados em cada fase. A seção 3.6 apresentou dados sobre incertezas e exatidão das análises químicas via MEV-AED. Seria interessante oferecer dados estatísticos de desvio padrão das medidas, mas o número típico de resultados utilizados para a obtenção daquelas médias foi três, o que dá pouco significado à apresentação de desvio padrão. A amplitude de variação dos resultados, entretanto, foi pequena. Exemplificando para o caso da fase ϕ , os resultados obtidos com tensão de 15 kV, que resultaram no valor médio de 13,6%Nd exibido na tabela 4.6.3 foram 13,4; 13,5; 13,6 e 13,8% Nd. Comportamento semelhante foi posteriormente constatado em todos os instrumentos investigados: o valor médio pode variar, entre instrumentos, mas a amplitude de variação de resultados em cada um é sistematicamente pequena (da ordem de 0,5%).

Um dos constituintes monofásicos que ocorrem em ligas com teor de boro abaixo de 1,8% deveria ser o intermetálico $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$. A análise dessa fase no microscópio Cambridge-Link do Departamento de Eng. Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica, confirmou o teor de Nd esperado: 10,5%Nd. É importante notar que mesmo duas fases de composição química semelhante, como as fases $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ e ϕ , são diferenciáveis por MEV-AED.

A principal ferramenta de análise microestrutural utilizada foi a microscopia ótica. Assim, as características que diferenciam esses 5

constituintes monofásicos ao microscópio ótico devem ser explicitadas:

A fase Nd- α , matriz cinza da microestrutura, é a fase predominante desta seção vertical $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_x\text{B}_{1-x}$. Além de apresentar-se na forma de dendritas, é também a matriz dos diversos eutéticos presentes. Por ser uma fase de alta reatividade química, oxida-se com rapidez, deteriorando o polimento em algumas horas e a própria amostra em alguns meses. É facilmente removida por ataque profundo.

A projeção liquidus de MATSUURA et al. (1985) prevê a ocorrência desses cinco constituintes monofásicos, Nd- α , $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, ϕ , η e ρ como fases proeutéticas de ligas contendo 60 at%Nd e teores variáveis de boro. Entretanto, já foi mostrado na seção 4.5 que, no caso do binário Nd-Fe, a presença de dendritas da fase Nd- α pode estar associada com um eutético divorciado $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \text{Nd-}\alpha$. O mesmo pode ocorrer no ternário Nd-Fe-B.

A figura 4.6.8 mostra três constituintes monofásicos. Ali pode-se notar uma particularidade microestrutural típica da fase Nd- α , em amostras de ensaio de ATD. Apresenta frequentemente riscos escuros na direção longa da dendrita, que não devem ser riscos de polimento. A microestrutura exhibe esses conjuntos de riscos em diferentes direções, sempre ao longo do comprimento da dendrita. Note-se que esses riscos estão presentes nos eutéticos contíguos às dendritas, sugerindo que a matriz do eutético tenha sido nucleada pela dendrita, mantendo a mesma direção cristalográfica. Não há uma explicação microestrutural para a formação desses riscos escuros, sabendo-se apenas que eles não ocorrem nas amostras resfriadas rapidamente.

A fase η , $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$, tem pequena anisotropia ótica, hábito de crescimento em longos prismas de base losangular, as vezes com furos cilíndricos ao longo do eixo maior. Aspecto microestrutural de agulhas ou de losangos, com frequentes ilhas de Nd em seu interior preenchendo os furos cilíndricos, exemplificada na figura 4.6.8. Presente nas ligas com teor de boro entre 2,7 e 20%B.

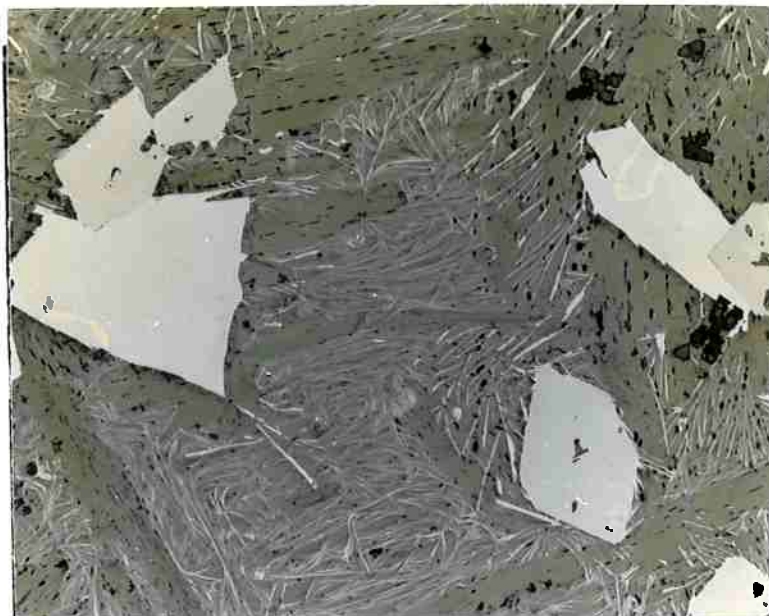


Figura 4.6.8 Microestrutura de amostra $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{35}\text{B}_5$ de ensaio ATD, exibindo dendritas da fase Nd- α e os constituintes monofásicos ϕ e η . A fase η é mais escura que a fase ϕ , e tem sempre orifícios preenchidos com Nd- α em seu interior. 125x. (foto X274).

A fase ϕ , $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, é facilmente identificada pela presença de domínios magnéticos. Presente nas ligas com teor de boro entre 0,45 e 15%B. Dos três compostos ternários, a fase ϕ é a de tonalidade mais clara na observação sem ataque nem luz polarizada. Apresenta dendritas de Nd ao seu redor, mas frequentemente tem eutéticos contíguos, como mostra a figura 4.6.8.

A fase ρ , $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$, de grande anisotropia ótica, hábito de crescimento em plaquetas, aspecto microestrutural de agulhas com grande relação comprimento/espessura, conforme exemplificado na figura 4.6.9. Presente nas ligas com teor de boro acima de 20%.



Figura 4.6.9 Microestrutura de amostra $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{B}_{20}$ ATD, mostrando três plaquetas da fase ρ polarizadas em tons diferentes. 250x. (foto C37-)

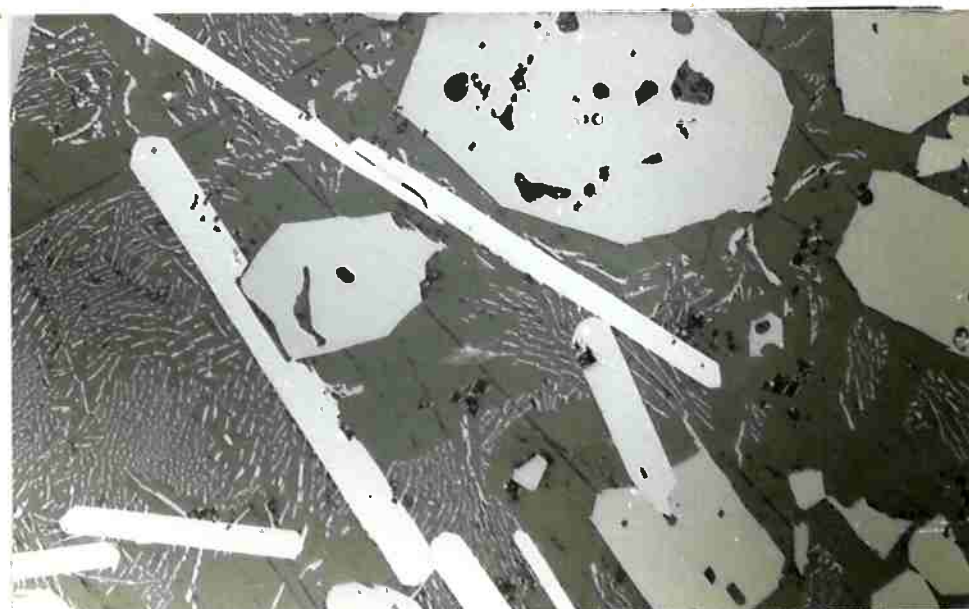


Figura 4.6.10 Microestrutura de amostra $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{39,5}\text{B}_{0,5}$ ATD, mostrando o hábito de crescimento hexagonal da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, junto de plaquetas da fase ϕ exibindo domínios. 160x. (foto C27-4)

A fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ tem aspecto microestrutural de plaquetas com tendência hexagonal, um pouco mais escura que a fase ϕ . Sempre cercada por halo de Nd, no máximo apresenta uma lamela originando-se num vértice e nucleando um eutético $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \text{Nd}$, como mostra a figura 4.6.10. Presente nas ligas com teor de boro entre 0 e 1,8%, sempre coexistindo com a fase ϕ .

Além dos constituintes monofásicos, a microestrutura mostra constituintes bifásicos que podem ser classificados como eutéticos. Nas amostras onde a contaminação por alumínio ou silício é baixa, observa-se a presença de três diferentes morfologias de eutético, as três contendo duas fases apenas, sendo aqui chamadas de eutéticos bifásicos.

O único caso de eutético trifásico com evidências de crescimento cooperativo, encontrado neste trabalho, ocorreu nas várias ligas com alto teor de boro, fundidas no PML-Stuttgart com Fe-B contaminado com Si. Este eutético trifásico está exemplificado na figura 4.6.11.

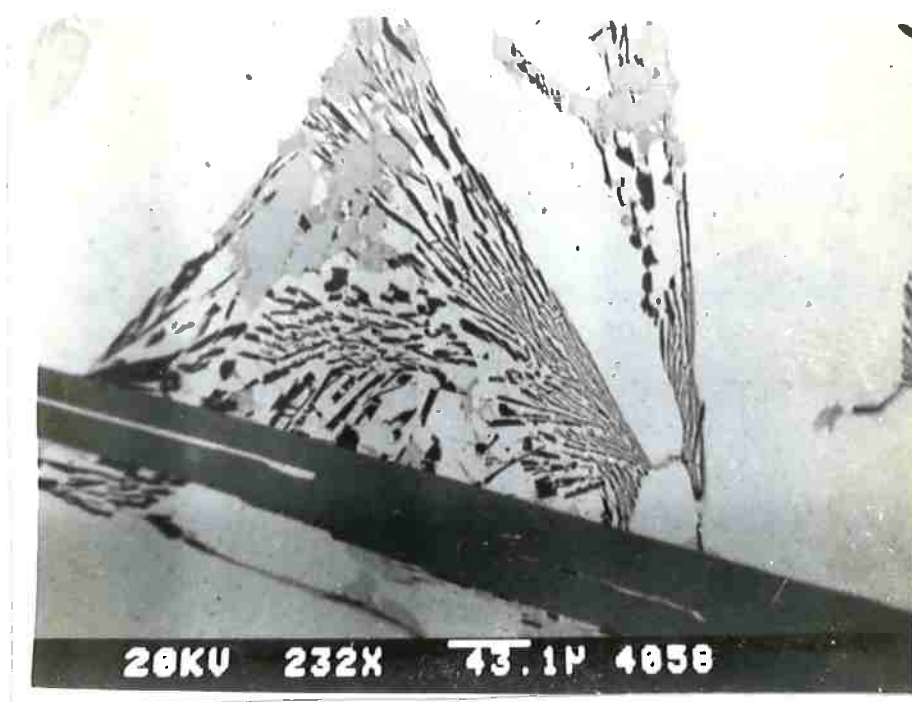


Figura 4.6.11. Eutético trifásico presente na amostra de ensaio ATD da liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{10}\text{B}_{10}$. Ver no texto a descrição da microestrutura. 230x. (foto B -7)

A amostra de ATD da liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{10}\text{B}_{10}$ mostra dendritas de Nd, uma agulha escura da fase ρ e um eutético trifásico que tem Nd como matriz, $\text{Nd}_{33}\text{Fe}_{51}\text{Al}_{16}$ como a fase escura e $\text{Nd}_{64}\text{Fe}_2\text{Al}_8\text{Si}_{26}$ como a fase clara. A fase escura corresponde à fase δ do sistema Nd-Fe-Al, enquanto a fase clara não é conhecida.

Excluindo-se o eutético trifásico, presente apenas nas amostras contaminadas com alumínio ou silício, três eutéticos bifásicos podem ser observados na microestrutura, todos tendo a fase Nd como matriz. Um deles tem lamelas mais grossas, de mais de 1 μm de espessura, enquanto os outros dois deles têm morfologias semelhantes aos observados no sistema binário Nd-Fe, o eutético lamelar interrompido de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \text{Nd-}\alpha$, e um eutético polarizável semelhante ao eutético lamelar irregular $A_1 + \text{Nd-}\alpha$, descrito na seção 4.5. As figuras 4.6.12 e 4.6.13 mostram exemplos onde três e dois eutéticos coexistem.

O primeiro é um eutético formado pela matriz Nd- α e uma fase com domínios magnéticos, de interfaces angulares e maior espessura que os dois eutéticos anteriores. Foi possível confirmar por análise química via MEV-AED que a fase magnética deste eutético está em torno de 12,5%Nd, sendo portanto a fase ϕ . Concluiu-se que este constituinte bifásico é um eutético Nd- $\alpha + \phi$.

O segundo, o eutético $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \text{Nd-}\alpha$, foi identificado inicialmente pelo aspecto microestrutural da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ imersa na matriz de Nd- α , em elipses alongadas e discos, de espessura micrométrica, típicos da morfologia lamelar interrompida e idênticos aos observados no sistema binário. A figura 4.6.12 exemplifica sua ocorrência. Suas pequenas dimensões prejudicam a identificação inequívoca por MEV-AED, mas os resultados obtidos confirmam teor de Nd inferior a 12%, o que o distingue da fase ϕ .

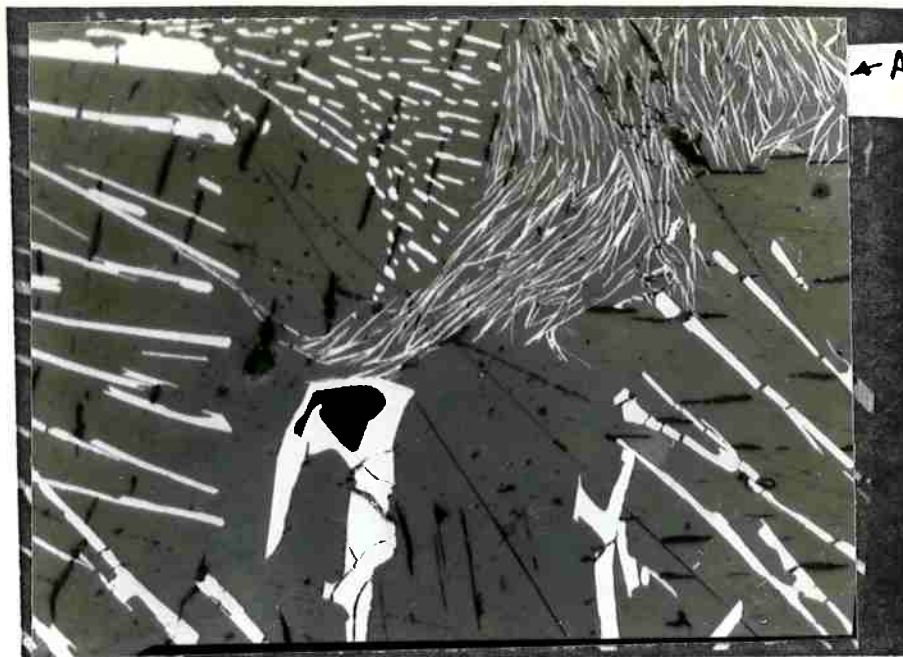


Figura 4.6.12 Microestrutura de amostra $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{33}\text{B}_7$ ATD, resfriada a 1 K/min, mostrando a coexistência dos três eutéticos bifásicos, $\text{Nd} + \phi$, $\text{Nd} + \text{A}_1$ e $\text{Nd} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$. 800x (foto X272).

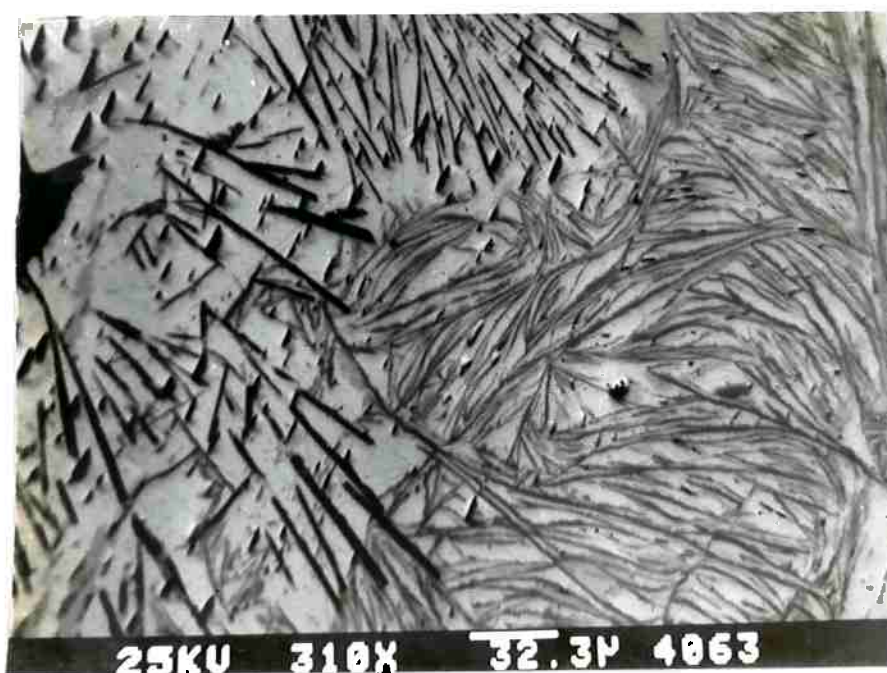


Figura 4.6.13 Imagem de elétrons retroespalhados de amostra $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{31}\text{B}_9$ ATD, mostrando coexistência de dois eutéticos bifásicos $\text{A}_1 + \text{Nd}$ e $\phi + \text{Nd}$.

O terceiro eutético tem morfologia lamelar e apresenta várias semelhanças com o eutético lamelar $A_1 + Nd$ observado nas amostras binárias, figuras 4.5.2 e 4.5.8. A imagem de elétrons retroespalhados apresentada na figura 4.6.13 ressalta, além da morfologia lamelar típica desse eutético, o contraste de composição que sugere que seu teor de Nd seja muito maior que aquele da fase ϕ do eutético vizinho. Os resultados de análise química dessa fase via MEV-AED revelam os mesmos 34%Nd da fase A_1 de ligas binárias, como mostra a tabela 4.6.4.

Tabela 4.6.4 Resultados analíticos obtidos para a fase A_1 .

amostra	cond.	local	%Nd	%Fe	%Al	%Si
$Nd_{80}Fe_{20}$ TT	BF-TT	PML-MPI	34,4	65,3	-	0,3
			34,4	65,2	-	0,3
$Nd_{80}Fe_{20}$	BF-TT	Poli-DEMM	33,2	66,3	0,5	na
			32,5	67,3	0,1	na
			44,2	55,8	-	na
$Nd_{60}Fe_{37,3}B_{2,7}$	ATD	PML-MPI	34,1	65,9	-	na
$Nd_{60}Fe_{31}B_9$	ATD	PML-MPI	35,1	64,3	-	0,3
			41,2	58,0	0,1	-
			36,6	62,7	-	0,7

Além da semelhança química e morfológica, o eutético das ligas ternárias também é polarizável e também apresenta domínios magnéticos, conforme mostra a figura 4.6.14. Para observar esses domínios por efeito Kerr foi necessário utilizar os filtros polarizador e analisador numa defasagem de quase 90° , resultando no alto contraste da figura 4.6.14.

A presença de domínios caracteriza o magnetismo da fase. Amostras $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ e $\text{Nd}_{40}\text{Fe}_{53,5}\text{B}_{6,5}$ resfriadas lentamente apresentaram eventos termomagnéticos a 245 e a 310°C, evidenciando a coexistência das fases A_1 e ϕ (SCHNEIDER et al. 1989a).

A presença de domínios indica também uma alta anisotropia magnética. Essa não é uma característica comum nos compostos intermetálicos à base de ferro e terras-raras (CROAT, 1982). Esse é mais um argumento em favor da identidade entre os eutéticos lamelares das ligas binárias e ternárias.



Figura 4.6.14 Presença de domínios magnéticos no eutético lamelar de liga $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{37,3}\text{B}_{2,7}$ ATD.

A importância de estabelecer a identidade entre os dois eutéticos é devida a uma consequência dessa conclusão: se esse eutético ocorre nas ligas ternárias, é possível a sua solidificação se complete na parede binária do diagrama ternário.

Considerável esforço foi despendido para responder a um questionamento do professor André P. Tschiptschin no exame de qualificação que precedeu esta redação final: como confirmar se o eutético lamelar $A_1 + \text{Nd}$ das ligas

ternárias só ocorre se a solidificação atingir a parede binária do diagrama ternário? A hipótese contrária seria admitir que esse eutético polarizável contém boro. Para responder essa questão, buscou-se técnicas analíticas capazes de identificar boro na microestrutura.

JONES (1987) comparou os limites de detecção de boro de seis técnicas disponíveis na Europa. Abaixo apresentam-se, em ordem decrescente de sensibilidade para teor de boro, essas seis técnicas, listadas com suas conhecidas siglas em inglês:

1. Espectroscopia de massa de íon secundário, SIMS ($10^{-7}\%$)
2. Espectroscopia de massa em microscópio de campo iônico, APFIM ($10^{-1}\%$).
3. Espectroscopia de elétrons Auger, AES (0,5%)
4. Espectrometria de comprimento de onda de raios-x, WDS (1% ?)
5. Espectroscopia de perda de energia de elétrons, EELS (10%)
6. Espectrometria de energia de raios-x, EDS (>10%)

PADILHA; AMBRÓSIO (1989) propuseram nomes e siglas em português para algumas dessas técnicas, que foram aqui adotados. As técnicas aqui disponíveis, e que puderam ser utilizadas com essa finalidade foram a análise por energia dispersiva, AED, a análise por comprimento de onda, ACO, e a espectroscopia de elétrons Auger, EEA.

A análise por AED foi realizada numa nova família de detectores, sensíveis a elementos leves, incluindo boro, segundo o catálogo . A análise por WDS (Análise por Comprimento de Onda em MEV, MEV-ACO) foi tentada com cristal analisador de estearato. A análise por espectroscopia Auger foi feita na UFRJ. A análise por SIMS foi implantada muito recentemente na Escola Politécnica (Junho de 1992), não tendo sido possível utilizar seus resultados neste trabalho.

Boro não é um elemento analisado com frequência no ambiente metalúrgico, e com isso as equipes que dispõem dos equipamentos não têm

experiência na sua detecção. Não foi possível detectar boro nem por MEV-AED nem por MEV-ACO, nos microscópios do campus da USP.

Somente a espectrografia Auger permitiu detectar boro. O instrumento Perkin-Elmer modelo 590A, do Laboratório de Estudos de Materiais e Interfaces, da UFRJ, operado pelo físico Carlos Gatts, encontrou boro na fase η e na fase ϕ , conforme mostra a figura 4.6.15, mas nada detectou na fase Nd- α nem na fase A_1 .

Utilizou-se para a análise uma amostra de liga $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{36,2}\text{B}_{3,8}$ resfriada a 5 K/min, contendo todas essas fases. A figura 4.6.16 mostra a região e as fases que foram analisadas. A lamela de A_1 em forma de bumerangue é uma ocorrência frequente no interior do eutético lamelar, devendo corresponder a um corte quase paralelo à superfície curva da lamela. Os espectros de energia dos elétrons Auger são apresentados a seguir.

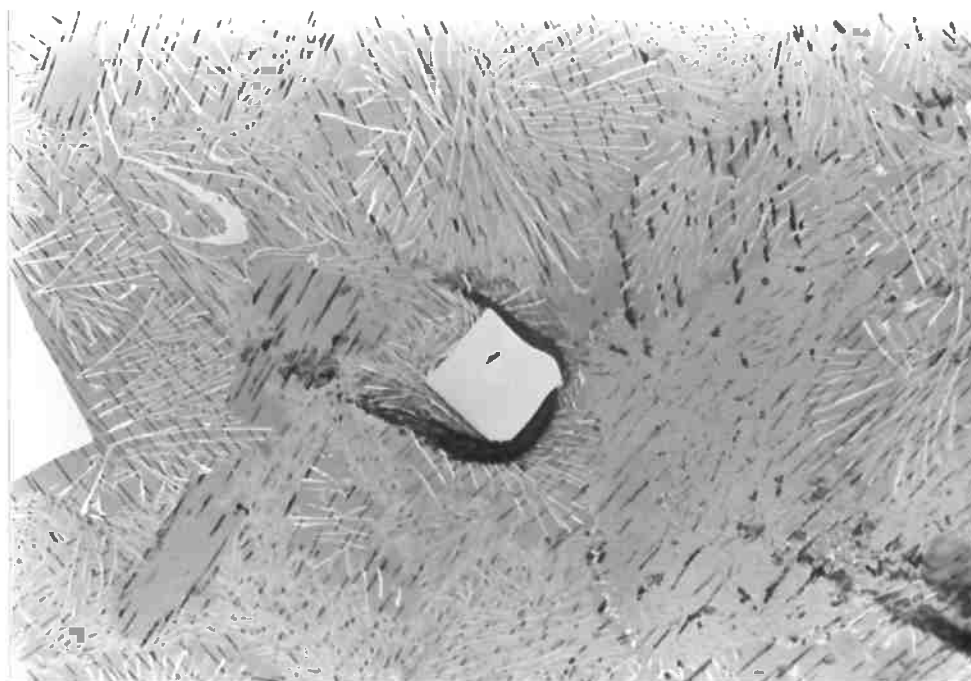


Figura 4.6.16 Microestrutura da amostra $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{36,2}\text{B}_{3,8}$ ATD, na região contendo as fases ϕ , η , Nd e A_1 analisadas por espectroscopia Auger. 160x. (foto 9-2).

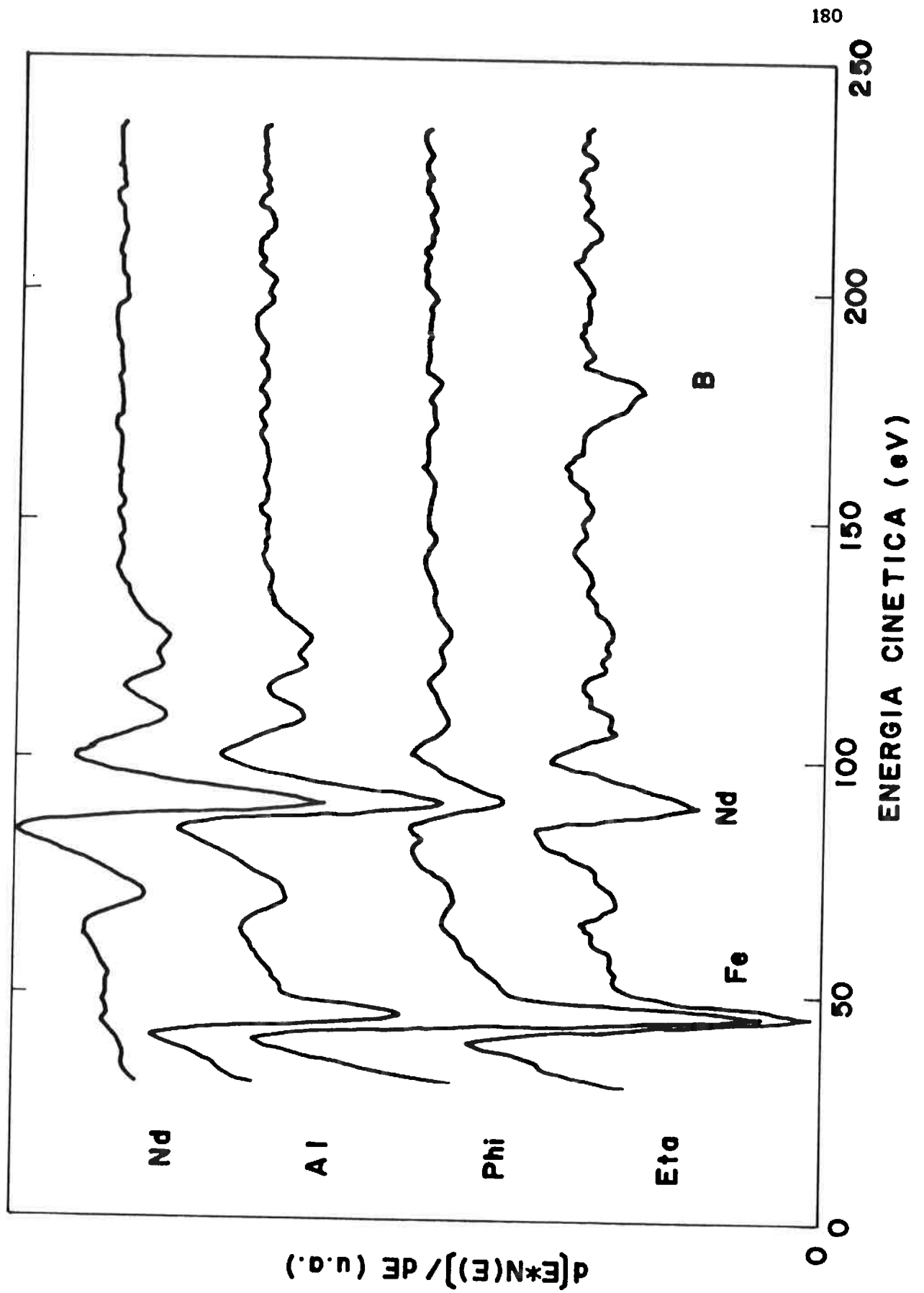


Figura 4.6.15. Espectro Auger de diferentes fases do sistema Nd-Fe-B, mostrando a presença de boro.

Os resultados obtidos mostram que somente a espectroscopia Auger permitiu analisar boro. Mesmo essa técnica já apresenta dificuldades de detecção na fase ϕ , que contém 5at%B. Os resultados obtidos somente indicam que o teor de boro da fase polarizável do eutético está abaixo do limite de detecção do instrumento, que deve ser da ordem de 5 at%B.

Para que o final da solidificação das ligas ternárias ocorra na parede binária do diagrama ternário, a evolução das diversas calhas deve ser compatível com essa hipótese. A seção 4.6.3 discute os resultados da análise térmica diferencial visando estabelecer a seqüência de solidificação dessas ligas.

4.6.3 Discussão

4.6.3.1 Introdução

A investigação sistemática da seção vertical do diagrama Nd-Fe-B, utilizando ensaios de ATD, apresentou resultados divergentes em relação às diferentes versões de projeção liquidus já publicadas. A divergência principal reside na ausência de evidências que confirmem a ocorrência do eutético invariante $L \leftrightarrow \phi + \eta + Nd$ proposto por MATSUURA et al. (1985).

A análise microestrutural aqui realizada permitiu interpretar os resultados da análise térmica, levando à formulação de uma hipótese alternativa para a descrição da solidificação das ligas NdFeB. Tem-se, portanto, uma nova proposição para a projeção liquidus do sistema.

A literatura apresenta dados experimentais limitados, no suporte às interpretações publicadas. Ainda assim, é possível formular hipóteses para explicar as razões das divergências encontradas.

O principal benefício da nova proposição, no quadro da problemática abordada neste trabalho, é permitir a descrição da seqüência de solidificação que leva, em condições metaestáveis, ao surgimento da fase A_1 na microestrutura.

4.6.3.2 Presença da fase A_1 nas ligas resfriadas rapidamente

O item 2.4 apresentou uma revisão da literatura que aborda o diagrama ternário Nd-Fe-B. Apesar das divergências quanto ao final da solidificação de ligas no triângulo $Nd_2Fe_{17} - \phi - Nd$, há um acordo geral quanto ao eutético trifásico que completaria a solidificação das ligas do triângulo $\phi - \eta - Nd$, sempre baseando-se no trabalho de MATSUURA et al. (1985). Neste triângulo só há discordância quanto à temperatura do eutético.

Entretanto, a microestrutura das ligas NdFeB aqui examinadas, no estado bruto de fusão em forno a arco, revelou sistematicamente a presença do eutético fibroso $A_1 + \text{Nd}$. Isso indica que a solidificação das ligas ternárias com resfriamento rápido, mesmo quando o teor de boro é alto, leva sempre ao eutético metaestável que se atribui ao sistema binário Nd-Fe. Esta evidência é contraditória com a literatura, mas não dá elementos suficientes para reinterpretar a seqüência de solidificação.

PASHKOV et al. (1990) discutiram a compatibilidade da projeção liquidus do diagrama NdFeB (MATSUURA et al. 1985) com as microestruturas obtidas em amostras resfriadas rapidamente em forno a arco, com taxa de resfriamento estimada em 5 K/s. Não foi possível identificar em suas microestruturas se o eutético fibroso $A_1 + \text{Nd}$ estava presente, devido a ampliação insuficiente (no máximo 600X) e inadequada resolução das reproduções fotomicrográficas. Entretanto, segundo sua análise, os resultados experimentais mostraram a presença de "heterogeneidades típicas de solidificação fora do equilíbrio". A frase sugere que os autores também tenham encontrado fases metaestáveis não previstas por Matsuura e colaboradores. Entretanto, sua proposição de projeção liquidus metaestável preserva o eutético proposto por Matsuura.

O exame microestrutural das amostras submetidas a ensaios de análise térmica diferencial, realizados no presente trabalho, revelaram a presença de um eutético lamelar polarizável em todas as amostras com teor de boro entre zero e 20%B. Mostrou-se na seção 4.6.2 que esse eutético polarizável deve ser o mesmo eutético lamelar $A_1 + \text{Nd}$ das ligas binárias. Isto sugere que a diferença de velocidade de resfriamento entre as amostras resfriadas rapidamente e as amostras de ATD alterou apenas a morfologia do eutético $A_1 + \text{Nd}$, tal como ocorrera no sistema binário Nd-Fe (seção 4.5).

A análise dos resultados de ensaios ATD das ligas ternárias deve permitir encontrar uma seqüência de solidificação que explique a formação metaestável desse eutético binário na microestrutura de ligas no interior do

triângulo $\phi - \eta - \text{Nd}$, onde o corte isotérmico não admite a estabilidade de qualquer fase binária NdFe.

4.6.3.3 Critérios de identificação da seqüência de solidificação nos ensaios de análise térmica diferencial.

Os ensaios de ATD apresentam dois grupos de eventos térmicos: todas as ligas investigadas têm um conjunto de eventos térmicos em torno de 700°C , sugerindo a existência de uma ou mais reações invariantes no final da solidificação das ligas; o segundo grupo inclui um ou dois eventos no intervalo entre 750 e 1100°C , devendo estar associado à formação de fases primárias e secundárias.

CHIN et al. (1987) também encontraram um duplo pico em torno de 700°C , como mostra a figura 2.4.5a, mas admitem a existência do mesmo eutético trifásico de MATSUURA et al. (1985), para as ligas no interior do triângulo $\phi - \eta - \text{Nd}$. As microestruturas de todas as ligas do corte vertical aqui realizado que estão nesse triângulo apresentam três constituintes bifásicos com aspecto de eutéticos, conforme figuras 4.6.8, 4.6.12 e 4.6.13, dentre outras. MATSUURA et al. (1985), no entanto, prevê um eutético trifásico, que aqui só foi encontrado em ligas contaminadas com Al ou Si. A discussão da interpretação do final da solidificação será feita mais a frente, mas admite-se aqui, baseados nas microestruturas acima citadas, que a solidificação se completa em reações eutéticas.

Os eventos térmicos que ocorrem entre 750 e 1100°C devem, portanto, ser atribuídos à formação de fases proeutéticas. A microestrutura das amostras apresenta os cinco constituintes monofásicos já descritos na seção anterior, coexistindo sempre três em cada amostra, incluindo as dendritas de Nd.

Dendritas de Nd foram observadas em todas as amostras investigadas, originando-se quase sempre de um halo em torno de um dos outros

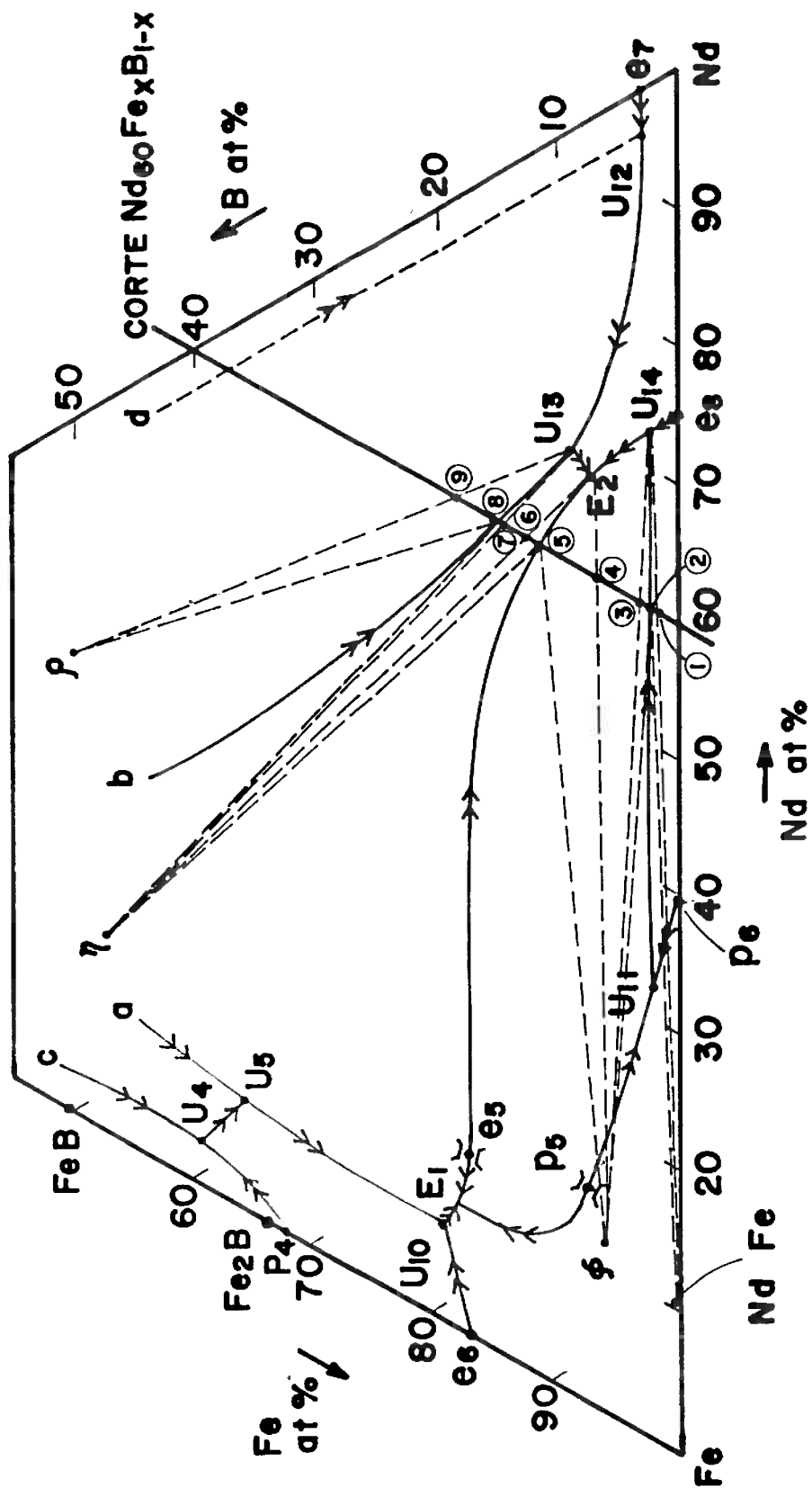


Figura 4.6.18. Projeção liquidus proposta por MATSUURA et al. e pontos característicos que associam essa projeção ao corte vertical 60%Nd.

Na projeção liquidus, todas as ligas com teor de boro inferior ao ponto 2 estão no campo de formação primária da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, delimitado pelo polígono $p_6-e_8-U_{14}-U_{11}$. Seus vértices correspondem a reações invariantes que estão descritas no capítulo 2.5. O campo de formação primária da fase ϕ está delimitado pelo polígono $U_{11}-U_{14}-E_2-E_1$, incluindo todas as ligas entre os pontos 2 e 5. Nas ligas entre os pontos 5 e 8 a fase primária é η . Ligas com teores de boro acima do ponto 8 têm a fase ρ como primeira a solidificar-se.

O caráter estequiométrico das fases sólidas deste sistema facilita o trabalho de acompanhar a evolução das retas de equilíbrio bifásico L + fase primária ("tie lines", linhas de ligação, ou linhas de isoatividade). Tomando a composição 1 como exemplo, o progresso da solidificação se dá com a formação da fase sólida primária, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, enquanto a composição do líquido remanescente segue numa linha reta extrapolada a partir do segmento que une a fase primária à composição da liga (segmento $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} - 1$).

Quando a composição do líquido atinge uma das calhas de equilíbrio univariante, forma-se a segunda fase sólida. As calhas são linhas que indicam a composição do líquido em equilíbrio com dois sólidos, necessariamente os dois sólidos primários de cada lado da calha. Tomando como exemplo o corte 60%Nd, as ligas com teor de boro abaixo do ponto 2 têm como fase primária a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, mas podem ter como fase secundária Nd- α ou fase ϕ , dependendo se seu teor de boro estiver abaixo ou acima do ponto 1. O ponto 1 separa, portanto, regiões de diferentes seqüências de solidificação.

Prosseguindo a seqüência de solidificação da liga 1, após a ocorrência do primeiro evento térmico, devido à formação do sólido primário $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, a composição do líquido evolui pelo segmento extrapolado de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} - 1$ até encontrar a calha, exatamente no ponto U_{14} . Sabe-se, portanto, que o segundo evento da liga 1 ocorrerá exatamente na temperatura invariante U_{14} , 685°C, conforme figura 4.6.17.

Todos os pontos identificados na projeção liquidus, de 2 a 9, também separam regiões com diferentes seqüências de solidificação. Os pontos 1, 3, 4, 6, 7 e 9 identificam composições onde o segundo evento térmico é uma reação invariante, de temperatura conhecida. Através da transferência das composições químicas dos pontos 1 a 9 e as temperaturas dos pontos 1, 3, 4, 6, 7 e 9 (que são temperaturas invariantes) para a seção vertical, ligando-os por meio de retas horizontais que representam os equilíbrios invariantes e linhas oblíquas que separam campos trifásicos, pode-se construir a seção vertical, figura 4.6.17

Pode-se notar na projeção liquidus que ligas com teores de boro inferiores a composição do ponto 1 formam a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ primária, como já citado, e, ao atingir a linha e_8-U_{14} formam, como fase secundária, $\text{Nd}-\alpha$. A calha e_8-U_{14} indica como evolui a composição do líquido em equilíbrio com $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ e $\text{Nd}-\alpha$. Segundo Matsuura, $e_8 = 690^\circ\text{C}$ e $U_{14} = 685^\circ\text{C}$, ou seja, o sentido da variação da composição do líquido com o resfriamento acompanha a calha de e_8 para U_{14} . Para todas as ligas com teor de boro inferior ao do ponto 1, a fase ϕ só se forma quando o líquido atinge o ponto U_{14} , sempre a 685°C .

O primeiro trecho da seção vertical pode então ser construído: na ausência de boro, tem-se a temperatura liquidus de 960°C , segundo SCHNEIDER et al. (1987a), e a temperatura eutética $L \leftrightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \text{Nd}-\alpha$, $e_8 = 690^\circ\text{C}$, segundo MATSUURA et al. (1985). Com a adição de boro, não se sabe em que temperatura forma-se $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, mas Nd secundário só pode formar-se abaixo de 690°C e a solidificação se completa na reação de transição U_{14} , onde $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + L \leftrightarrow \phi + \text{Nd}$, a 685°C .

Para teores de boro acima do ponto 1, a reta de equilíbrio bifásico conduz agora até a linha univariante $L + \text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \phi$, ou seja, a linha $U_{11}-U_{14}$. Entre os pontos 1 e 2, portanto, a fase secundária é a fase ϕ . A projeção liquidus não oferece informação precisa sobre a temperatura do ponto 2, pois não é uma reação invariante. Sabe-se que é um ponto da linha

$U_{11}-U_{14}$ e portanto está entre $U_{11}=1150$ e $U_{14}=685^{\circ}\text{C}$.

Já as ligas com teor de boro acima do ponto 2 estão no campo de solidificação primária da fase ϕ , delimitado pelo polígono $U_{11}-U_{14}-E_2-E_1$. Assim, a reta de equilíbrio bifásico tem origem agora em ϕ , e encontra a linha $U_{11}-U_{14}$ entre os pontos 2 e U_{14} . A intersecção da reta $\phi - U_{14}$ com a linha de 60%Nd define o ponto 3. Todas as ligas com teor de boro entre os pontos 2 e 3 formam ϕ primário, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ secundário e atingem a reação de transição U_{14} , a 685°C . Aquelas ligas com teor de boro inferior a 2,7% estão no triângulo $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} - \phi - \text{Nd}$, e completam sua solidificação neste ponto. As ligas com teor de boro superior a 2,7 estão no triângulo que contém a fase η , que só surge no eutético E_2 , a 665°C . As ligas com teor de boro entre 2,7 e o ponto 3 passam por duas reações invariantes consecutivas, uma a 685 e outra a 665°C . Prosseguindo essa análise, construiu-se a seção vertical aqui apresentada.

A mesma incerteza que se teve na temperatura do ponto 2 se repete nos pontos 5 e 8. Esses pontos foram aqui colocados sobre a linha liquidus sugerida pelos resultados experimentais.

4.6.3.5 Críticas à interpretação de MATSUURA et al. (1985).

Os pontos experimentais alocados na figura 4.6.17 foram obtidos no resfriamento de ensaios de análise térmica diferencial. Alguns exemplos de curvas de ΔT versus T são apresentadas na figura 4.6.24, onde se nota o pequeno evento térmico correspondente à formação da fase primária acima de 960°C nas ligas com 1,8 e 2,7%B, e os eventos térmicos logo abaixo de 1000 e de 900°C , para a liga com 7%B.

A figura 4.6.17 mostra que os eventos térmicos experimentais são contraditórios com a seção vertical construída a partir da projeção de Matsuura. As fases proeutéticas identificadas na microestrutura das amostras

ensaiadas também são contraditórias com a seção vertical prevista. A tabela 4.6.5 mostra os intervalos de composição química onde ocorrem os pares de fases proeutéticas, previstos e observados.

A identificação das fases proeutéticas pôde ser feita com grande segurança, mesmo por microscopia ótica, devido às diferentes características microestruturais descritas no item 4.6.2. Ainda assim, as identidades foram confirmadas por análise via MEV-AED nas amostras contendo 0,9%, 2,7% (exatamente nas duas fases contíguas da figura 4.6.19), 7%, 9%, 13%, 20% e 25%B.

A tabela 4.6.5 mostra que o campo de estabilidade do par $\phi + \eta$ é muito mais amplo do que previa Matsuura, exatamente na região de maior discordância entre os eventos térmicos observados e a seção vertical previsto. As figuras 4.6.19 e 4.6.20 mostram essa coexistência das duas fases nos limites aqui citados, 2,7 e 15%B.

Tabela 4.6.5. Intervalos de composição química onde ocorrem os pares de fases proeutéticas.

Fases proeutéticas	Intervalos (MATSUURA) (%B)	Resultados experimentais (%B)
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ e Nd	0 a 1	-
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ e ϕ	1,0 a 3,5	0,45 e 0,9 e 1,8
ϕ e Nd	3,5 a 7,0	-
ϕ e η	7,0 a 12	2,7 a 15
η e Nd	12 a 14	-
η e ρ	14 a 19	20 e 25

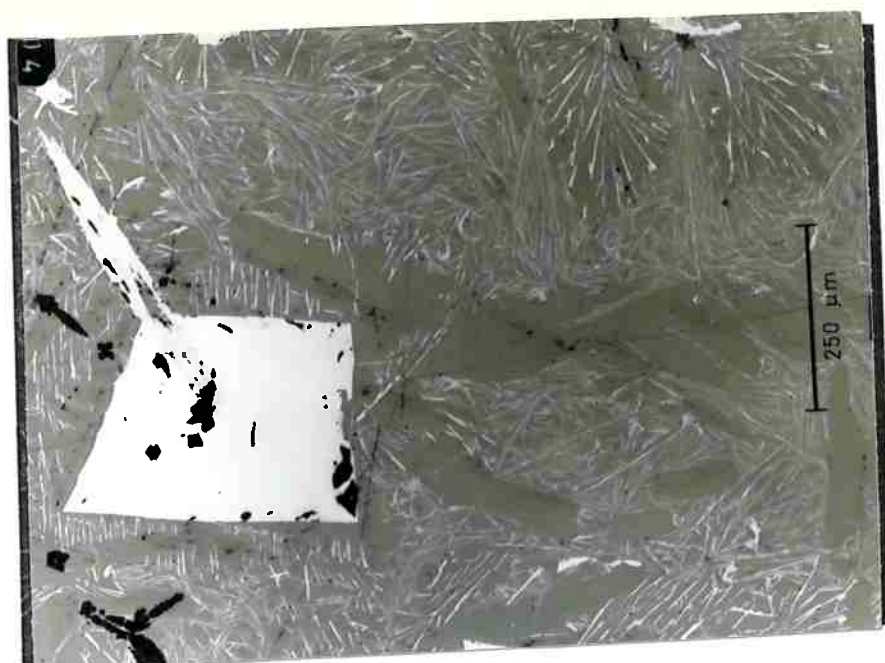


Figura 4.6.19 Microestrutura da liga $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{37,3}\text{B}_{2,7}$ ATD, resfriada a 5 K/min, contendo a fase η envolta pela fase ϕ . A identificação dessas duas fases foi feita por microanálise via MEV-AED.

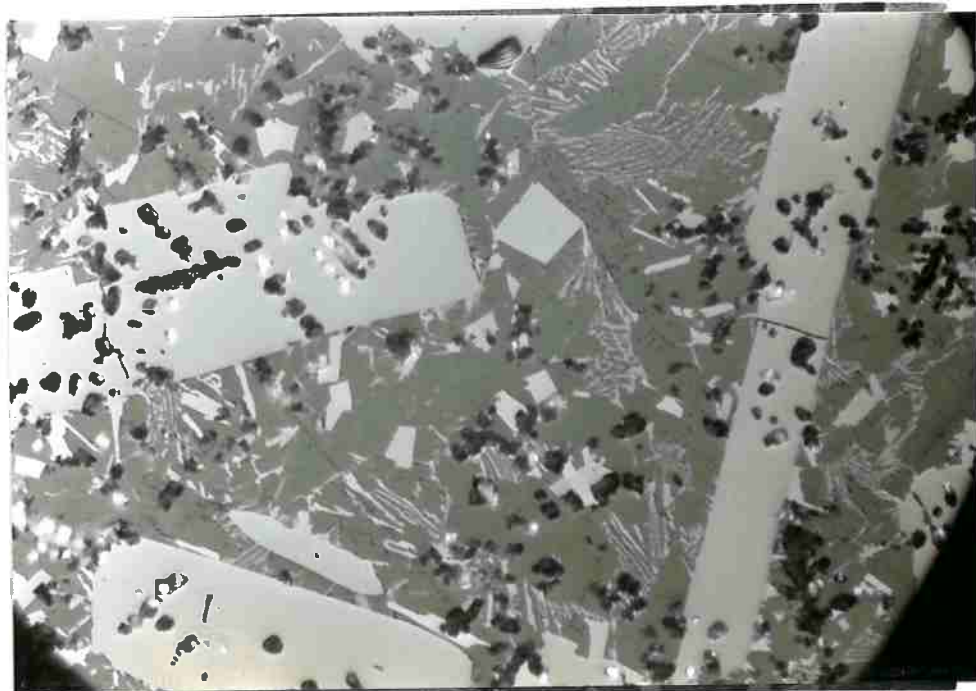


Figura 4.6.20 Microestrutura da liga $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{25}\text{B}_{15}$ ATD, contendo as fases η (fases proeutéticas grandes) e ϕ (fase trapezoidal, no centro).

Os resultados sugerem que a calha e_5E_2 deva estar bastante deslocada da posição prevista por Matsuura. Um experimento adicional de ATD foi realizado com uma liga na composição do eutético de Matsuura, $Nd_{67}Fe_{26}B_7$. Seus resultados mostraram um evento térmico a $1000^{\circ}C$ e a ocorrência de ρ , η e ϕ como fases proeutéticas, conforme figura 4.6.21. Os dois artigos de pesquisadores da Sumitomo que tratam do diagrama ternário (MATSUURA et al. 1985 e SAGAWA et al. 1987) não dão indicações a respeito das evidências utilizadas na proposição da composição eutética.

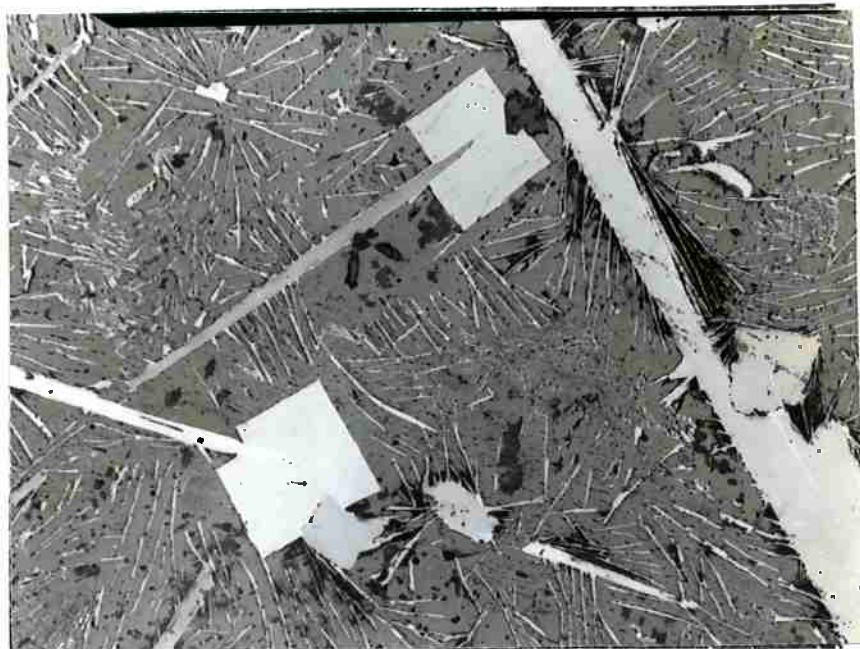


Figura 4.6.21 Microestrutura de liga $Nd_{67}Fe_{26}B_7$ ATD, correspondente à composição química do eutético de MATSUURA et al. (1985). Nota-se a presença de várias fases proeutéticas. 200x.

Outra evidência aponta para a contradição entre os resultados aqui obtidos e a proposição de Matsuura. A temperatura eutética citada por aqueles autores é de $665^{\circ}C$. O conjunto de resultados do presente trabalho mostra que esta temperatura está $20^{\circ}C$ abaixo do último evento térmico aqui encontrado, excetuando-se as ligas com 25 e 30%B. Nestas duas últimas

encontrou-se eventos a a 660°C, mas a microestrutura apresenta o eutético trifásico contendo duas fases ricas em Al e Si, exemplificado na figura 4.6.11, produto de contaminação da matéria prima e de reação com o cadinho. Pode-se supor, portanto, que tal contaminação tenha ocorrido nos ensaios de Matsuura. Esta suposição também foi aventada por CHIN et al. (1987) que, evitando-a, encontraram um duplo pico de ATD a 700 e 690°C. SCHNEIDER et al. (1988) atribuiu a temperatura de 655°C para o eutético, mas utilizou a mesma matéria prima aqui utilizada nas ligas com 25 e 30%B¹, devendo ter portanto contaminação por Si. Se o evento térmico final de Matsuura foi afetado por contaminação, a sua interpretação microestrutural de ocorrência de eutético trifásico $L \leftrightarrow \phi + \eta + Nd$ pode estar também prejudicada.

Os resultados experimentais conduziram a um questionamento da interpretação de Matsuura, tanto na discussão da localização da linha univariante $L + \phi + \eta$ quanto ao colocar em dúvida a existência do eutético trifásico. Seria possível propor uma nova seqüência de solidificação?

4.6.3.6 Proposição de uma reação de transição $\eta + L \leftrightarrow \phi + Nd$.

Uma reinterpretção da seqüência de formação das fases deve dar conta da evidência microestrutural de presença de ϕ e η no intervalo 2,7 a 15%B e dos eventos térmicos secundários apresentados na figura 4.6.17. A seqüência de pontos de eventos secundários entre 2,7 e 9% pode ser explicada pela formação primária de η e secundária de ϕ . A proposição de que a fase η seja primária nas ligas entre 15 e 2,7%B é consistente com as evidências

¹Informação pessoal do técnico do PML-MPI, em 1990. Na tese de SCHNEIDER (1988), a tabela 2, que lista a composição química das matérias primas utilizadas, não indica a presença de Al e Si no Fe-B.

microestruturais de envolvimento de η por ϕ , como mostram as figuras 4.6.7 e 4.6.19². A presença de ϕ e η proeutéticos na microestrutura da liga contendo 15%B estende até esta composição o campo de formação secundária de ϕ . O ponto 6 da figura 4.6.17 deve ser deslocado, portanto, de 12 para mais de 15%B.

A seqüência de eventos secundários experimentais também sugere que o ponto 5, previsto por Matsuura a 11%B, esteja entre 2 e 4%. A calha $L + \phi + \eta$ deve estar, portanto, mais empobrecida em boro. A coexistência das fases η e ϕ proeutéticos na liga contendo 2,7%B, como mostra a figura 4.6.19, coloca um outro problema importante.

Esta composição está sobre a linha $\phi - Nd$, onde a fase η proeutética não poderia ocorrer, segundo Matsuura, nem tampouco seria estável abaixo de 600°C, segundo BUSCHOW et al. (1986). Sua presença poderia ser devida a uma sobrevivência metaestável. A fase η poderia ocorrer como uma fase proeutética, primária ou secundária, desde que ocorresse posteriormente uma reação que a consumisse. Caso a reação de consumo da fase η não se complete, por motivos cinéticos, sua sobrevivência seria explicada.

Essa seqüência de eventos pode ocorrer caso a calha $L + \phi + \eta$ penetrar no triângulo $Nd_{2}Fe_{17} - \phi - Nd$. A evidência de envolvimento de η por ϕ , na liga contendo 2,7%B (figura 4.6.19), sugere que a calha adentre o triângulo para teores de Nd inferiores a 60%. Como η não é admissível nesse triângulo, abaixo de 600°C, essa fase deve ser consumida numa reação peritética, antes

²A hipótese contrária, de formação de ϕ primário e η secundário, em temperaturas decrescentes com o aumento do teor de boro, exigiria a proposição de formação peritética de η , com um campo de formação primária de η restrito a altos teores de Nd, incompatível com a observação de fase η primária na liga $Nd_{31}Fe_{35}B_{34}$, conforme observado experimentalmente.

de completar-se a solidificação.

Reações peritéticas podem ocorrer com o consumo de uma ou duas fases sólidas: a reação peritética ternária $L + \alpha + \beta \leftrightarrow \gamma$ ou a reação quase-peritética ternária $L + \alpha \leftrightarrow \beta + \gamma$ (PRINCE, 1966). Uma reação peritética ternária exige que a fase γ , ali formada, esteja no interior do triângulo $L - \alpha - \beta$, ou, no caso aqui investigado, no interior do triângulo $L - \phi - \eta$. Como não existe qualquer fase com composição química entre ϕ , η e líquido, o consumo da fase η deve dar-se numa reação quase-peritética ternária onde $L + \eta$ dão origem a duas fases, também conhecida como reação de transição.

As reações de transição ocorrem no resfriamento como o encontro de duas calhas univariantes que resultam numa terceira calha univariante. A reação U_{14} de Matsuura, por exemplo, corresponde ao encontro das calhas $e_8 U_{14}$ ($L + Nd + Nd_2Fe_{17}$) e $U_{11} U_{14}$ ($L + \phi + Nd_2Fe_{17}$), resultando na calha $U_{14} E_2$ ($L + \phi + Nd$). A reação U_{14} , localizada no interior do triângulo $\phi - \eta - Nd$, consome as fases Nd_2Fe_{17} e líquido, formando as fases ϕ e Nd .

As evidências indicam que não existam nem o eutético E_2 nem a reação U_{14} propostas por Matsuura, mas uma nova reação de transição U_{15} . Segundo Matsuura, a calha univariante $\phi + \eta + L$, $e_5 E_2$, conduzia ao eutético trifásico E_2 , no interior do triângulo $\phi - \eta - Nd$. Propõe-se aqui que a calha univariante $\phi + \eta + L$ agora seja $e_5 U_{15}$, conduzindo à reação U_{15} no interior do triângulo $\phi - Nd_2Fe_{17} - Nd$, conforme será visto na figura 4.6.25. A reação poderia estar associada a um dos eventos térmicos em torno de 700°C. A hipótese de ocorrência desta reação de transição tem uma série de implicações ligadas à lógica dos diagramas ternários.

Para ocorrer a nova reação de transição, U_{15} , duas calhas univariantes devem reunir-se, ambas contendo a fase que será ali consumida, a fase η . Uma delas é a calha da qual já foram apresentadas evidências experimentais, $\phi + \eta + L$. A segunda calha deve corresponder ao equilíbrio entre líquido, η e

uma das fases da calha que se forma a partir da reação de transição U_{15} . Esta última calha, por sua vez, deve corresponder ao equilíbrio entre líquido e duas das fases sólidas estáveis naquele triângulo, ϕ , Nd_2Fe_{17} ou Nd. A segunda calha necessariamente contém ϕ , a fase sólida da calha $e_5 U_{15}$ que não é consumida na reação U_{15} . A calha $\phi + Nd_2Fe_{17} + L$ já existe, originando-se em U_{11} , devendo ser portanto excluída. As alternativas sendo $\phi + Nd + L$ ou $Nd_2Fe_{17} + Nd + L$, somente a primeira, por conter ϕ , é termodinamicamente compatível com a calha $e_5 U_{15}$. Essa conclusão, por sua vez, implica em que a calha anterior contenha Nd. As três calhas estão, portanto, definidas: A reação U_{15} reúne a calha $\phi + \eta + L$ ($e_5 U_{15}$) com a calha $\eta + Nd + L$ (que é, portanto, a calha $U_{13} U_{15}$), resultando na calha $\phi + Nd + L$. A interpretação do final da solidificação dependerá da discussão dos eutéticos presentes na microestrutura. A reação de transição U_{15} deve ser, portanto, a reação $\eta + L \leftrightarrow \phi + Nd$.

Esta proposição alternativa de seqüência de solidificação foi, até aqui, construída utilizando dados dos eventos térmicos e microestruturas proeutéticas das ligas do triângulo $\phi - \eta - Nd$. Como a reação U_{15} necessariamente ocorre no interior do triângulo $\phi - Nd_2Fe_{17} - Nd$, ela deve ser também compatível com as fases proeutéticas das ligas desse triângulo.

As ligas contendo teores de boro 0,45%, 0,9% e 1,8% têm como fases proeutéticas Nd_2Fe_{17} e ϕ , conforme mostram as figuras 4.6.22 e 4.6.23. A presença de fase ϕ , primária ou secundária, não seria admissível, caso a solidificação dessas ligas ocorresse através da calha univariante $e_8 U_{14}$, $Fe_{17}Nd_2 + Nd + L$, conforme previsto por Matsuura. Em vez disso, a microestrutura sugere que a solidificação se dê através da calha univariante $Fe_{17}Nd_2 + \phi + L$, que era $U_{11} U_{14}$ na versão de Matsuura, mas agora se aproxima do sistema binário Nd-Fe em e_8 .

Resta, portanto, interpretar o final da solidificação, compatibilizando as calhas univariantes $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \phi + \text{L}$ e $\phi + \text{Nd} + \text{L}$, que nascem em U_{11} e U_{15} , respectivamente, com os diversos eutéticos e com os duplos e triplos eventos exotérmicos do final da solidificação nos dois triângulos, que serão discutidos a seguir.

4.6.3.6 O final da solidificação.

A interpretação dos eventos proeutéticos, no item anterior, conduziu a discussão do final da solidificação para o interior do triângulo de equilíbrio trifásico $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} - \phi - \text{Nd}$. A proposição da existência da nova reação de transição U_{15} resultou numa calha $\phi + \text{Nd} + \text{L}$ que precisa, de alguma forma, conectar-se a uma calha que se origina no eutético binário e_8 .

Não há consenso na literatura quanto à projeção liquidus no interior do triângulo agora em questão. SCHNEIDER (1988) e CHIN et al. (1987) discordam da solução de MATSUURA et al. (1985), que conduzia as calhas $U_{11}U_{14}$ e e_8U_{14} para fora do triângulo. Ambos sugerem, em vez disso, a existência de um eutético trifásico $\text{L} \leftrightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \phi + \text{Nd}$. SCHNEIDER (1988) não arrisca interpretar como ocorre este eutético, segundo mostra seu diagrama de Scheil, na figura 2.4.3, enquanto CHIN et al. (1987) propõe a existência de um eutético de máximo, e_9 , separando a calha $\phi + \text{Nd} + \text{L}$ em duas vertentes. Uma delas leva ao eutético E_2 de Matsuura e outra conduziria ao novo eutético E_4 , acima citado, como mostra a figura 2.4.6. Pretende-se aqui apresentar uma nova proposição, onde tanto a calha $\phi + \text{Nd} + \text{L}$ quanto a calha $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \phi + \text{L}$ convergem para o eutético binário e_8 .

É interessante notar que a proposição de CHIN et al. (1987), da existência de um eutético de máximo e_9 , é uma necessidade lógica, consequência da sua proposição de existência dos dois eutéticos trifásicos

E_2 e E_4 : ambos contêm a fase ϕ e a fase Nd- α , portanto ambos recebem uma calha $\phi + \text{Nd} + \text{L}$. Para que esta calha estivesse presente em dois eutéticos, é necessário postular a existência de um eutético de máximo entre eles.

A discussão do item anterior levou ao questionamento da existência do eutético E_2 . A proposição alternativa, ao postular a existência da reação de transição U_{15} , prescinde da existência do eutético de máximo e_9 , pois a calha $\phi + \text{Nd} + \text{L}$ só existiria no interior do triângulo $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} - \phi - \text{Nd}$. A existência do eutético E_4 , por outro lado, poderia ser compatível com as hipóteses da proposição alternativa.

Somente duas alternativas podem descrever o final da solidificação no interior do triângulo $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} - \phi - \text{Nd}$, considerando a presença das calhas $\phi + \text{Nd} + \text{L}$ e $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \phi + \text{L}$ em seu interior: ou as calhas unem-se no eutético trifásico E_4 ($\text{L} \leftrightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \phi + \text{Nd}$) proposto por CHIN et al. (1987) e SCHNEIDER (1988), ou ambas as calhas convergem para o eutético binário e_8 . Para diferenciar as alternativas deve-se examinar as microestruturas e os eventos térmicos associados com o final da solidificação.

Conforme discutiu-se no item 4.6.2, não se encontrou evidências de eutéticos trifásicos na microestrutura. As ligas do triângulo $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} - \phi - \text{Nd}$ apresentam, além das fases ϕ e $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ proeutéticas, dois eutéticos bifásicos associados ao sistema binário Nd-Fe: o eutético polarizável $A_1 + \text{Nd-}\alpha$, conforme mostra a figura 4.6.22, e o eutético lamelar interrompido $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \text{Nd-}\alpha$, presente na figuras 4.6.23.

Nessas três amostras, resfriadas a 5 K/min, o eutético $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \text{Nd-}\alpha$ tem predominância, mas o eutético $A_1 + \text{Nd-}\alpha$ está sempre presente. Esse comportamento é semelhante ao apresentado pelas amostras binárias, onde a fração volumétrica do eutético $A_1 + \text{Nd}$ só cresce quando a taxa de resfriamento é aumentada.

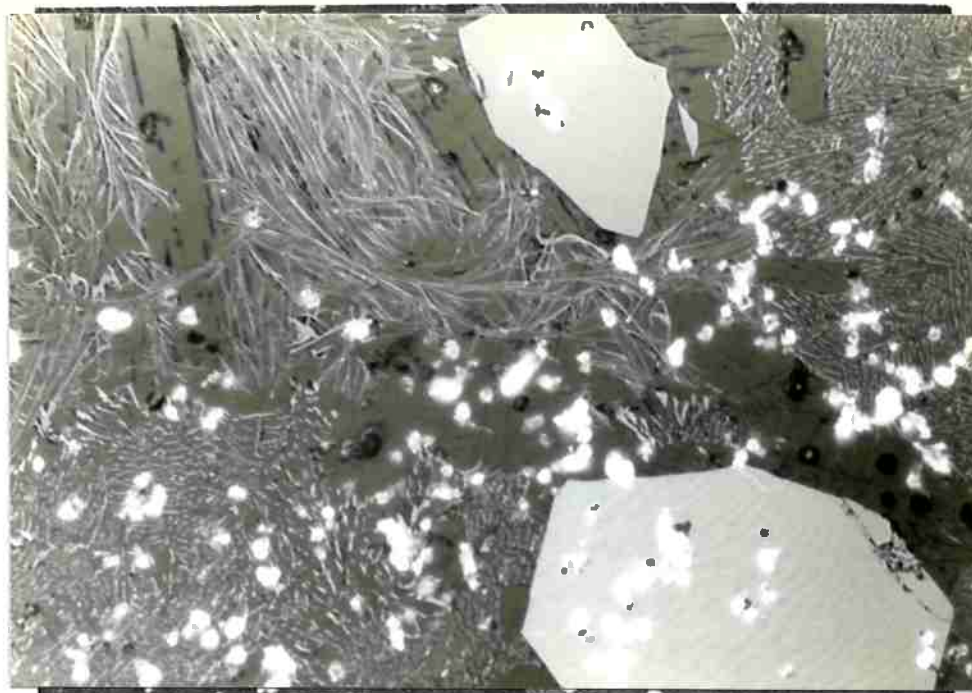


Figura 4.6.22 Microestrutura de amostra $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{38,2}\text{B}_{1,8}$ mostrando as fases proeutéticas ϕ e $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ e os eutéticos lamelar e lamelar interrompido (160x) (foto 27-15).

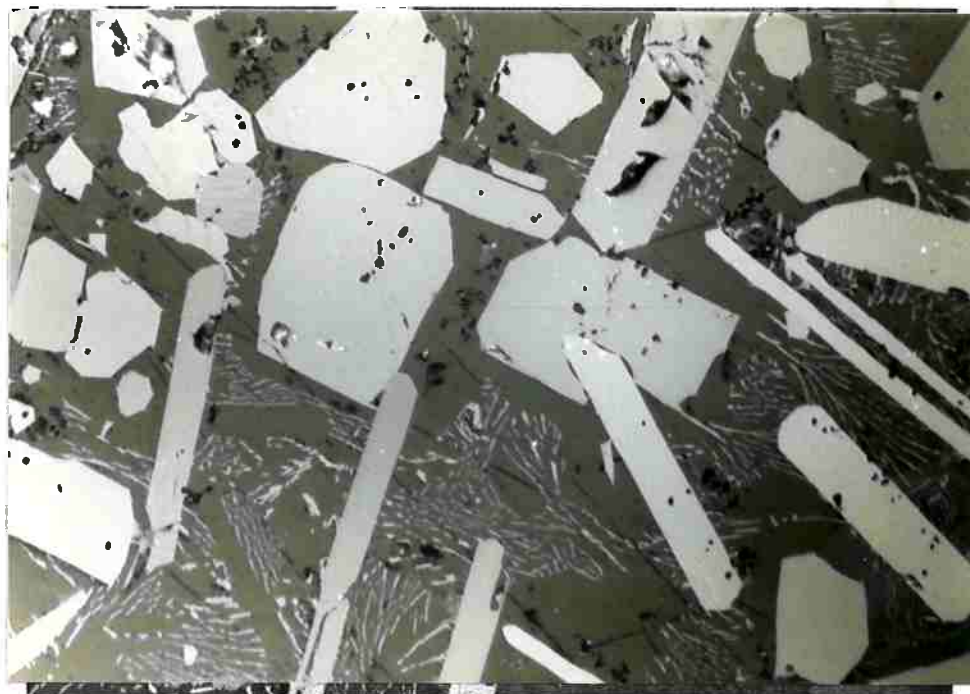


Figura 4.6.23 Microestrutura da amostra $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{39,55}\text{B}_{0,45}$ mostrando os proeutéticos ϕ e $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ e o eutético lamelar interrompido (160x).(F 27-03)

As ligas do triângulo $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} - \phi - \text{Nd}$ têm várias semelhanças com a solidificação de ligas binárias Fe-Nd hipoeutéticas: duplo pico de ATD no final da solidificação, dendritas de Nd e duas morfologias de eutético: o eutético $\text{Nd} + \text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ e o eutético polarizável $A_1 + \text{Nd}$.

A figura 4.6.24 mostra como exemplo a curva de análise térmica da solidificação da liga $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{38,2}\text{B}_{1,8}$, onde se nota um fraco evento logo abaixo de 700°C , seguido por forte evento a 680°C . Esse comportamento, semelhante ao das ligas binárias, repetiu-se nas três ligas desse triângulo.

Estas semelhanças sugerem que a solidificação dessas ligas se complete no eutético binário e_8 . Seguindo a interpretação aventada na seção 4.5, o pico de temperatura mais alta corresponde à formação de dendritas de Nd num eutético divorciado. A formação de um espesso halo de Nd em torno da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ proeutética é observável em todas as amostras desse triângulo. O pico de mais baixa temperatura corresponde à formação do eutético de crescimento cooperativo, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \text{Nd}$. Ainda segundo aquela interpretação, a formação do eutético $A_1 + \text{Nd}$, em pequena quantidade, ocorreria em temperatura logo abaixo do eutético $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \text{Nd}$, sem definição de um novo pico.

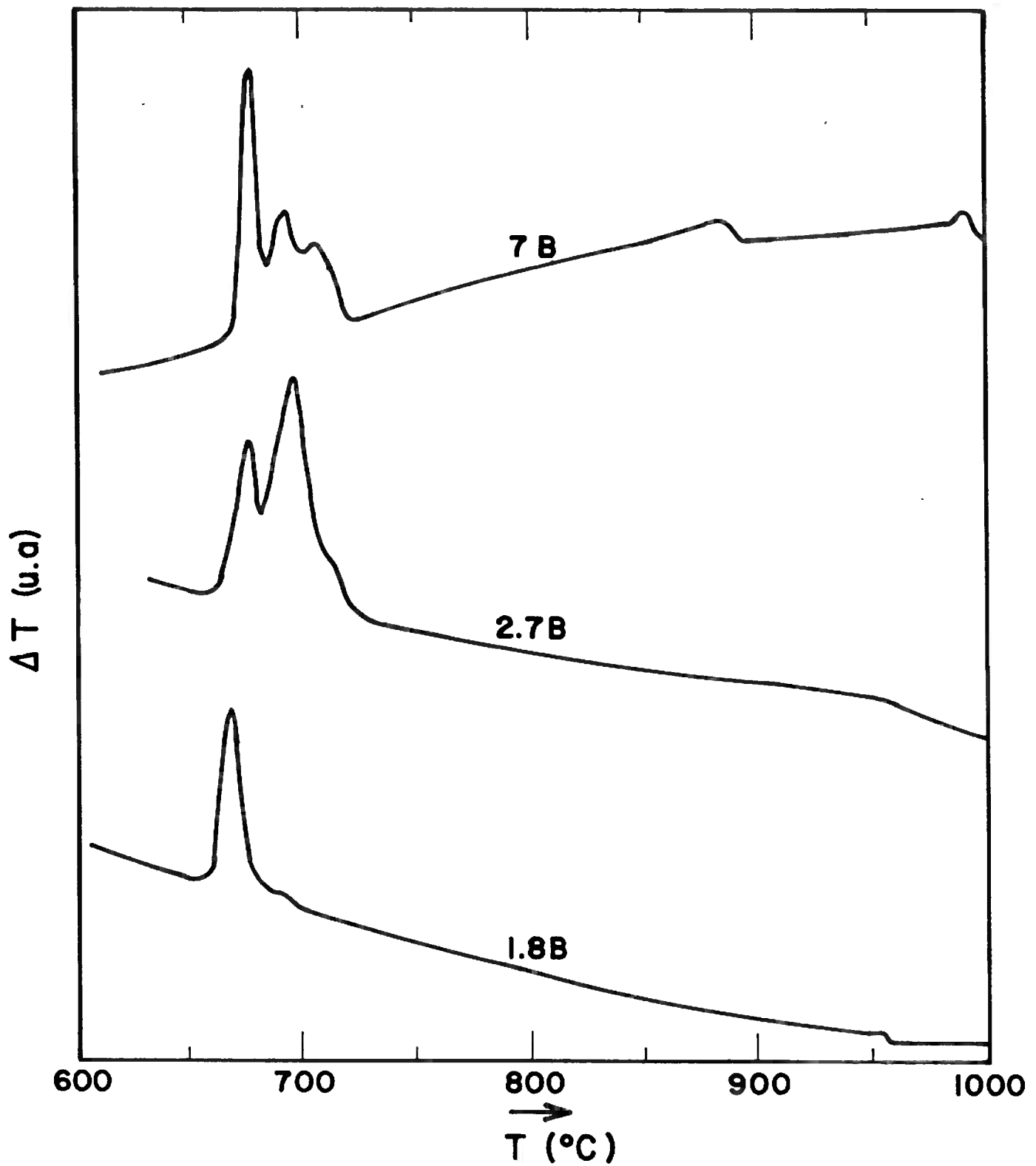


Figura 4.6.24 Curvas de análise térmica diferencial do resfriamento de três ligas NdFeB com diferentes teores de boro.

O final da solidificação das ligas do triângulo $\phi - \eta - \text{Nd}$ difere daquele descrito acima por apresentar um triplo pico exotérmico no final da solidificação dos ensaios de ATD, como mostram a figura 4.6.24 e a tabela 4.6.1., e por conter um constituinte microestrutural a mais, o eutético $\phi + \text{Nd}$ presente nas figuras 4.6.8, 4.6.12, e 4.6.19.. Entretanto, a presença do eutético $A_1 + \text{Nd}$ em todas as amostras, coexistindo com o eutético $\phi + \text{Nd}$, e do eutético lamelar quebrado $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \text{Nd}$ em algumas amostras (vide figura 4.6.12), deu origem à sugestão de que a solidificação das ligas do triângulo $\phi - \eta - \text{Nd}$ também se complete no eutético binário e_8 . Baseando-se nesses dados e na proposição da reação de transição U_{15} , uma nova seqüência de solidificação foi proposta em LANDGRAF et al. (1991a) e LANDGRAF; MISSELL (1991c).

Conforme sugerido no item anterior, a linha univariante $\phi + \eta + L$ deve entrar no triângulo $\phi - \text{Fe}_{17}\text{Nd}_2 - \text{Nd}$, atingindo a reação de transição U_{15} , onde η reagiria com líquido para formar $\text{Nd} + \phi$. Em condições de equilíbrio, ligas dentro do triângulo $\phi - \eta - \text{Nd}$ devem ter sua solidificação completada nesta reação, formando ϕ e Nd . Propõe-se aqui que esta reação corresponda ao pico de temperatura mais alta, dos três picos que ocorrem no resfriamento dessas ligas. Para explicar a existência de fases binárias, é necessário admitir uma condição de metaestabilidade, onde todo o boro tenha sido retirado da fase líquida pela formação das fases ϕ e η . Fora de condições de equilíbrio, uma dissolução incompleta de η na reação de transição, seguida da formação do eutético $\phi + \text{Nd}$, exaure o boro do líquido. A solidificação prossegue através da linha $U_{15} - e_8$, chegando ao eutético binário.

Esta sugestão completa a nova proposição de projeção liquidus, apresentada na figura 4.6.25. A figura 4.6.26 apresenta um diagrama de Scheil correspondente a esta nova proposição. A figura 4.6.27 reinterpreta os resultados experimentais apresentados na seção vertical da figura 4.6.17, levando em conta a nova proposição.

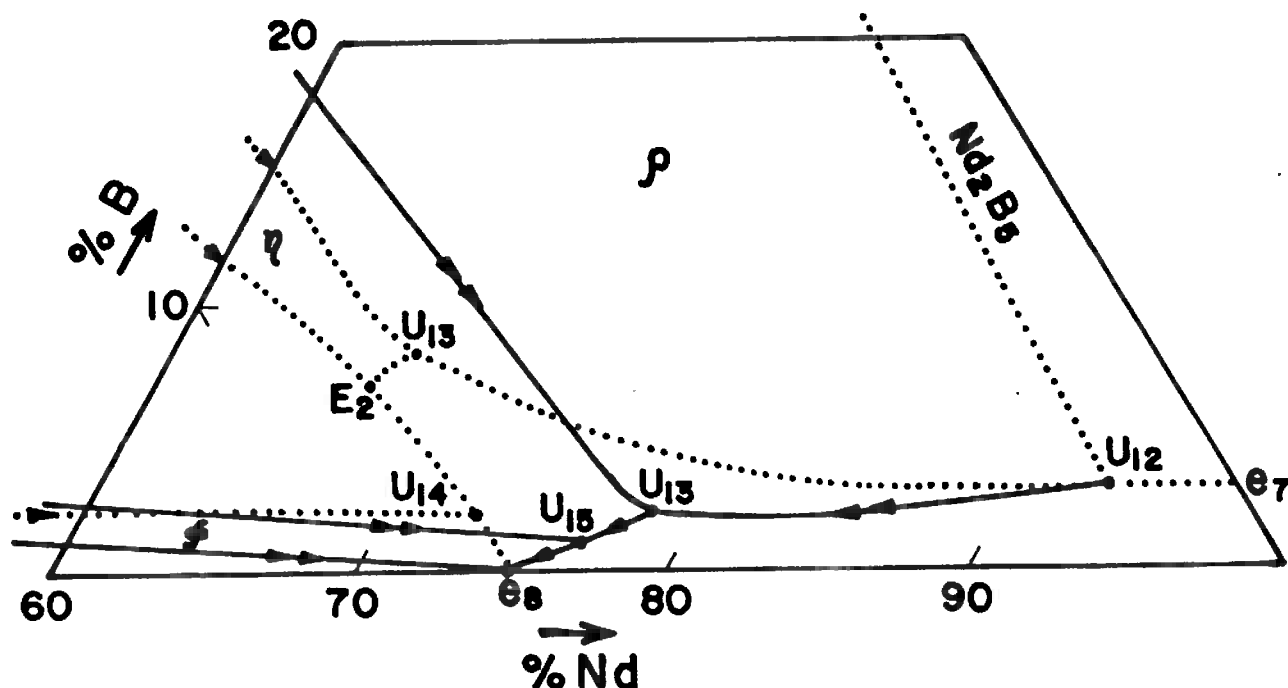


Figura 4.6.25 Nova proposição de projeção liquidus do sistema Nd-Fe-B.

Esta hipótese tem o mérito de oferecer uma descrição da formação de fases do sistema binário Nd-Fe na solidificação das ligas no interior do triângulo $\phi - \eta - \text{Nd}$, explicando a presença da A_1 nas ligas com composição de ímãs. As conclusões desta seção permitem uma nova abordagem da microestrutura da região intergranular dos ímãs sinterizados, na seção 4.7, em busca da correlação entre microestrutura e coercividade.

4.6.3.7 Conclusões

Este conjunto de resultados e discussões pode ser resumido nas seguintes proposições:

1. O eutético invariante $L \rightleftharpoons \phi + \eta + \text{Nd}$ não foi observado.
2. A linha univariante $L + \phi + \eta$ está deslocada da posição proposta por

Matsuura, penetrando no triângulo $\phi - Fe_{17}Nd_2 - Nd$,

3. Propõe-se uma nova reação de transição, U_{15} , onde $L + \eta \rightleftharpoons \phi + Nd$.

4. Duas linhas univariantes convergem para o eutético binário, $L + \phi + Nd$ e $L + \phi + Fe_{17}Nd_2$.

5. Caso, por razões cinéticas, a reação de transição não se complete, ligas com composição no interior do triângulo $\phi - \eta - Nd$ podem concluir sua solidificação no eutético binário. Nesta hipótese incluem-se as composições típicas dos ímãs Fe-Nd-B.

6. Em condições de resfriamento rápido forma-se o eutético binário $Nd + A_1$.

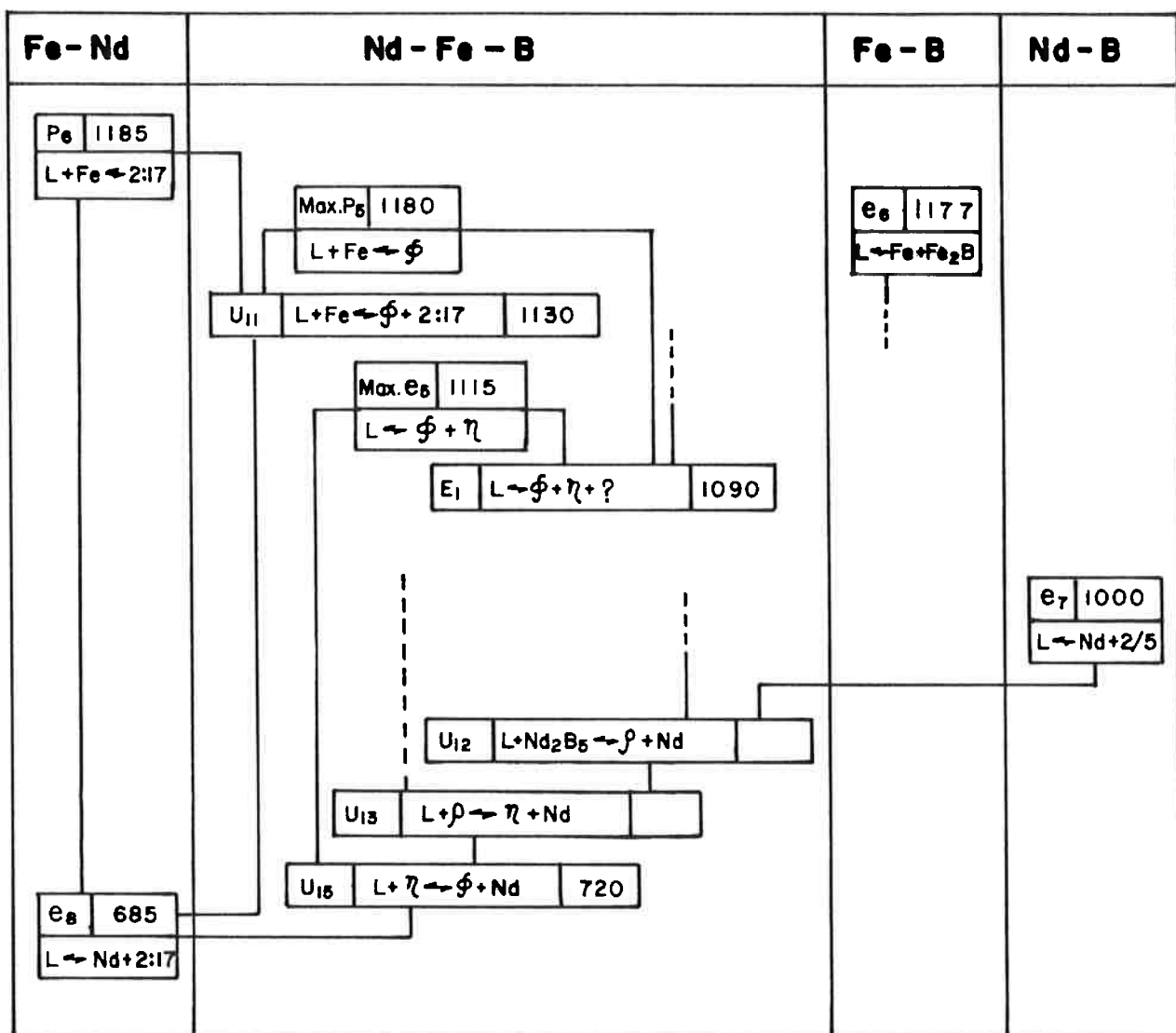


Figura 4.6.26 Diagrama de Scheil representando as reações do sistema Nd-Fe-B

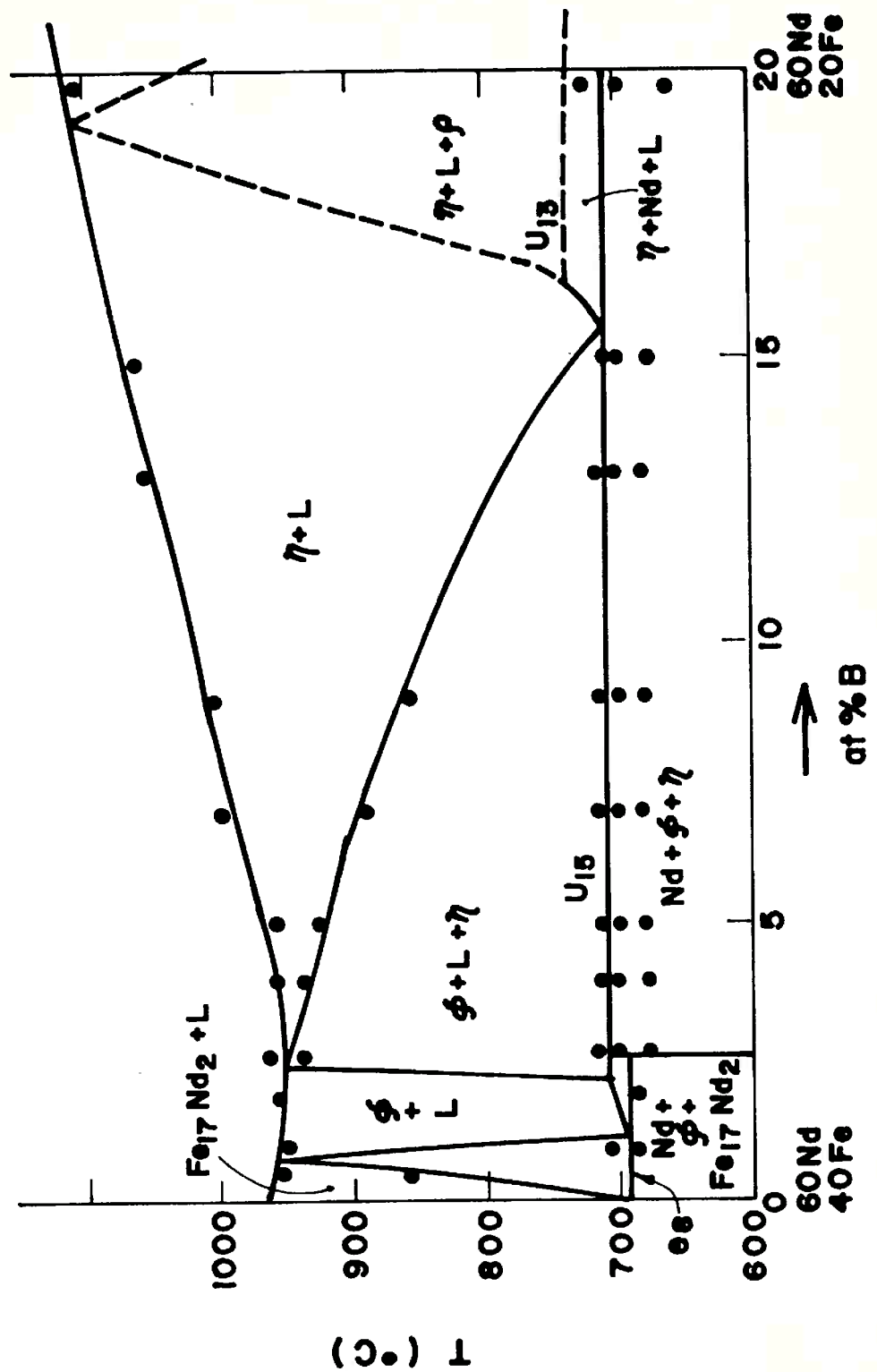


Figura 4.6.27 Seção vertical do diagrama Nd-Fe-B, para teor de Nd constante, 60 at%.

4.7 Reavaliação da microestrutura e propriedades magnéticas dos ímãs.

4.7.1 Introdução

A interpretação dos resultados obtidos no exame do corte vertical do diagrama ternário, discutido na seção 4.6, mostrou a possibilidade de descrever a ocorrência da fase A_1 na solidificação de ligas contendo as fases ϕ , η e Nd- α .

Esta seção tem por objetivo apresentar resultados da caracterização de ímãs produzidos no projeto de desenvolvimento de ímãs de terras-raras. Esses resultados são cotejados com as conclusões dos capítulos anteriores e dados da literatura. Existem evidências que podem ser atribuídas à existência de uma fase magneticamente mole nos ímãs sinterizados, antes do tratamento térmico final. Não foi possível confirmar, inequivocamente, a presença da fase A_1 na região intergranular.

4.7.2. Efeito do tratamento térmico na microestrutura da liga $Nd_{17}Fe_{76}B_7$.

Fundiu-se uma liga com a composição $Nd_{17}Fe_{76}B_7$, em forno a arco de soleira refrigerada. Sua microestrutura no estado bruto de fusão confirma a presença do eutético fibroso contendo A_1 , conforme figura 4.7.1.

Foram realizados dois ensaios de análise térmica diferencial dessa liga, ambos taxa de resfriamento de 5 K/min, a partir de 1050°C. Em ambos os casos obteve-se um pico único de final de solidificação, a 730°C. Este valor está próximo daquele obtido para a reação de transição U_{15} , proposta na seção 4.6. Não ocorreu, entretanto, o triplo pico observado nas ligas mais ricas em Nd. Apesar disso a microestrutura da liga submetida ao ensaio de ATD mostra a presença de fases intergranulares, conforme figura 4.7.2.

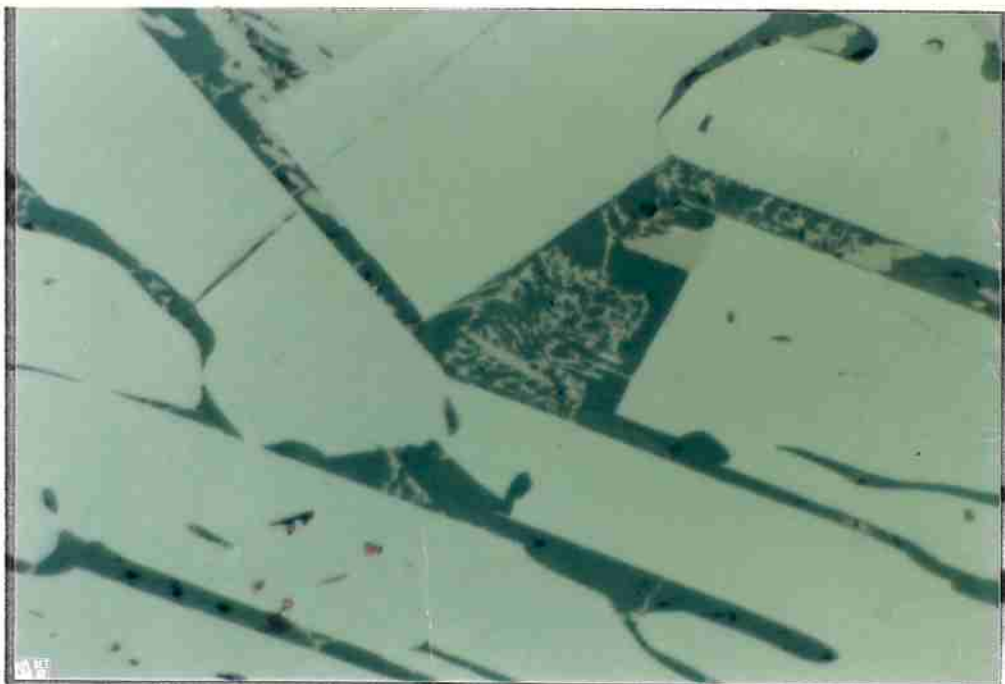


Figura 4.7.1 Microestrutura da liga $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{76}\text{B}_7$ bruta de fusão, revelando o eutético fibroso $\text{A}_1 + \text{Nd}$ na região intergranular. (1000x) (foto X313).

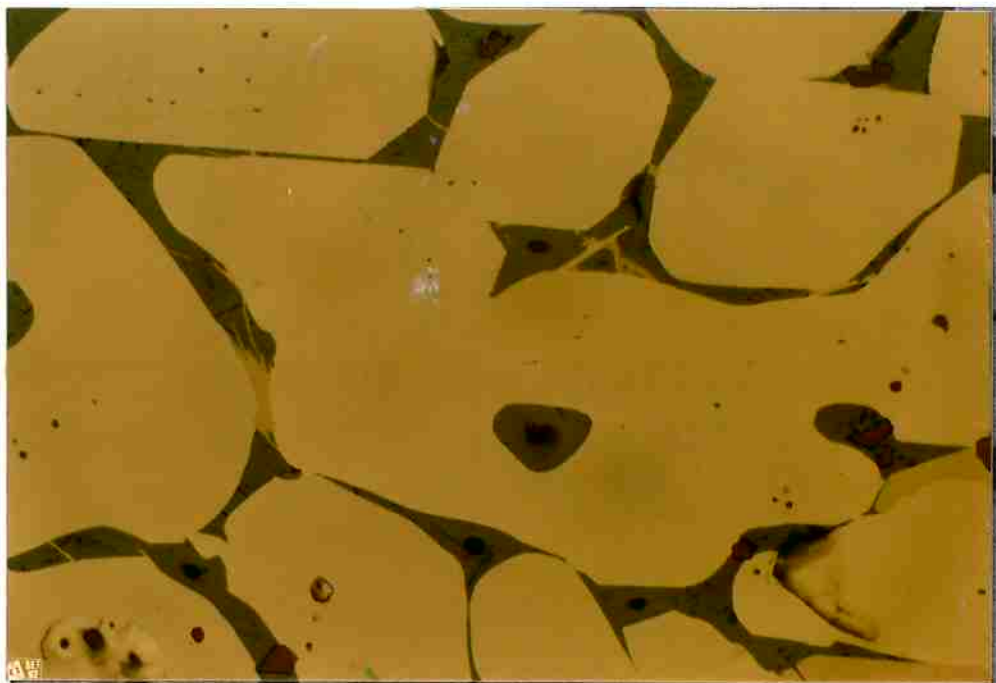


Figura 4.7.2 Microestrutura da liga $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{76}\text{B}_7$ submetida a ensaio de ATD, revelando fases intergranulares. (640x) (foto C -11).

Para simular as condições de processamento dos ímãs, submeteu-se a liga bruta de fusão a um ciclo térmico correspondente à sinterização, ou seja, aquecimento a 1060°C seguido de resfriamento rápido. Este ciclo térmico foi realizado no LMM-IFUSP, em forno tubular com atmosfera controlada. O resfriamento é obtido puxando-se a navícula, que contém a amostra, para o interior de uma zona onde o tubo é refrigerado a água. A taxa de resfriamento nessa região foi estimada em 200 K/min, menor que a taxa típica da solidificação em soleira refrigerada (300 K/s). O diagrama ternário prevê que, a 1060°C , o material deve conter uma fração de fase líquida. O material submetido a esse ciclo térmico será aqui denominado "liquado".

A microestrutura do material "liquado" é apresentada na figura 4.7.3, revelando na região intergranular um constituinte que pode ser associado a um eutético lamelar muito fino. A figura 4.7.4 mostra a mesma região em imagem de elétrons retroespalhados do MEV, sensível ao peso atômico médio da fase, sugerindo que seu teor de Nd seja maior que aquele da fase ϕ . Entretanto, as lamelas são demasiadamente finas para permitir uma análise quantitativa confiável via MEV-AED.

As figuras 4.7.5 e 4.7.6 mostram o efeito do tratamento térmico a 600°C na microestrutura dessa liga nas condições bruta-de-fusão ou "liquada". Observa-se na região intergranular de ambas a existência de um constituinte em forma de agulhas, ou lamelas. Ainda que as evidências microestruturais possam sugerir diferenças entre a condição "liquada" e as condições tratadas termicamente, não se pode afirmar se as amostras "liquadas", com e sem tratamento, contém lamelas da fase A_1 ou da fase ϕ . Somente uma técnica analítica bastante sensível à presença de boro poderia resolver esta questão, que permanecerá pendente.

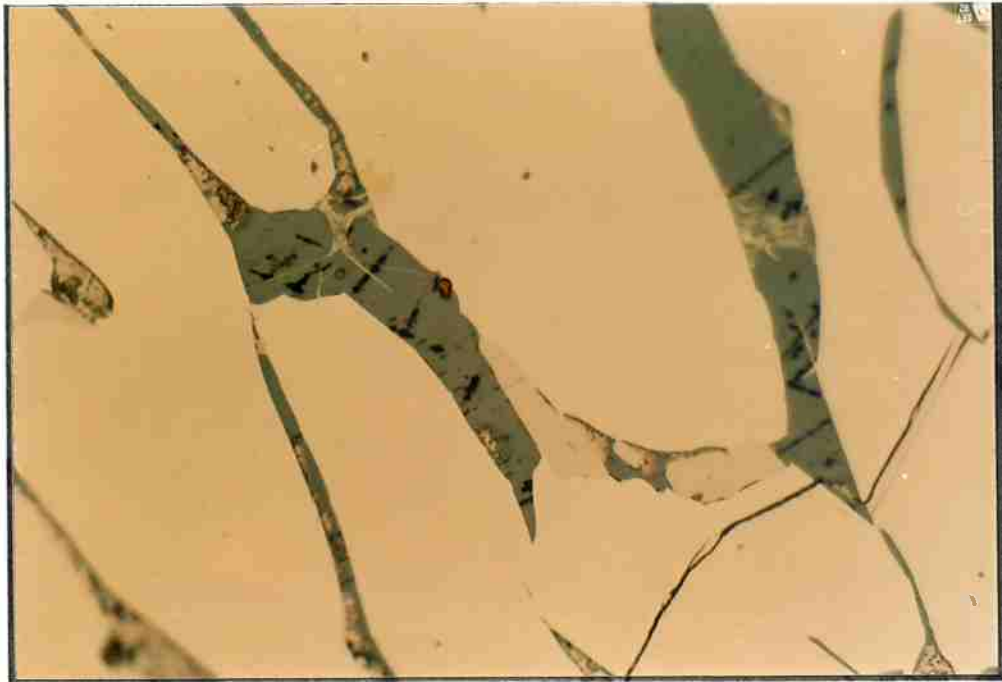


Figura 4.7.3 Microestrutura da liga $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{76}\text{B}_7$ submetida a ciclo térmico de sinterização, 1050°C + resfriamento a 200 K/min ("liquada"), mostrando eutético na região intergranular. (800x) (foto C34-19).

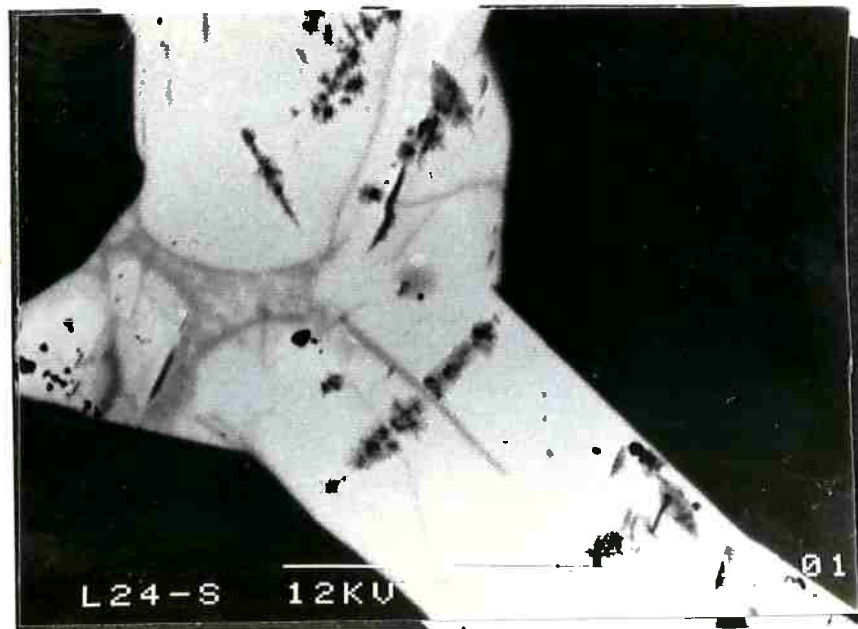


Figura 4.7.4 Imagem de elétrons retroespalhados da microestrutura da amostra acima. (foto C35-).

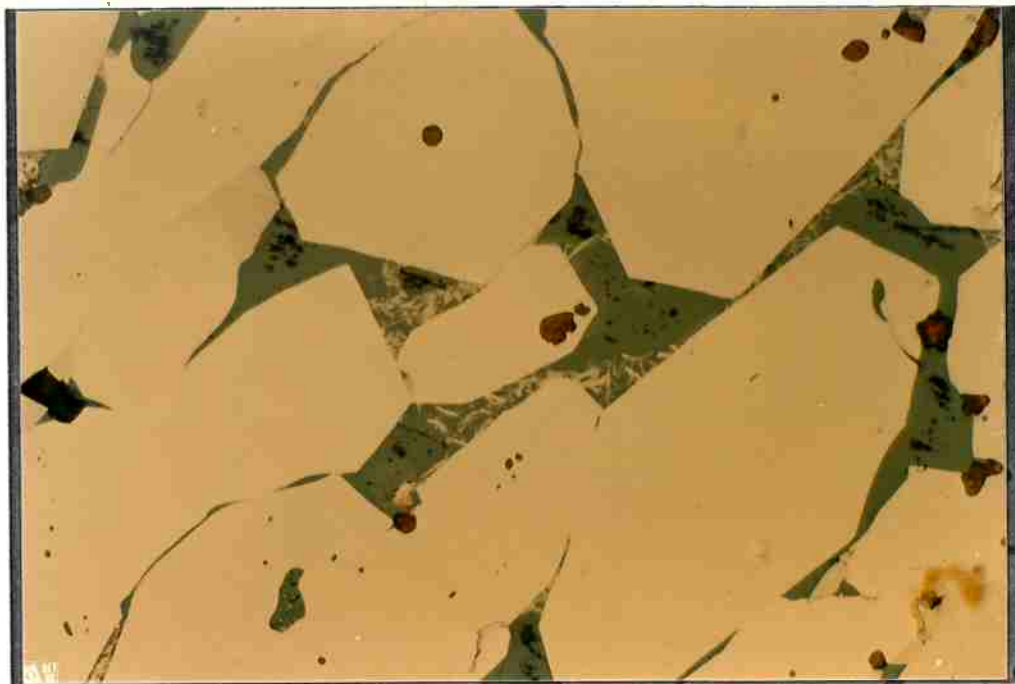


Figura 4.7.5 Microestrutura da liga Nd₁₇Fe₇₆B₇ na condição bruta de fusão + tratamento térmico a 600°C por uma hora, mostrando a transformação microestrutural da região intergranular. (800x) (foto C34-22).



Figura 4.7.6 Microestrutura da liga Nd₁₇Fe₇₆B₇ na condição "liquada" + tratamento térmico, mostrando alteração microestrutural da região intergranular. (800x) (foto C34-21).

4.7.3 A fase rica em Nd dos ímãs.

A revisão da literatura, na seção 2.1, mostrou que existem muitas divergências quanto às fases presentes na região intergranular dos ímãs, a começar pela própria estrutura cristalina da fase rica em Nd.

Ao utilizar a difração de raios-x como meio de investigação das fases presentes na microestrutura de ímãs e de ligas ternárias, notou-se a ocorrência de picos de difração que poderiam ser associados à fase Nd- α , hexagonal. Esses picos, entretanto, apresentavam desvio sistemático de $0,2^\circ$ em relação às posições previstas pela ficha cristalográfica JCPDS número 7-90, nos difratogramas obtidos com radiação de Cu K- α .

Isso havia ocorrido, por exemplo, no difratograma da liga Nd₃₀Fe₇₀ apresentado na tabela 4.3.1 e nos difratogramas das ligas Nd₈₀Fe₂₀ da seção 4.2. Na caracterização da liga Nd₃₀Fe₇₀, descrita na seção 4.3, a diferença foi inicialmente creditada ao efeito de ferro em solução sólida (SCHNEIDER et al., 1989c). Como análises difratométricas posteriores apresentavam desvios semelhantes, mesmo em Nd puro, o problema mereceu um exame mais cuidadoso. Essa diferença é suficiente para causar dificuldades de interpretação quando a fase rica em Nd coexiste com fases tão ricas em picos de difração quanto Nd₅Fe₁₇ e Nd₂Fe₁₄B.

A tabela 4.7.1 apresenta os valores de distância interplanar d e intensidade relativa I/I_1 da ficha JCPDS número 7-90, relativa à fase Nd- α , hexagonal, com $a=0,3655$ e $c=1,1796$ nm, baseados em ELLINGER (1955). Na mesma tabela são citados os picos de Nd- α identificados na amostra Nd₃₀Fe₇₀ acima citada. As diferenças de espaçamento interplanar implicam em diferenças angulares em 2θ de $0,2^\circ$.

Tabela 4.7.1 . Listagens de distâncias interplanares relativas à fase Nd- α , segundo diferentes abordagens.

hkl	d(A)	2 θ	d(A)	2 θ	d(A)	2 θ	I/I ₁	
	(1)	(1)	(2)	(2)	(3)	(3)	(1)	(3)
100	3,136	28,5	--	--	3,165	28,2	40	8
101	3,032	29,5	3,04	29,4	3,057	29,2	70	41
004	2,921	30,6	2,95	30,4	2,949	30,3	70	34
102	2,767	32,4	2,79	32,1	2,789	32,1	100	100
103	2,452	36,6	2,47	36,4	2,466	36,4	50	25
104	2,141	42,2		--	2,158	41,9	20	6
105	1,883	48,3	1,892	48,1	1,892	48,1	40	14
110	1,820	50,1	1,827	49,9	1,827	49,9	50	35
106	1,664	55,2	1,670	55,0	1,670	55,0	70	33
201	1,563	59,1		--	1,569	58,9	20	10
114	1,549	59,7	1,554		1,553	59,5	80	52
222	1,525	60,7			1,529	60,6	50	29

(1) Valores de ELLINGER (1955).

(2) Valores de SCHNEIDER et al (1989d).

(3) Valores recalculados, segundo ESPECTRO.

As distâncias interplanares apresentadas na ficha JCPDS não são compatíveis com os parâmetros de rede ali citados, determinados pelo mesmo ELLINGER (1955). Se as distâncias interplanares forem recalculadas, os ângulos de difração passam a coincidir exatamente com os resultados

experimentais, conforme mostra a tabela 4.7.1. Os valores de distâncias interplanares daquela ficha JCPDS podem estar, portanto, incorretos, sugerindo-se aqui como alternativas os valores listados na tabela 4.7.1. Os valores de intensidades relativas ali apresentados foram calculados utilizando o programa computacional ESPECTRO (MACHADO, 1991).

A partir dessa hipótese foi possível investigar as fases encontradas por difração de raios-x em ligas NdFeB brutas de fusão e em ímãs. A tabela 4.7.2 mostra as diferenças de intensidades relativas dos picos de dois espectros de difração, um de uma liga bruta de fusão e outro de um ímã produzido a partir da mesma. A tabela também mostra as posições e intensidades relativas dos picos das fases ϕ , Nd hexagonal, Nd cfc, Nd_2O_3 e fase η . Constata-se que a liga fundida tem Nd hexagonal, enquanto o ímã revela a presença da fase cfc com parâmetro $a=0,51$ nm. Essas observações confirmam as conclusões de TANG et al. (1988), que creditaram essa diferença ao teor de oxigênio mais alto dos ímãs.

Vários autores observaram a presença de uma fase cfc, com $a=0,51$ nm ou $0,52$ nm, conforme discutido na seção 2.1.4. VILLARS; CALVERT (1985) admitem a existência de um óxido cúbico NdO, com $a=0,51$ nm. Utilizando-se da análise química qualitativa por MEV-AED, foi possível distinguir a presença de oxigênio nos óxidos e sua ausência na fase intergranular. Essa análise foi realizada em ímã sinterizado contendo 0,7% em peso de oxigênio. Conclui-se, associando o resultado de difração de raios-x ao da microanálise, que a região intergranular dos ímãs contém uma fase cúbica de faces centradas, com $a=0,51$ nm, com 98 at% de neodímio, 2 at% de ferro e isenta de oxigênio.

Tabela 4.7.2 Intensidades relativas do espectro de difração de raios-x de liga Nd_{18,4}Fe_{74,6}B₇ fundida (I23a) e de ímã sinterizado (I23.4).

2 θ eta	I23a	I23.4	FI	Nd cfc	Nd hex	Nd2O3	eta
22.6	10	8	8				
24.2	8	6	7				
25	25	21	19				
27	43	47	20			35	
28.3	10	10			8		
28.7	15	14	12				
29.3	27	20	8		41		
29.8	22	23	18			30	
30.3	18	56		100	34		
30.8	5	33				100	
31.4	7	14	11				
32.1	30	22			100		
32.3	42	39	30				
33	67	56	66				
35.2		40		50			
35.5	18		15		25		
35.9	33	28	33				
36.4	22	21	18				
37.3	100	74	88				
37.8	20	14	14				
38.3	52	33	55				
39.2	75	56	39				
39.8	27	22	30				
40.1	10	16					100
40.5		7				30	
41.5	52	44	61				
42.4	97	100	100				
43	67	61	70				
43.6	55	50	37				
44.1	82	64	80				
45	7	6	8				
46.2	7	6	6				
47.1	10	7	9				
47.5	5	14				35	
47.7	18	17	16				
48.1	32	20			14		
49.3	10	8	12				
50	10	7			35		
50.8	2	22		36			

4.7.4 Efeito do tratamento térmico em ímãs sinterizados.

O item 4.1 descreveu as primeiras tentativas de caracterizar o microconstituente intergranular, tendo encontrado fases polarizáveis desconhecidas. Schneider e colaboradores (1987) haviam observado "plaquetas de uma fase opticamente ativa...com caráter metálico. Sugere-se que pertença ao sistema Fe-Nd-O". A presença dessas fases desconhecidas é destacada em sua tese de doutoramento (SCHNEIDER, 1988) e em seu artigo de revisão (SCHNEIDER et al. 1990), conforme figura 4.7.7.

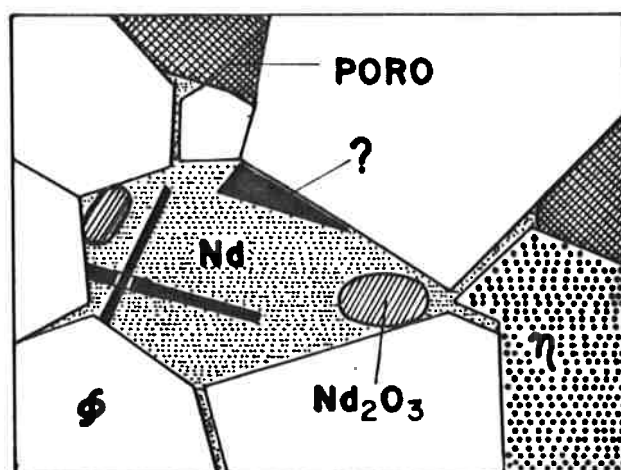


Figura 4.7.7 Microestrutura esquemática dos ímãs de NdFeB, mostrando fase desconhecida, segundo SCHNEIDER et al (1990).

Constatou-se, posteriormente, que os ímãs produzidos no Pulvermetallurgisches Laboratorium de Stuttgart tinham contaminação de silício, oriunda do ferro-boro utilizado na sua fabricação (ver seção 4.6). É possível que essa contaminação tenha provocado a ocorrência de fases

ricas em silício.

Os lotes de ímãs produzidos pela equipe IFUSP-IPT têm sido preparados a partir de pré-liga fundida em cadinho de alumina, trazendo sempre alguma contaminação de alumínio. Um ensaio de ATD da liga do lote 18 mostrou que a solidificação se completava a 658°C, indicando que a contaminação por alumínio altera o final da solidificação das ligas, como já constatado na seção 4.6. Um ensaio de ATD com o ímã NEOMAX 35, fornecido pela Sumitomo, revelou também que a solidificação se completava a 660°C, sugerindo que aquele ímã também tenha outros elementos presentes.

Mostrou-se na seção 4.2 que a introdução de 5 at% de alumínio, em ligas binárias Nd-Fe, não altera a morfologia fibrosa do eutético, mas altera a evolução microestrutural e termomagnética das ligas no tratamento térmico. POLITANO et al. (1992) e NEIVA et al. (1992b) mostraram que a fase A_1 está presente no estado bruto de fusão e desaparece no tratamento térmico das ligas $Nd_{80}(Fe,Al)_{20}$ com alumínio superior a 5 at%, formando uma fase não-magnética.

Pode-se supor, entretanto, que a presença de alumínio não interfira no mecanismo básico da hipótese do efeito da fase A_1 na coercividade dos ímãs: a baixa coercividade dos ímãs, antes do tratamento térmico, seria associada à presença da fase A_1 formada na solidificação que se segue à sinterização. O aumento da coercividade após o tratamento térmico seria atribuído à sua eliminação.

Martinek investigou o efeito do tratamento térmico nos eventos termomagnéticos de ímãs com alto teor de neodímio, contendo alumínio (comunicação pessoal, 1990). A tabela 4.7.3 mostra que tanto a liga fundida quanto os ímãs sinterizado e sinterizado + TT 910°C apresentaram evento termomagnético a 170°C, compatível com a faixa de temperaturas de Curie da fase A_1 de ligas $Nd_{80}Fe_{20-x}Al_x$, para $x=7\%$ (POLITANO et al. 1992). O desaparecimento do evento termomagnético a 170°C, no ímã tratado a 600°C,

confirma resultados semelhantes de NOZIERES (1990) e sugere o desaparecimento da fase A_1 .

Tabela 4.7.3 Temperaturas de Curie da liga $Nd_{29}Fe_{59}Al_4B_8$ em diferentes condições de processamento.

amostra	temperaturas de Curie observadas ($^{\circ}C$)		
bruto de fusão	171-177	, 267-274	, 293-300
sinterizado	167-173	, 267-274	, 294-299
+ TT $910^{\circ}C$	178-186	, 268-276	, 294-298
+ TT $600^{\circ}C$	-	, 266-274	, 293-296

Investigou-se aqui o comportamento de dois ímãs diferentes, nos estados sinterizado e sinterizado + tratamento térmico. Seu processo de fabricação foi descrito por RODRIGUES et al. (1991). Sua composição atômica visada foi $Nd_{17}Fe_{75,5}B_{7,5}$. A análise química do ímã por MEV-EAD, corrigida para acrescentar 7,5%B, resultou em $Nd_{16,9}Fe_{71,6}Al_{3,9}B_{7,5}$. O teor de alumínio, entretanto, apresentou grande incerteza ($\pm 1,6\%$). Os dois ímãs diferenciam-se pelo tamanho médio de partícula e teor de oxigênio, obtidos por tempos diferentes de moagem. Os ímãs L22.3 e L22.5 têm tamanho de grão médio de, respectivamente, 26 e 13 μm .

Para o presente trabalho os ímãs, que já tinham sido totalmente processados em 1990, foram "re-sinterizados" a $1050^{\circ}C$ por meia hora, caracterizados e depois tratados a $600^{\circ}C$ por uma hora. A figura 4.7.8 mostra o efeito do tratamento térmico nos dois ímãs.

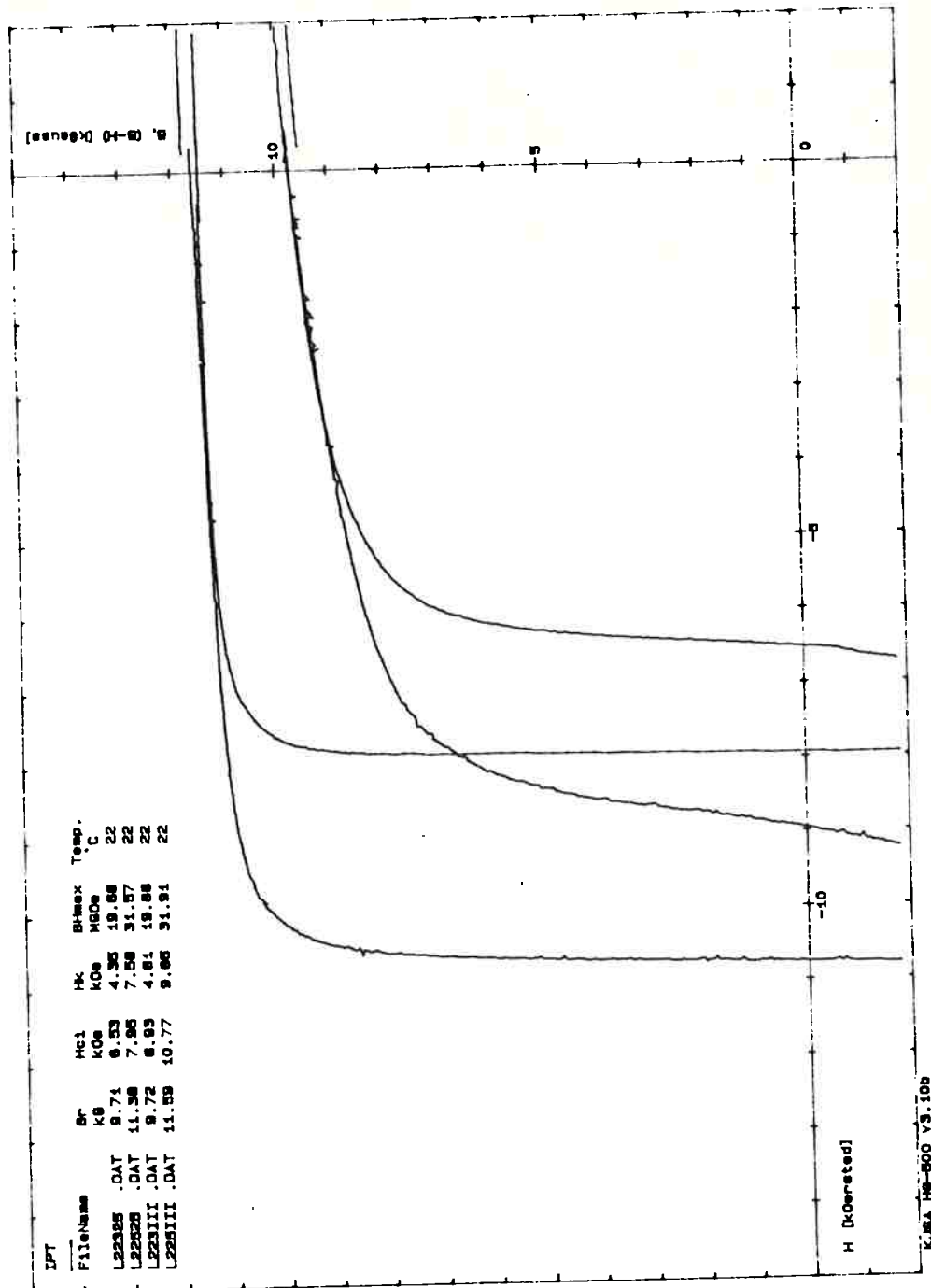


Figura 4.7.8 Segundo quadrante das curvas de histerese dos ímãs L22.3 e L22.5, nas condições sinterizado e sinterizado + tratamento térmico.

Antes de abordar o efeito do tratamento térmico na coercividade, é interessante notar, na figura 4.7.8, que a remanência B_r não é afetada pelo tratamento térmico. O ímã L22.3 tem menor remanência porque foi produzido com pó mais grosso, provavelmente com partículas policristalinas, prejudicando assim a etapa de orientação cristalina sob campo magnético. A figura mostra também que o segundo quadrante do ímã L22.5 é um exemplo de curva de histerese "retangular": a magnetização pouco se altera até que seja atingido o campo coercivo. Esse comportamento sugere que só ocorra nucleação de domínios nas proximidades do campo coercivo.

O menor campo coercivo do ímã L22.3, nas duas condições de processamento, deve ser creditado ao seu maior tamanho de grão. RODRIGUES et al. (1991) mostraram que a coercividade cresce monotonicamente com a redução do tamanho de grão, nesses ímãs. A redução do tamanho de grão à metade (de 26 para 13 μm) aumentou a coercividade em 15%.

O tratamento térmico, por outro lado, trouxe um aumento de 35% no campo coercivo dos dois ímãs. Esse resultado é consistente com a literatura, como foi mostrado na seção 2.2. A seguir investigam-se as alterações microestruturais associadas ao tratamento térmico.

É mais fácil observar a região intergranular do ímã de maior tamanho de grão, conforme se nota comparando as figuras 4.7.9 e 4.7.10, relativas aos ímãs L22.5 e L22.3 "re-sinterizados". Além disso, o ímã de menor tamanho de grão tem maior teor de oxigênio e, portanto, deve ter menor fração volumétrica da fase Nd.

Nota-se, no interior da região intergranular da figura 4.7.10, a presença de um constituinte bifásico com morfologia semelhante à do eutético $A_1 + \text{Nd}$, ainda que no limite da resolução da microscopia ótica. A comparação da microestrutura das figuras 4.7.10 e 4.7.11 indica que o tratamento térmico a 600°C eliminou aquele constituinte.



Figura 4.7.9 Microestrutura do ímã L22.5, "re-sinterizado" a 1050°C por meia hora e resfriado a 200 K/min. (foto 34-23).

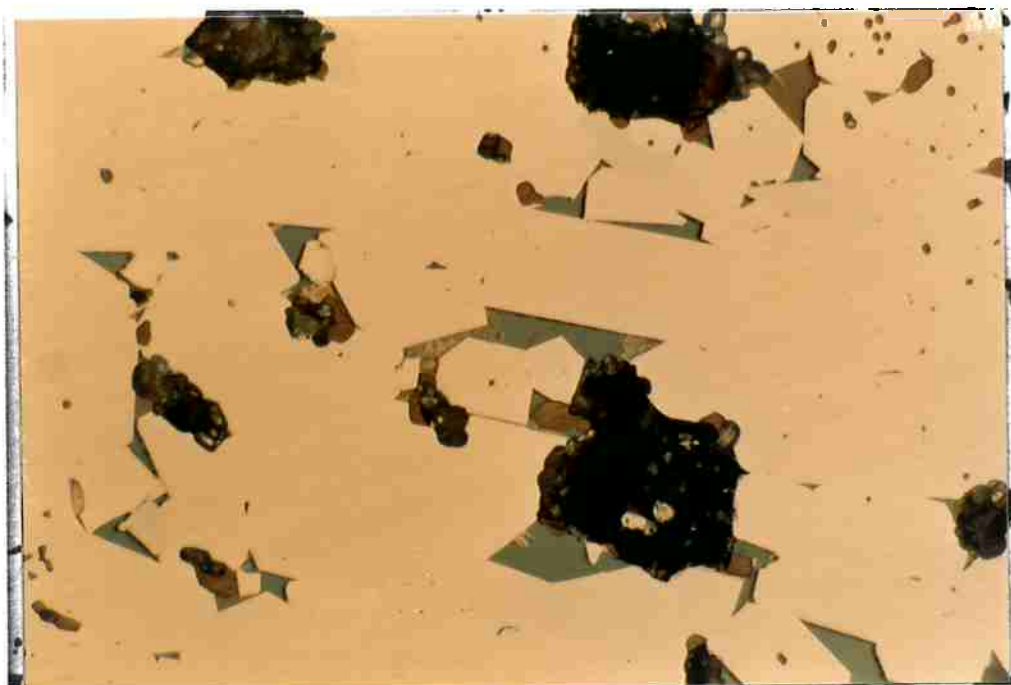


Figura 4.7.10 Microestrutura de ímã L22.3, "re-sinterizado" por meia hora a 1050°C e resfriado a 200 K/min. Região intergranular evidencia presença de constituinte semelhante ao eutético $A_1 + Nd$. (800x) (foto 34-16)

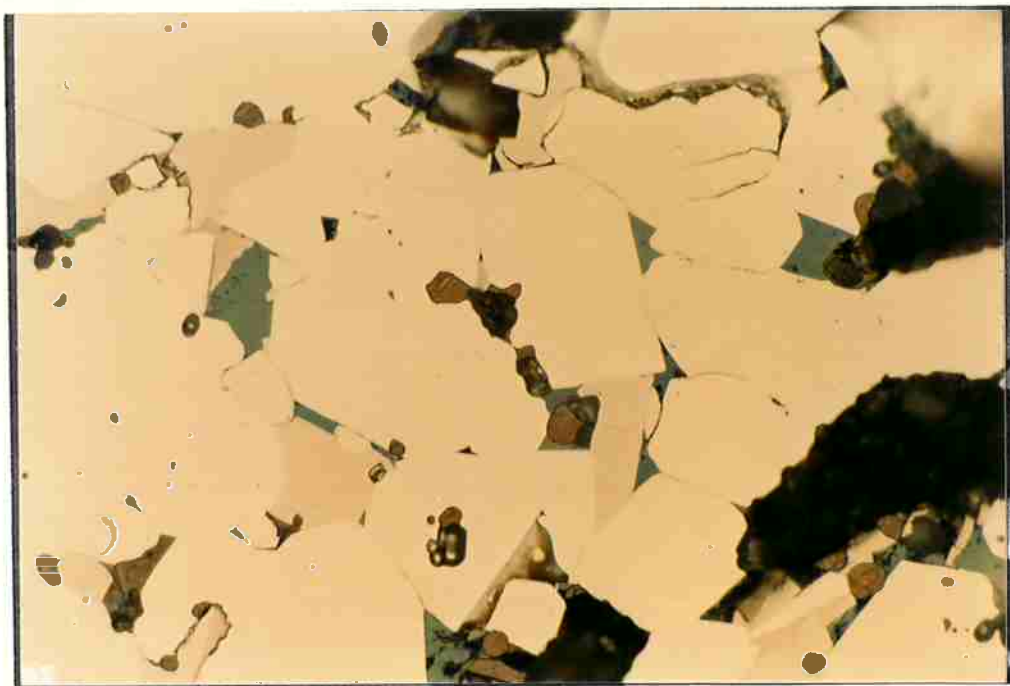


Figura 4.7.11 Microestrutura do ímã L22.3 "ressinterizado" e tratado termicamente a 600°C por uma hora. Observa-se a ausência do constituinte bifásico na região intergranular. (800x) (foto C34-25).

Esses resultados, junto daqueles de Martinek, indicam a existência de transformações de fase no tratamento térmico a 600°C , de alterações microestruturais na região intergranular e de um constituinte bifásico semelhante ao eutético $A_1 + \text{Nd}$, antes do tratamento térmico. Essa última evidência, entretanto, não é suficiente para confirmar a participação da fase A_1 no processo. Provavelmente seria necessário ampliar ainda mais a fração volumétrica da região intergranular para poder confirmar sua presença.

É interessante notar que a hipótese da participação da fase A_1 na variação da coercividade é capaz de explicar os resultados de MCGUINESS et al. (1989), apresentados na tabela 2.2.1. Ali, o aumento da taxa de resfriamento após a sinterização levava a valores cada vez menores de coercividade, ainda que o tratamento final conduzisse sempre ao mesmo valor final, 10 kOe. Admitindo a validade da seqüência de solidificação proposta

na seção 4.6, quanto menor a taxa de resfriamento, mais tempo é dado para a solubilização do excesso de fase η na reação de transição U_{15} , menor quantidade de líquido alcança a parede binária do diagrama ternário, menos eutético $A_1 + Nd$ será formado.

4.7.5 Variação da coercividade em função da temperatura.

A instalação de um histeresígrafo com estágio quente, em dezembro de 1991, no Laboratório de Metalurgia do Pó e Materiais Magnéticos do IPT, permitiu introduzir neste trabalho a avaliação do efeito da temperatura no comportamento magnético dos ímãs.

A figura 4.7.12 mostra a variação de H_{ci} em função da temperatura, para os ímãs L22.3 e L22.5, com e sem tratamento térmico. Essa figura demonstra, em primeiro lugar, a rápida queda da coercividade com a temperatura, principal inconveniente dos ímãs de NdFeB. A $75^\circ C$ a coercividade dos quatro ímãs já caíra pela metade.

Essa técnica também possibilita investigar correlações entre microestrutura e coercividade segundo o modelo de Kronmüller (KRONMÜLLER et al. 1988; VILLAS-BOAS, 1992).

O modelo prevê (vide seção 2.3) que a coercividade, H_{ci} , depende do campo de nucleação de domínios invertidos e do campo desmagnetizante, através do seguinte equacionamento:

$$H_{ci} = \alpha_K H_{min}^N - N_{eff} 4\pi M_s$$

onde α_k e N_{eff} são constantes associáveis com a microestrutura,

H_{min}^N é o campo mínimo para nucleação de domínios

$4\pi M_s$ é a magnetização de saturação.

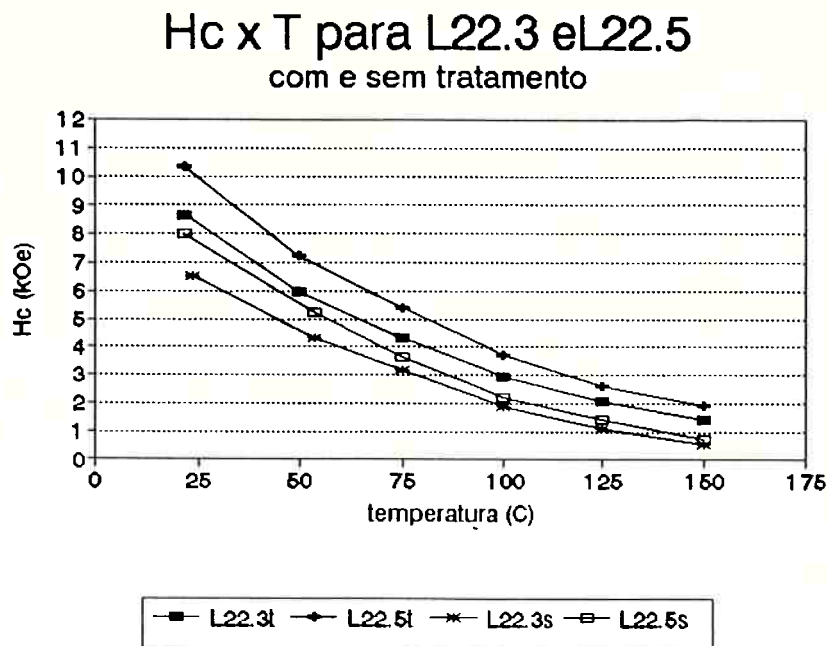


Figura 4.7.12 Variação da coercividade com a temperatura, nos ímãs L22.3 e L22.5, nas condições "re-sinterizados" e tratados termicamente.

A literatura tem buscado estabelecer correlações entre as constantes α_k e N_{eff} e características microestruturais dos ímãs, como tamanho de grão, defeitos superficiais dos grãos e presença de outras fases magnéticas. A constante α_k corresponde a um fator de redução local do campo de anisotropia, enquanto o produto $N_{eff} M_s$ corresponde ao campo desmagnetizante efetivo.

Medidas feitas com os ímãs L22.3 e L22.5 permitiram investigar o efeito do tamanho de grão e do tratamento térmico. Segundo os resultados e interpretações de HIROSAWA et al. (1989) e VILLAS-BOAS et al. (1990), a redução do tamanho de grão melhora H_{ci} por aumentar α_k . Já KISS et al. (1989), por outro lado, atribuem o fato a uma diminuição de N_{eff} .

O efeito benéfico do tratamento térmico está associado a uma redução de N_{eff} , segundo afirma HIROSAWA et al. (1989). Estes autores justificam a

redução de N_{eff} por um alisamento da superfície dos grãos da fase ϕ , observado por MET, conforme descrito na seção 2.3.

A hipótese aqui aventada, conforme seção 4.2, atribui o efeito benéfico do tratamento térmico à eliminação de fase magneticamente mole da região intergranular. DURST et al. (1987) supõe que a presença de uma fase magneticamente mole aumente N_{eff} . Pode-se propor, alternativamente, que uma fase mole possa reduzir α_K , em função do acoplamento magnético entre essa fase e a fase ϕ .

As constantes α_K e N_{eff} podem ser determinadas a partir dos valores obtidos para H_{Cl} em diferentes temperaturas, utilizando valores da literatura para M_s e H_{min}^N em função de T . A tabela 2.3.1 apresentou dados experimentais da variação da magnetização de saturação e do campo mínimo para nucleação, segundo dados de artigos de Kronmüller e colaboradores (KISS et al., 1989). As constantes α_K e N_{eff} podem ser obtidas do coeficiente angular e do intercepto da equação abaixo.

$$H_{Cl}(T) / M_S(T) = N_{eff} + \alpha_K * H_{min}^N(T) / M_S(T)$$

Kronmüller sugere que este modelo só seja válido até temperaturas da ordem de 150°C, na faixa de temperatura onde seu comportamento é claramente controlado por nucleação de domínios inversos. Os resultados obtidos nos ímãs L22.3 e L22.5, para α_K , N_{eff} e suas incertezas são apresentados na tabela 4.7.4.

Tabela 4.7.4 Valores de α_k e N_{eff} para ímãs do lote 22.

ímã	α_k	N_{eff}
L22.3 "re-sint."	0,53 ± 0,03	0,94 ± 0,02
L22.3 tratado	0,61 ± 0,05	1,01 ± 0,03
L22.5 "re-sint"	0,64 ± 0,05	1,13 ± 0,03
L22.5 tratado	0,71 ± 0,05	1,17 ± 0,03

As variações de α_k e N_{eff} foram pequenas para a dimensão do desvio padrão das determinações, prejudicando as conclusões. Ainda assim, a comparação dos resultados dos ímãs L22.5 e L22.3 mostra que o aumento do tamanho de grão diminui α_k e N_{eff} , em total acordo com os resultados de WATANABE et al. (1990). Este resultado corrobora a hipótese de que o aumento do tamanho de grão reduz α_k ao aumentar o número de defeitos na superfície dos grãos.

Os resultados também mostram que o tratamento térmico aumentou os valores de α_k e N_{eff} . O ganho de coercividade no tratamento térmico deve ser, portanto, creditado ao aumento de α_k . Isto contraria as conclusões de HIROSAWA et al (1989), mas confirma a hipótese aqui formulada, de que o tratamento térmico elimina uma fase magneticamente mole que estaria reduzindo α_k .

Estas evidências se juntam às da seção anterior, reforçando a hipótese de que a transformação de fase que ocorre no tratamento térmico esteja eliminando uma fase magneticamente mole.

5. CONCLUSÕES

1. O processo de fabricação de ímãs de NdFeB por métodos de metalurgia do pó, tal como descrito na literatura, pôde ser reproduzido nas instalações laboratoriais do IFUSP e IPT, atingindo-se propriedades magnéticas comparáveis com as da literatura.

2. A microestrutura de solidificação de ligas NdFe e NdFeB contém uma fase não prevista pelos diagramas de fase já publicados. Essa fase é metaestável, magnética, com temperatura de Curie de 245°C, tendo sido denominada fase A_1 .

3. Propõe-se que uma única fase, A_1 , ocorra nas três condições metalúrgicas que resultam em temperaturas de Curie de 245°C: na solidificação com taxa de resfriamento acima de 1000 K/min de ligas NdFe e NdFeB, como parte de um eutético fibroso; na solidificação de ligas NdFe e NdFeB com taxas de resfriamentos inferiores a 200 K/min, como parte de um eutético lamelar; após tratamento térmico de ligas NdFe resfriadas rapidamente, como plaquetas.

4. Nas ligas binárias do sistema Nd-Fe, o tratamento térmico a 600°C levou à estabilização de uma nova fase. Caracterizou-se a composição química, densidade e estrutura cristalina dessa nova fase estável do sistema binário Nd-Fe, o composto intermetálico Nd_5Fe_{17} .

5. Propõe-se uma nova versão do diagrama binário Nd-Fe, incluindo a fase Nd_5Fe_{17} .

6. Propõe-se classificar as diversas morfologias de eutéticos que ocorrem no sistema binário Nd-Fe, baseando-se na nomenclatura de ELLIOT: o eutético

fibroso $A_1 + \text{Nd}$, o eutético lamelar irregular $A_1 + \text{Nd}$ e o eutético lamelar interrompido $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \text{Nd}$.

7. O tratamento térmico das ligas ternárias NdFeB provocou transformações de fase: solubiliza-se a fase metaestável A_1 e precipita-se a fase estável $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. O campo coercivo da liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ tratada a 600°C é aumentado de 5kOe, no estado bruto de fusão, para 15 kOe após tratamento térmico. Esta evidência é a base da hipótese que atribui o efeito benéfico do tratamento térmico no aumento da coercividade dos ímãs à solubilização da fase A_1 .

8. Propõe-se uma nova versão para a projeção da superfície liquidus do diagrama Nd-Fe-B, baseada em resultados de análise térmica diferencial e microestrutural. A nova versão permite explicar a ocorrência do eutético binário $A_1 + \text{Nd}$ na solidificação de ligas cujas composições encontram-se no interior do triângulo de equilíbrio das fases ϕ , η e Nd.

9. A caracterização de ímãs sinterizados, com e sem tratamento térmico, indica que existem fases metaestáveis na região intergranular. A variação da coercividade com a temperatura é compatível com a hipótese de efeito deletério de uma fase magneticamente mole reduzindo localmente o campo de nucleação de domínios magnéticos.

10. Propõe-se uma correção para as distâncias interplanares da fase Nd- α publicadas pelo JCPDS, ficha 7-90.

11. Resultados de difração de raios-x indicam que a fase rica em Nd dos ímãs sinterizados tem estrutura cristalina cúbica de faces centradas, com parâmetro de rede $a=0,51\text{nm}$.

WHAT IS HISTORY?

*History is an Angel
being blown
backwards
into the future.*

*History is a pile of debris
and the angel wants to go back
and fix things,
to repair the things that have been broken.*

*But there is a storm
blowing
from paradise*

*and the storm keeps blowing the angel
backwards
into the future.*

*and this storm,
this storm*

*is called
progress*

**Laurie Anderson, 1990
citing Walter Benjamin**

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADLER, E.; HAMANN, P. A contribution to the understanding of coercivity and its temperature dependence in sintered SmCo_5 and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ magnets. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MAGNETIC ANISOTROPY AND COERCIVITY IN R.E.-T.M. ALLOYS, 4., Dayton, 1985. *Proceedings...* Dayton: University of Dayton, p. 747.
- ALPERIN, H.A.; GILLMOR, W.R.; PICKART, S.J.; RHYNE, J.J. Magnetization and neutron scattering measurements on amorphous NdFe_2 . *J. Appl. Phys.*, v.50, n.3, p.1958-1960, 1979.
- AMBRÓZIO FILHO, F. Estrutura das ligas eutéticas Zn-MgZn_2 , Al-Ual_4 e Al-ThAl_3 . São Paulo, 1977. 77p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- BAILEY, T.; HARRIS, I.R. Microhardness studies of a Nd-Fe-B permanent magnet alloy. *J. Mat. Sci. Let.*, v. 4, p.151-153, 1985.
- BEZINGE, A.; YVON, K.; BRAUN, H.F.; MULLER, J.; NISSEN, H.-U. $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$: A composition-modulated compound with incommensurate composite crystal structure. *Phys.Rev.B*, v. 36, n. 3, p. 1406-1414, 1987.
- BUCHER, E.; CHU, C.W.; MAITA, J.P.; ANDRES, K.; COOPER, A.S.; BUEHLER, E.; NASSAU, K. Electronic properties of two new elemental ferromagnets: fcc Pr and Nd. *Phys.Rev.Lett.*, v. 22, n. 23, p. 1260-1263, 1969.
- BUSCHOW, K.H.J.; DE MOOIJ, D.B.; DAAMS, J.L.; VAN NOORT, H.M. Phase relationships, magnetic and crystallographic properties of Nd-Fe-B alloys. *J. Less-Comm. Met.*, v. 115, p.357-366, 1986.
- CABRAL, F.A.O.; GAMA, S. Phase coexistence in the Fe-Nd system *J. Mat. Eng.*, v. 11, p.83-86, 1989a.
- CABRAL, F.A.O.; GAMA, S.; TURTELLI, R.S.; MACHADO, F.A.L. Comportamento magnético de ligas hiper- e hipo-eutéticas dos sistemas Fe-R, R=Ce, Pr, Nd. In: SEMINÁRIO SOBRE MATERIAIS MAGNÉTICOS, 2., São Paulo, 1989. *Anais. São Paulo, ABM*, 1989b. p.97-104.

- CABRAL, F.A.O.; TURTELLI, R.S.; GAMA, S.; MACHADO, F.L.A. Magnetic behaviour of the rare-earth binary R-Fe alloys. *IEEE Trans. Mag.*, v.25, p.3318- , 1989c.
- CABRAL, F.A.O.; GAMA, S. Evolution of stable and metastable phases and coercivity in rare-earth rich alloys of the Fe-Nd and Fe-Pr systems. *IEEE Trans. Mag.*, v.26, p.2622-2624, 1990.
- CABRAL, F.A.O. *Relações de fases e propriedades magnéticas nos sistemas Fe-R e Fe-R-B (R = Nd, Pr)*. Campinas, 1991. 135p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia de Campinas, Universidade Estadual de Campinas.
- CANNON, J.F.; ROBERTSON, D.L.; HALL, H.T. Synthesis of lanthanide-iron phases at high pressures and temperatures. *Mat.Res.Bull.*, v. 7, p. 5-12, 1972.
- CHABAN, N.N.; KUZ'MA, Yu.b.; BILONISHKO, N.S.; KACHMAR, O.O.; PETRIV, N.V. Ternary (Nd, Sm, Gd)-Fe-B systems, *Dopov.Akad.Nauk.Ukr.RSR* v. 10A, p. 875-877, 1979 citado na Ref. 88Sch
- CHE, G.C.; LIANG, J.; WANG, X.Z. Phase diagram of Nd-Fe-B ternary system. *Sci.Sinica*, v. 29, n. 11, p. 1172-1185, 1986.
- CHICCO, B.; THORPE, W.R. Experimental determination of the austenite + liquid phase boundaries of the Fe-C system. *Met. Trans.*, v.13A, p.1293-1297, 1982.
- CHIN, T.S.; TSAI, D.S.; CHANG, Y.H.; HSU, S.E. HUNG, M.P. A further study on the phase diagram of the Fe-Nd-B ternary system. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MAGNETIC ANISOTROPY AND COERCIVITY IN R.E.-T.M. ALLOYS, 5., Bad Soden, 1987. *Proceedings...* Bad Honnef: DFG e.V., 1987, v.2, p. 403-409.
- CROAT, J.J. Crystallization and magnetic properties of melt-spun neodymium-iron alloys. *J.Mag.Mag.Mat.* v. 24, p. 125-131, 1981.
- CROAT, J.J. Magnetic hardening of Pr-Fe and Nd-Fe alloys by melt-spinning. *J.Appl.Phys.*, v. 53, n. 4, p.3161-3169, 1982a.

- CROAT, J.J. Permanent magnet properties of rapidly quenched rare-earth-iron alloys. **IEEE Trans. MAG.**, v. 18, n. 6, p. 1442-1447, 1982b.
- CROKER, M.N. et al; **Proc. R. Soc.**, v. A335, p.15, 1973. citado em ELLIOT (1977).
- CULLITY, B.D. **Introduction to magnetic materials**. 1.ed. Reading: Addison-Wesley, 1972. 666p.
- DELAMARE, J.; LEMARCHAND, D.; VIGIER, P. Transmission electron microscopy of the μ phase in the Fe-Nd-Al system. **J. Mag. Mag. Mat.** v. 104-107, p.1092-1093, 1992.
- DE MOOIJ, D.B.; BUSCHOW, K.H.J. A novel ternary Nd-Fe-B compound. **Philips J. Res.** v. 41, p. 400-409, 1986.
- DURST, K.-D.; KRONMÜLLER, H.; SCHNEIDER, G. Magnetic hardening mechanisms in Fe-Nd-B type magnets. In: **INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MAGNETIC ANISOTROPY AND COERCIVITY IN R.E.-T.M. ALLOYS**, 5., Bad Soden, 1987. **Proceedings...** Bad Honnef: DFG e.V., 1987, v.2, p. 209-225.
- EFFEMBERG, G.; PETZOW, G. **Notes for authors-Ternary phase diagrams of metals**. Stuttgart, Materials Science-International Services, 1991.
- ELLINGER, F.H.. Crystal structure of neodymium metal **J. Metals**. v.7, p.411, 1955.
- ELLIOT, R. Eutectic solidification. **Intern. Metals Rev.**, v. , p. 161-186, 1977.
- ELLIOT, R. **Eutectic solidification processing**. 1.ed. London: Butterworths, 1983. 369p.
- EL-MASRY, N.A.; STADELMAIER, H.H. Nanometer particles in the intergranular microstructure of Fe-Nd-B permanent magnets. **Mat. Letters**, v. 3, n. 9-10, p. 405-408, 1985.

- FALLEIROS, I.G.S. **Transformações estruturais durante a homogeneização de alumínio comercialmente puro.** São Paulo, 1970. Tese (doutorado)- Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- FAUDOT,F.; HAMERLIN,M.; BIGOT,J.; The iron-neodymium phase diagram. *Scr. Met.*, v. 23, p. 795-798, 1989.
- FIDLER,J. The role of the microstructure on the coercivity of Nd-Fe-B sintered magnets. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MAGNETIC ANISOTROPY AND COERCIVITY IN R.E.-T.M. ALLOYS, 5., Bad Soden, 1987. **Proceedings...** Bad Honnef: DFG e.V., 1987, v.2 p.363-373.
- FIDLER,J.; KNOCH, K.G. Electron microscopy of Nd-Fe-B magnets. *J. Mag.Mag.Mat.*, v. 80, p. 48-56, 1989a.
- FIDLER,J.; KNOCH, K.G.; KRONMÜLLER,H.; SCHNEIDER,G. Analytical TEM study of Al-doped, "two-phase" Nd-Fe-B sintered magnets. *J.Mat.Res.*, v. 4, n. 4, p.806-814, 1989b.
- GIVORD, D.; LI, H.S.; MOREAU, J.M. Magnetic properties and crystal structure of $\text{Nd}_{2/14}\text{Fe}_{14}\text{B}$. *Sol. Sta. Comm.* v.50, p.497. 1984.
- GIVORD,D.; MOREAU,J.M.; TENAUD,P. $\text{Nd}_{5/18}\text{Fe}_{18}\text{B}_{18}$ ($\text{Nd}_{1.11}\text{Fe}_4\text{B}_4$). A new Nowotny-like phase. Structural and magnetic properties. *Sol.Sta.Comm.*, v. 55, n. 4, p. 303-306, 1985.
- GIVORD,D.; NOZIERES,J.P.; LLAMAZARES,J.L.S.; LECABUE,F. Magnetic viscosity and coercivity mechanism in (Nd,Pr)-Fe as-cast alloys. Preprint. A ser publicado em *J. Mag. Mag. Mat.*
- GRIEB,B.; KNOCH,K.G.;HENIG,E.-Th.;PETZOW,G. Influence of Al-based additions on coercivity and microstructure in Fe-Nd-B magnets. *J.Mag. Mag. Mat.*, v. 80, p.75-79, 1989.
- GRIEB, B.; HENIG, E.T.; MARTINEK, G.; STADELMAIER, H.H.; PETZOW, G. *IEEE Trans. MAG.* v. 26, p.1367-1369, 1990.
- GUDIMETTA, K.; CHRISTODOULOU, C.N.; HADJIPANAYIS, G.C. Magnetic properties of Fe-R-B powders. *Appl. Phys. Letters*, v.48, n.10, p.670-2, 1986.

- HARRIS, I.R. Hard magnets. *Mat.Sci.& Tech*, v. 6, p. 962-966, 1991.
- HADJIPANAYIS, G.C.; TSOUKATOS, A.; STRZESZEWSKI, J. A new hard magnetic phase in binary Nd-Fe and Pr-Fe alloys. *J. Mag. Mag. Mat.* v. 78, p.L1-L5. 1989.
- HIRAGA, K.; HIRABAYASHI, M.; SAGAWA, M.; MATSUURA, Y. High-resolution electron microscopy of grain boundaries in sintered $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$ permanent magnets. *Jap. J. Appl. Phys.* v. 24, n. 1, p. L30- , 1985.
- HIROSAWA, S.; YAMAGUCHI, Y.; TOKUHARA, K.; YAMAMOTO, S.; FUJIMURA, S.; SAGAWA, M. Magnetic properties of $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{14}\text{B}$ measured on single crystals (M=Al, Cr, Mn, Co). *IEEE Trans. Mag.*, v. 23, n. 5, p. 2120-2122, Set. 1987.
- HIROSAWA, S.; TSUBOKAWA, Y.; SHIMIZU, R. Microstructure and intrinsic coercivity in sintered RE-Fe-B permanent magnets. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS. 10., Kyoto, 1989. *Proceedings...* Tokyo: The society of non-traditional technology, 1989. v. 2, p.465-474
- HU, B.P.; COEY, J.M.D.; CARDIN, C.J.; DEVLIN, E.J.; HARRIS, I.R. Ferromagnetic neodymium iron oxide *J. Less-Comm. Metals*, v.144, p.L29-L31, 1988.
- HUNT, J.D.; JACKSON, K.A. *Trans. AIME*, v. 236, p.843- , 1966.
- HÜTTEN, A. Processing, structure, and property relationships in Nd-Fe-B magnets. *J. Metals*. v. , p. 11-15, 1992.
- ISHIKAWA, T.; HAMADA, Y.; OHMORI, K. Domain wall pinning by fine precipitates. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS. 10., Kyoto, 1989. *Proceedings...* Tokyo: The society of non-traditional technology, 1989. v. 2, p. 421-429.
- JAYARAMAN, A. Solid-liquid and solid-solid transformations in the rare-earth metals at high pressures. *Phys. Rev.* v. 139, n. 3A, p. 690-696, 1965.

- JONES, I.P. Boron microanalysis **CEAM Newsletters**, n. 6, p. 6, 1987.
- KHAN, J. Über die konstitution der R-T systeme (R= Lanthanide und Yttrium, T= Eisen, Kobalt und Nickel) **Z. Metallkunde**, v. 65, p. 489-495, 1974.
- KISS, L.F.; MARTINEK, G.; FORKL, A.; KRONMÜLLER, H. Correlation between microstructure and magnetic properties in FeNdB permanent magnets doped with Al_2O_3 . **Phys. Stat. Sol.** v. 114A, p.685-691, 1989.
- KNOCH, K.G.; BISCHOFF, E.; HENIG, E.-Th.; FIDLER, J. Analytical TEM study of cast $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ alloys. **Mat. Lett.**, v. 8, n. 8, p.301-304, Ago. 1989.
- KNOCH, K.G.; HENIG, E.-T.; FIDLER, J. Correlation between Al additions and microstructural changes in Nd-Fe-B magnets. **J.Mag.Mag.Mat.**, v. 83, p. 209-210, 1990.
- KOFLER, A. **Z. Metallkunde**, v. 41, p. 221-226, 1950, citado em LUX (1972).
- KRONMÜLLER, H.; DURST, K.-D.; SAGAWA, M. Analysis of the magnetic hardening mechanism in RE-Fe-B permanent magnets. **J. Mag. Mag. Mat.** v. 74, p. 291-302, 1988.
- KUBASCHEWSKI, O. **Iron Binary Phase Diagrams**, Springer Verlag, 1982.
- LANDGRAF, F.J.G.; MISSELL, F.P. Efeito das condições de moagem sobre as propriedades magnéticas de pó de $Nd_{15}Fe_{77}B_8$. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 7., Florianópolis, 1986. **Anais. Florianópolis, UFSC**, 1986. p. 111-114.
- LANDGRAF, F.J.G.; NEIVA, A.C.; RODRIGUES, V. Indexação de difratograma da fase A_2 . S.Paulo, IFUSP, 1989./ apresentado na disciplina Difração de Raio-X./
- LANDGRAF, F.J.G.; SCHNEIDER, G.; VILLAS-BOAS, V.; MISSELL, F.P. Solidification and phase transformations in Fe-Nd: a revised phase diagram. **J.Less-Comm. Met.**, v. 163, p. 209-218, 1990a.
- LANDGRAF, F.J.G.; SCHNEIDER, G.; VILLAS-BOAS, V.; MISSELL, F.P. Solidificação e transformações em estado sólido no sistema Fe-Nd: uma

- revisão do diagrama de fases. In: CBECIMAT, 9. Aguas de S. Pedro, 1990. **Anais. S. Paulo, IPEN, 1990b. p.446-449.**
- LANDGRAF, F.J.G.; MISSELL, F.P.; KNOCH, G.; GRIEB, B.; HENIG, E.T. Binary Fe-Nd metastable phases in the solidification of Fe-Nd-B alloys. **J. Appl. Phys. v. 70, n. 10, p. 6107-6109, 1991a.**
- LANDGRAF, F.J.G.; MISSELL, F.P.; RECHEMBERG, H.R.; SCHNEIDER, G.; VILLAS-BOAS, V.; MOREAU, J.M.; PACCARD, L.; NOZIÈRES, J.P. Magnetic and structural characterization of $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$. **J. Appl. Phys. v. 70, n. 10, p. 6125-6127. 1991b.**
- LANDGRAF, F.J.G.; MISSELL, F.P. Proposição de alterações no diagrama ternário Fe-Nd-B. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 46., São Paulo, 1991. **Anais. v.3 p.401-419 1991c.**
- LEMARCHAND, D.; VIGIER, P.; LABULLE, B. On the oxygen stabilized Nd-rich phase in the Nd-Fe-B (O) permanent magnet system. **IEEE Trans. MAG. v. 26, n. 5, p. 2649-2651, 1990.**
- LIAO, L.X.; ALTOUNIAN, Z.; RYAN, D.H. Formation of high pressure phases in rapidly quenched Fe-Nd alloys. **J. Appl. Phys., v. 67, n. 9, p. 4821-4823, 1990.**
- LUX, B. On the theory of spheroidal graphite formation in cast iron. **AFS Cast Metals Research J., p.49-65, 1972.**
- MA, B.M.; KRAUSE, R.F. Microstructure and magnetic properties of sintered NdDyFeB magnets. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MAGNETIC ANISOTROPY AND COERCIVITY IN R.E.- T.M. ALLOYS, 5., Bad Soden, 1987. **Proceedings... Bad Honnef: DFG e.V., 1987, v.2 p. 141-148.**
- MACHADO, R.; LANDGRAF, F.J.G. Indexação do espectro de difração de raios-x da fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 13., Caxambu, 1991. **Resumos. 1991.**
- MARTÍNEZ, J.C. Viscosidade magnética e mecanismos de coercividade em ímãs de Nd-Fe-B e Nd-Dy-Fe-B. São Paulo, 1988. 72p. Dissertação (Mestrado)- Instituto de Física, Universidade de S. Paulo.

MASSALSKI, T.B. Binary alloy phase diagrams Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1986.

MATSUURA, Y.; HIROSAWA, S.; YAMAMOTO, H.; FUJIMURA, S.; SAGAWA, M.; OSAMURA, K. Phase diagram of the Nd-Fe-B ternary system. *Jap.J.Appl.Phys.*, v. 24, n. 8, p.L635-L637, Ago.1985

MCGUINNESS, P.J.; WILLIAMS, A.J.; HARRIS, I.R. Sintering behaviour of NdFeB magnets. *IEEE Trans. MAG.* v. 25, n. 5, p. 3773-3775, 1989.

MISSELL, F.P.; ROMERO, S.A.; MARTÍNEZ, J.C.; NEIVA, A.C.; LANDGRAF, F.J.G.; RODRIGUES, D. Caracterização de ímãs sinterizados de NdDyFeB. *Metalurgia-ABM*, v.45, n.375, p.122-125, 1989. /Apresentado a 1. Seminário de Materiais Magnéticos, ABM, 1987/

MOREAU, J.M.; PACCARD, L.; NOZIERES, J.P.; MISSELL, F.P.; SCHNEIDER, G.; VILLAS-BOAS, V. A new phase in the Nd-Fe system: crystal structure of $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$. *Journal Less-Comm. Metals*, v.163, p.245-251, 1990.

NAKAUE, A. Studies on the pressure-temperature phase diagram of Nd, Sm, Gd, and Dy. *J.Less-Comm.Met.*, v. 60, p. 47-58, 1978.

NEIVA, A.C.; YONAMINE, T.; LANDGRAF, F.J.G.; MISSELL, F.P. Stable and metastable ferromagnetic phases in Pr-Fe and Pr-Fe-B. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MAGNETIC ANISOTROPY AND COERCIVITY IN R.E.-T.M. ALLOYS, 6., Pittsburgh, 1990. *Proceedings...Pittsburgh, Carnegie Mellon U.*, 1990, v.1, p. .

NEIVA, A.C.; LANDGRAF, F.J.G.; MISSELL, F.P. Ferromagnetic phases in Pr-Nd-Fe. a ser publicado em a *J. Alloys and Compounds*, 1992a.

NEIVA, A.C.; LANDGRAF, F.J.G.; POLITANO, R.; RECHENBERG, H.R.; MISSELL, F.P. Magnetic properties of Nd-Fe and Nd-Fe-Al alloys. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MAGNETIC ANISOTROPY AND COERCIVITY IN R.E.-T.M. ALLOYS, 7., 1992. *Proceedings...Canberra: U. Western Australia*, 1992, p. 366-376. 1992b.

NOZIERES, J.P. Aimants Nd-Fe-B prepares par corroyage a chaud d'alliages

- massifs: propriétés magnétiques et mécanismes de coercitivité. Grenoble, 1990. Tese (Doutorado) - Laboratoire Louis Neel, Université Joseph Fourier.
- OGILVY, A.J.M.; GREGAN, G.P.; DAVIES, H.A. The effect of solidification rate on the structure and magnetic properties of iron-neodymium-boron alloys. In: Nd-Fe Permanent magnets- Their present and future applications. Bruxelles: Commission of the European Communities, 1985. p.93-97.
- ORMEROD, J. Processing and physical metallurgy of NdFeB and other R.E. magnets. In: Nd-Fe Permanent magnets- Their present and future applications. Bruxelles: Commission of the European Communities, 1985. p.67-97.
- ORMEROD, J. Powder metallurgy of rare-earth magnets. *J. Powder Met.*, v. 25, p. 197-205, 1989.
- PADILHA, A.F.; AMBRÓZIO FILHO, F. Técnicas de análise microestrutural. São Paulo, Hemus, 1985.
- PASHKOV, P.P.; POKROVSKY, D.V.; MALAKHOV, G.V. Some features of ternary Nd-Fe-50at%B metastable phase diagram. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MAGNETIC ANISOTROPY AND COERCIVITY IN R.E.-T.M. ALLOYS, 6., Pittsburgh, 1990. Proceedings...Pittsburgh, Carnegie Mellon U., 1990, v.1, p. 127-164.
- POLITANO, R.; NEIVA, A.C.; RECHENBERG, H.R.; MISSELL, F.P. Magnetic and microstructural properties of Nd-Fe-Al alloys. a ser publicado em *J. Alloys Compounds*, 1992.
- PRINCE, A. Alloy phase equilibria. Amsterdam, Elsevier, 1966.
- RAY, A.E. The iron-praseodymium phase diagram. AFML TR-69-239, Dayton, EUA, 1969.
- RAMESH, R.; CHEN, J.K.; THOMAS, G. On the grain-boundary phase in iron rare-earth boron magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 61, n. 8, p. 2993-2998, Abr.1987.
- RAMESH, R.; SRIKRISHNA, K. Magnetization reversal in nucleation controlled

- magnets. I. Theory *J.Appl.Phys.* v. 64, n. 11, p. 6406-6415, 1988a.
- RAMESH, R.; THOMAS, G.; MA, B.M. Magnetization reversal in nucleation controlled magnets.II. Effect of grain size and distribution on intrinsic coercivity of Fe-Nd-B magnets.*J. Appl. Phys.*, v.64, p.6416-6423, 1988b.
- RECHENBERG, H.R.; LANDGRAF, F.J.G.; NEIVA, A.C.; POLITANO, R.; MISSELL, F.P. Comparison of metaestable Nd-Fe phases and the Nd-Fe-Al μ phase. a ser publicado em *Materials Letters*, 1992.
- RODRIGUES, D.; LANDGRAF, F.J.G.; NEIVA, A.C.; ROMERO, S.A.; MISSELL, F.P. Influência de tratamentos térmicos sobre as propriedades magnéticas de ímãs sinterizados de Nd-Fe-B. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 8., Campinas, 1988. *Anais*. Campinas, UNICAMP, 1988. p. .
- RODRIGUES, D.; BENEDUCE NETO, F.; LANDGRAF, F.J.G.; NEIVA, A.C.; ROMERO, S.; MISSELL, F.P. Fabricação de ímãs sinterizados em escala piloto. *Metalurgia & Materiais*, v. 48, n. 408, p. 423-426, 1992./Apresentado a 3. Seminário de Materiais Magnéticos, ABM, 1991/
- ROTENBERG, L.R.K.; OLIVEIRA, R.F.; RECHENBERG, H.R.; MISSELL, F.P. Study of magnetic properties and Mössbauer effect of Pr-Fe and melt-spun Pr-Fe-B alloys. *J. Appl. Phys.* v. 57, n. 1, p.4127-4129, 1985.
- SAGAWA,M.;FUJIMURA,S.;TOGAWA,N.;YAMAMOTO,H.;MATSUURA,Y. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe. *J. Applied Physics*, v.55, p.2083-2087, 1984a.
- SAGAWA,M.;FUJIMURA,S.;YAMAMOTO,H.;MATSUURA,Y.HIRAGA,M. Permanent magnet materials based on the rare-earth-iron- boron tetragonal compounds. *IEEE Trans. Mag.* v.20, n.5, p.1584-1589, 1984b.
- SAGAWA,M.; FUJIMURA,S.; YAMAMOTO,H.; MATSUURA,Y.; HIROSAWA,S. Magnetic properties of RE-Fe-B permanent magnet materials. *J.Appl. Phys.*, v. 57, n. 1, p. 4094-4096, 1985.
- SAGAWA,M.; HIROSAWA,S.; YAMAMOTO,H.; MATSUURA,Y.; FUJIMURA,S.; TOKUHARA,H.; HIRAGA,K. Magnetic properties of the bcc phase at grain boundaries in the

- Nd-Fe-B magnet. *IEEE Trans.Mag.*, v. 22, n. 5, p.910-912, 1986.
- SAGAWA, M.; HIROSAWA, S.; YAMAMOTO, H.; FUJIMURA, S.; MATSUURA, Y. Nd-Fe-B permanent magnet materials. *Jap. J. Appl. Phys.* v. 26, n. 6, p. 785-800, 1987.
- SAGAWA, M.; TENAUD, P.; VIAL, F.; HIRAGA, K. High coercivity Nd-Fe-B sintered magnet containing vanadium with new microstructure. *IEEE Trans.Mag.*, v. 26, n. 5, p. 1957-1959, 1990.
- SALMANS, L.R.; STRNAT, K.; HOFFER, G.I. Magnetic transition temperatures of intermetallic compounds of rare-earth with cobalt and iron. **Technical Report AFML-TR-68-159**. Ohio, US, 1968.
- SANCHEZ LLAMAZARES, J.L.; CALDERON, F.; BOLZONI, F.; LECCABUE, F.; HUA, X.R.; NOZIERES, J.P. Magnetic analysis of rare earth-rich $RE_{100-x}Fe_x$ (RE= Pr, Nd: $2.5 \leq x \leq 40$) as-cast binary alloys. *J. Mag. Mag. Mat.*, v.86, p.307-314, 1990.
- SANCHEZ LL., J.L.; LECCABUE, F.; BOLZONI, F.; PANIZZIERI, R.; HUA, X.R. Magnetic characterization and anisotropy field of the new "oxygen stabilized" phase in as-cast $Nd_{100-x}Fe_x$ alloys. *J. Mag. Mag. Mat.*, v.84, p.79- , 1990.
- SANTOS, A.D. **Anisotropia e magnetostricção em ligas amorfas ferromagnéticas**. São Paulo, 1986. Dissertação - (mestrado). Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 1988.
- SCHEIL, E. *Z. Metallkunde*, v. 37, p. 1-11, 1946. citado em LUX (1972).
- SCHNEIDER, G.; HENIG, E.Th.; PETZOW, G.; STADELMAIER, H.H. Phase relations in the system Fe-Nd-B. *Z. Metall.*, v. 77, p.755-, 1986.
- SCHNEIDER, G.; HENIG, E.-Th.; PETZOW, G.; STADELMAIER, H.H. The binary system iron-neodymium. *Z. Metall.*, v. 78 p. 694-696, 1987a.
- SCHNEIDER, G.; HENIG, E.-Th; STADELMAIER, H.H.; PETZOW, G. The phase diagram of Fe-Nd-B and the optimization of the microstructure of sintered magnets. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MAGNETIC ANISOTROPY AND COERCIVITY IN

- R.E.-T.M. ALLOYS, 5., Bad Soden, 1987. **Proceedings...** Bad Honnef: DFG e.V., 1987, p.347-362, 1987b.
- SCHNEIDER,G.; MARTINEK,G.; STADELMAIER,H.H.; PETZOW,G. High magnetic coercivity due to a new phase in cast eutectic Fe-Nd alloys. **Mat. Lett.**, v. 7, p. 215-218, 1988.
- SCHNEIDER, G. **Konstitution und sinterverhalten von hartmagnetwerkstoffen auf Fe-Nd-B-basis**. Stuttgart, 1988. 165p. Tese (Doutorado) - Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart.
- SCHNEIDER,G.; LANDGRAF,F.J.G.; MISSELL,F.P. Additional ferromagnetic phases in the Fe-Nd-B system and the effect of a 600°C annealing. **J.Less-Comm. Met.** v. 153, p. 169-180, 1989a.
- SCHNEIDER, G.; LANDGRAF, F.J.G.; MISSELL, F.P. Novas fases ferromagnéticas no sistema FeNdB e o efeito do recozimento a 600°C. In: SEMINÁRIO SOBRE MATERIAIS MAGNÉTICOS, 2., São Paulo, 1989. **Anais**. São Paulo, ABM, 1989b. p.71-89.
- SCHNEIDER,G.; LANDGRAF,F.J.G.; VILLAS-BOAS,V.; MISSELL,F.P. Additional ferromagnetic phases in Fe-Nd and Fe-Nd-B and the effect of a 600°C annealing. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS. 10., Kyoto, 1989. **Proceedings...** Tokyo: The society of non-traditional technology, 1989c. v. 1, p. 63-72
- SCHNEIDER, G.; LANDGRAF, F.J.G.; VILLAS-BOAS, V.; BEZERRA, G.H.; MISSELL, F.P.; RAY, A.E. New stable phase in binary Fe-Nd. **Materials letters** v. 8, n.11-12, p.472-476, 1989d.
- SCHNEIDER,G. comunicação pessoal, 1989e.
- SCHNEIDER,G.; HENIG,E.-T.; MISSELL,F.P.; PETZOW,G. Microstructure of sintered Fe-Nd-B magnets. **Z.Metallk.**, v. 81, n. 5, p. 322-329, 1990.
- SCHREY,P. TEM studies of sintered Fe-Nd-B magnets. **IEEE Trans. Mag.**, v. 22, n. 5, p. 913-915, Set. 1986.
- SOUZA SANTOS, A.B.; CASTELLO BRANCO, M. **Metalurgia dos ferros fundidos**

- cinzentos. São Paulo, IPT, 3.ed., 1989.
- STADELMAIER, H.H.; ELMASRY, N.A.; LIU, N.C.; CHENG, S.F. The metallurgy of the iron-neodymium-boron permanent magnet system. *Mat. Lett.*, v. 2, n. 5a, p. 411-415, 1984.
- STADELMAIER, H.H.; SCHNEIDER, G.; ELLNER, M.; A CaCu_5 -type iron-neodymium phase stabilised by rapid solidification. *J.Less-Comm.Met.*, v. 115, p. L11-L14, 1986.
- STADELMAIER, H.H.; LIU, N.C. Effect of mechanical comminution on the intrinsic coercivity of Fe-Nd-B sintered magnets. *Mat. Letters*, v.4, p.304-6, 1986.
- STADELMAIER, H.H.; SCHNEIDER, G.; HENIG, E.-Th.; ELLNER, M. Magnetic $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$ in the Fe-Nd and Fe(-Ti)-Sm systems, and other phases in Fe-Nd. *Materials Letters*, v. 10, n. 7, p. 303-309, 1991.
- STONER, E.C.; WOHLFARTH, E.P. *Phil.Trans.Roy.Soc.London*, v. 240A, p. 599, 1948
- STRNAT, K.J. Permanent magnets based on 4f-3d compounds. *IEEE Trans Mag.* v. 23, n. 5, p. 2094-2099, Set. 1987
- STRZESZEWSKI, J.; TSOUKATOS, A.; HADJIPANAYIS, G.C. Electron microscopy of new phases in Nd-Fe alloys. *J. Appl. Phys.* v. 67, n. 9, p. 4966-4968, 1990.
- TANG, W.Z.; ZHOU, S.Z.; WANG, R. On the neodymium-rich phases in Nd-Fe-B magnets. *J.Less-Comm.Met.*, v. 141, n. 2, p. 217-223, 1988.
- TANNER, L.E.; RAY, R. Phase separation in Zr-Ti-Be metallic glasses. *Scripta Met.*, v.14, p.657-662, 1980.
- TAYLOR, R.C.; McGUIRE, T.R.; COEY, J.M.; GANGULEE, A. *J. Appl. Phys.*, v. 49, p.2885-8, 1978.
- TEREKHOVA, V.F.; MASLOVA, E.V.; SAVITSKIY, Y.M. Iron-neodymium equilibrium diagram. *Russian Metall.* v.6, p.50-52, 1965.

- TOKUHARA, K.; HIROSAWA, S.; TSUBOKAWA, Y.; SHIMIZU, R.; Dependence of intrinsic coercivity on heat treatment conditions and microstructure in cobalt-containing Nd-Fe-B sintered magnets. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS. 10., Kyoto, 1989. *Proceedings...* Tokyo: The society of non-traditional technology, 1989. v. 1, p. 475-479.
- TOKUNAGA, M.; MEGURO, N.; ENDOH, M.; TANIGAWA, S.; HARADA, H. Some heat treatment experiments for Nd-Fe-B alloys. *IEEE Trans.Mag.*, v. 21, n. 5, p.1964-1967, Set. 1985.
- TSAI,D.S.; CHIN,T.S.; HSU,S.E.; HUNG,M.P. The phase diagrams of the pseudobinary Nd-(Fe₁₄B) and the Fe-Nd-B ternary system. *IEEE Trans. Mag.*, v. 23, n. 5, p. 3607-3609, Set. 1987.
- TSOUKATOS,A.; STRZESZEWSKI,J.; HADJIPANAYIS,G.C. High coercivity in as cast Nd-Fe and Nd-Fe-Ti alloys. *J.Appl.Phys.* v. 64, n. 10, p.5971-5973, Nov. 1988.
- VILLARS,P.; CALVERT,L.D. *Pearson's Handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. ASM, 1985. 3 volumes.
- VILLAS-BOAS, V. *Propriedades magnéticas de compostos ferromagnéticos R₂(Fe_{1-x}M_x)₁₄B*. São Paulo, 1988. Dissertação-(mestrado). Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 1988.
- VILLAS-BOAS, V.; MISSELL, F.P.; HIROSAWA, S. Magnetic viscosity and coercivity in R₁₇Fe_{75-x}B_x. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS. 10., Kyoto, 1989. *Proceedings...* Tokyo: The society of non-traditional technology, 1989. v. 2, p. 305-313.
- VILLAS-BOAS GOMES, V. *Mecanismos de coercividade e fases intergranulares em ímãs RFeB*. São Paulo, 1992. Tese (doutorado). Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 1992.
- WARD,M. e TAYLOR,J.S. Some aspects of the structure and performance of NdFeB ingots and magnets. In: CONCERTED EUROPEAN ACTION ON MAGNETS. Madrid, 1988. *Proceedings...*Elsevier Science Publishers, 1989. p. 600-627.

WATANABE, M.; VILLAS-BOAS, V.; SCHNEIDER, G.; MISSELL, F.P.; LANDGRAF, F.J.G. Relação entre microestrutura e coercividade em pequenas partículas de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 9., Águas de São Pedro, 1990. Anais. São Paulo, IPEN, 1990. p.951

WECKER, J.; KATTER, M.; SCHULTZ, L. High coercivity in Sm-Fe-Ti alloys by rapid solidification. In: INT. CONF. ON RAPIDLY QUENCHED MATERIALS, Stockholm, August, 1990. Proceedings...

WHEELER, P. The impact of Nd-Fe-B magnets on the permanent magnet industry in the 1990's. *Gorham Adv. Mat. Inst.* 1991 /Separata/

WOJTOWICZ, P.J.; RAYL, M. Phase transitions of an isotropic ferromagnet in an external magnetic field. *Phys. Rev. Lett.*, v.20, n.26, p. 1489-91, 1968.

YAMAMOTO, H.; HIROSAWA, S.; FUJIMURA, S.; TOKUHARA, K.; NAGATA, H.; SAGAWA, M. Metallographic study on Nd-Fe-Co-B sintered magnets. *IEEE Trans. Mag.*, v. 23, n. 5, p. 2100-2102, Set. 1987.

EPILOGO

Logo depois daquele simpósio de Bad Soden, em 1987, tive a oportunidade de passar por uma experiência pessoal marcante, que guarda um paralelo com o percurso desta tese. Este epílogo trata de bússolas, ímãs, estrelas e microestruturas, numa viagem entre Ajaccio e Marselha. Findo o simpósio, fui visitar um amigo marselhês, que no dia seguinte viajava para Ajaccio. Seu emprego esporádico era trazer de volta pequenos veleiros que os turistas deixavam em diferentes localidades. Fomos, é claro.

A viagem de 36 horas incluía uma noite, quando revezamos no timão. Uma mistura de sentimentos, entre as emoções de velejar pela primeira vez, estar no mesmo Mar Mediterrâneo de Ulisses, a responsabilidade e algum medo de conduzir o barco na escuridão quase total da lua nova. Por sorte a noite era estrelada.

Conduzir o barco era relativamente simples, uma vez que a rota já tinha sido traçada pelo marselhês. Bastava manter a direção, com a bússola. No entanto, para a minha surpresa de navegador iniciante, o pequeno barco se agitava bastante e fazia com que me sentisse navegando em zigue-zague, ao tentar manter a bússola na direção determinada.

O céu à frente era o céu do norte, desconhecido. Olhando em volta —afinal, não sobram muitas coisas a fazer, naquelas circunstâncias — descobri a constelação de Orion atrás de nós, ao sul. E percebi que poderia dirigir o barco guiando-me por Orion. Ulisses ficou muito mais próximo, de repente. Apesar do medo de navegar sem olhar para frente, ignorei a bússola e passei a navegar pelas estrelas.

Ao completar esta tese de doutoramento, percebi o paralelo entre essas duas viagens: para chegar ao fim, tive que deixar de olhar para frente, para o ímã, e passar a gular-me pelas belas configurações da natureza. Em ambos os casos, com muita emoção.

São Paulo, agosto de 1992.

THE CAP

(With saturnine spleen.) Bah! It is because it is. Woman's reason. Jewgreek is greekjew. Extremes meet. Death is the highest form of life. Bah!

STEPHEN

You remember fairly accurately all my errors, boasts, mistakes. How long shall I continue to close my eyes to disloyalty? Whetstone!

THE CAP

Bah!

STEPHEN

Here is another for you. *(He frowns.)* The reason is because the fundamental and the dominant are separated by the greatest possible interval which...

THE CAP

Which? Finish. You can't.

STEPHEN

(With an effort.) Interval which. Is the greatest possible ellipse. Consistent with. The ultimate return. The octave. Which.

THE CAP

Which?

(outside the gramophone begins to blare The Holy City.)

STEPHEN

(Abruptly.) What went forth to the ends of the world to traverse not itself. God, the sun, Shakespeare, a commercial traveller, having itself traversed in reality itself, becomes that self. Wait a moment. Wait a second. Damn that fellow's noise in the street. Self which it itself was ineluctably preconditioned to become. *Ecco!*

LYNCH

(With a mocking whinny of laughter grins at Bloom and Zoe Higgins.) What a learned speech, eh?

JOYCE, J. *Ulysses*. New York, Vintage Books, 1961. Cap. 15, p.504-505: Circe.