

Universidade Estadual de Campinas
INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"

Estudo dos Sistemas Binários

Fe-Pr e Fe-Nd em torno de

suas respectivas

Regiões Eutéticas

IVAIR APARECIDO DOS SANTOS

*Este trabalho corresponde à medida final
de Fe de amostras de Fe-Pr e Fe-Nd
Ivaír A. dos Santos e aprovada pelo aluno
comissão Juliano e aprovada pela
Campos 9/9/97*

Campinas, agosto de 1997

Universidade Estadual de Campinas
INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”
Grupo de Preparação e Caracterização de Materiais

Estudo dos Sistemas Binários
Fe-Pr e Fe-Nd em torno de
suas respectivas
Regiões Eutéticas

IVAIR APARECIDO DOS SANTOS

Orientador: PROF. DR. SÉRGIO GAMA

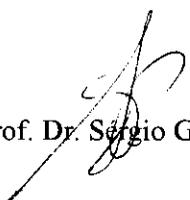
Dissertação apresentada para a obtenção do título de mestre em Física

Campinas, agosto de 1997

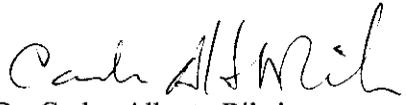
PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE MESTRADO DE
IVAIR APARECIDO DOS SANTOS

DATA : 29 / 08 / 97

BANCA EXAMINADORA:


- Prof. Dr. Sérgio Gama (Orientador do Candidato)


- Prof. Dr. César Ceresin Colucci


- Prof. Dr. Carlos Alberto Ribeiro

Às duas mulheres da minha vida

Minha mãe, D. Maria Áurea

e

minha noiva, Geisi

A meu pai

In Memoriam

Agradecimentos

Gostaria, sinceramente, de agradecer à todos que contribuíram, de uma forma ou outra, para a realização do meu trabalho de pesquisa, e de certa forma, para mais esse passo na minha formação acadêmica. Esse apoio foi indispensável para que eu pudesse realizar e apresentar essa dissertação de tese de mestrado.

Agradeço à minha família que, na pessoa de minha mãe, D. Maria Áurea, sempre me apoiou e incentivou durante essa longa jornada.

À Geisi pelo seu carinho, amor, compreensão e apoio.

Em especial, gostaria de agradecer à todos os funcionários, professores e alunos do Grupo de Preparação e Caracterização de Materiais e do Laboratório de Baixas Temperaturas. O suporte técnico, os serviços prestados, o apoio e o ótimo convívio proporcionado por todos foi fundamental para que esse trabalho pudesse ser realizado.

Muito abrigado à Cleusa Barnabé, Célia M. B. Anesi, Maria del Carmem Zulueta, Walter Valongo, Orival F. da Silva, Carlos S. Lambert, Adelino A. Coelho, Clotilde P. M. Diogo, Gilberto M. Gualberto, Francisco A. O. Cabral, Edival de Moraes, Roberto C. Araújo, Carlos A. Ribeiro.

Ao amigo Juraci Aparecido Sampaio, pelo companheirismo de sempre.

Ao amigo Emerson Marcelo Giroto, amigo em todas as horas.

Agradeço também o apoio financeiro do CNPq.

Por último, agradeço ao Prof. Dr. Sérgio Gama pela sua valiosa orientação, colaboração, amizade e incentivo durante a execução deste trabalho.

Veni, vidi, vici

Resumo

O objetivo desta tese é tentar resolver melhor os dois eventos térmicos sequenciais, que aparecem na análise térmica diferencial de ligas com composições em torno das regiões eutéticas dos sistemas Fe-Pr e Fe-Nd. Pretendemos verificar se esses eventos possuem alguma relação com as fases magnéticas metaestáveis que são observadas em ligas como fundidas de ambos os sistemas, e tentar descobrir que fases realmente participam do diagrama de equilíbrio dos sistemas.

Para isto lançamos mão da técnica de Solidificação Direcional para a obtenção de amostras com microestruturas segregadas espacialmente. Esta técnica é similar à técnica de crescimento de cristais conhecida como método Bridgman, e nos proporciona um método para a obtenção de fases estáveis dos sistemas estudados.

As amostras obtidas com esta técnica foram analisadas pelas técnicas de análise térmica diferencial, análise calorimétrica, metalografia óptica, microanálise eletrônica e análise termomagnética.

Da correlação de todos os dados experimentais obtidos nesses estudos chegamos às seguintes conclusões: No sistema Fe-Pr confirmamos a existência da fase Fe_2Pr , que se forma periteticamente a 669°C e provavelmente decompõe-se através de uma reação eutectóide a uma temperatura superior a 600°C , e que possui temperatura de Curie de 44°C . A fase de estequiometria $\text{Fe}_3\text{Pr}_{13}$ não foi observada.

As amostras do sistema Fe-Nd, obtidas da solidificação direcional, apresentaram características semelhantes às do sistema Fe-Pr. Nesse sistema identificamos uma fase nova, com estequiometria Fe_2Nd , que se forma periteticamente a 688°C e provavelmente decompõe-se através de uma reação eutectóide na temperatura de 663°C , e que possui temperatura de Curie de 251°C . Observamos que essa fase deve ser magneticamente anisotrópica, pois apresenta domínios magnéticos a temperatura ambiente.

Para cada sistema, é proposto um novo diagrama de fases. Estes diagramas foram construídos com base em nossos dados e nos diagramas apresentados por Hoyos e Landgraf, respectivamente. No diagrama do sistema Fe-Pr foi retirada a fase $\text{Fe}_3\text{Pr}_{13}$ e no diagrama do sistema Fe-Nd foi incluída a nova fase Fe_2Nd .

Abstract

The aim of this thesis is to better resolve the two sequential thermal events, which appear in the differential thermal analysis of alloys, with compositions around the eutectic regions of the Fe-Pr and Fe-Nd systems. We intend to verify if these events have relation with metastable magnetic phases which are observed in as-cast alloys in both systems, and to discover which phases really belong to the equilibrium phase diagrams of these systems.

To carry out this purpose we used the direcional solidification technique for obtain samples with spacially segregated microstructures. This technique is similar to that of crystal growth technique, known as Bridgman method, and provide us with a method to obtain stable phases of the studied systems.

The samples obtained by means of this technique have been studied with the techniques of differential thermal analysis, calorimetry, metallography, electron probe microanalysis and thermomagnetic analysis.

The correlation of all experimental data obtained from these studies, lead us to the following conclusions: In the Fe-Pr system we confirm the existence of the phase Fe_2Pr , that is formed peritectically at $669\text{ }^\circ\text{C}$, and decomposes through an eutectoid reaction a temperature above $640\text{ }^\circ\text{C}$, and have Curie Temperature of $44\text{ }^\circ\text{C}$. The phase with stoichiometry $\text{Fe}_3\text{Pr}_{13}$ has not been observed.

The samples of the system Fe-Nd, obtained by direcional solidification, presented similar feature as the system Fe-Pr. We have identified a new phase, with stoichiometry Fe_2Nd , that is formed peritectically at $689\text{ }^\circ\text{C}$, and that decomposes through na eutectoid reaction at $659\text{ }^\circ\text{C}$, and has Curie Temperature of $251\text{ }^\circ\text{C}$, and presents magnetic domains at room temperature.

For each system is proposed a new phase diagram. These diagrams have been constructed based on our experimental data and on diagrams presented by Hoyos and Landgraf, respectively. In the diagram of the system Fe-Pr, the phase $\text{Fe}_3\text{Pr}_{13}$ was dropped out, and in the diagram of the system Fe-Nd, the new phase Fe_2Nd was included.

I. SUMÁRIO

1. Introdução	1
1.1. Ímãs Permanentes	2
1.2. Um Pouco de História: O Desenvolvimento de Novos Materiais Magnéticos	5
1.2.1. Contexto Específico: Os Compostos $Fe_{14}TR_2B$	8
1.3. Organização do trabalho em oito capítulos	9
2. Sistemas Binários	10
2.1. Introdução	10
2.2. Sistemas Binários Eutéticos	11
2.2.1. Aplicação da regra das fases:	12
2.2.2. Transformações congruentes e incongruentes de ligas:	13
2.2.3. A liga Eutética:	14
2.2.4. Ligas Hipoeutéticas e Hipereutéticas	15
2.3. Sistemas Binários Eutectóides	15
2.4. Sistemas Binários Peritéticos	16
2.5. Sistemas Binários Peritectóides	17
3. Os sistemas binários Fe-Nd e Fe-Pr:	19
3.1. Introdução	19
3.2. O sistema Fe-Pr	21
3.3. O sistema Fe-Nd	23
4. Obtenção de amostras	25
4.1. Introdução	25
4.2. Técnica de solidificação direcional	26
4.3. Obtenção de cadinhos de CaF_2	28
4.4. Processo para obtenção dos cadinhos de CaF_2	28
4.5. Preparação de amostras por fusão a arco	29
4.6. Obtenção de amostras solidificadas direcionalmente (método Bridgman)	29

5. Técnicas de Análise	31
5.1. Introdução	31
5.2. As Técnicas de Análise Térmica	31
5.3. Análise Térmica Diferencial	32
5.3.1. Características da curva:	34
5.4. Análise Calorimétrica	36
5.4.1. O calorímetro de Tian-Calvet:	36
5.5. Análise Termomagnética	38
5.6. Metalografia Óptica	41
5.7. Microanálise Eletrônica	42
6. Análise dos resultados experimentais do sistema Fe-Pr	44
6.1. Introdução	44
6.2. Um nova proposta para o Diagrama de Fases do Sistema Binário Fe-Pr	44
6.3. Análise Metalográfica e Microanálise Eletrônica	46
6.3.1. Conclusões	53
6.4. Análise Térmica Diferencial do Sistema Fe-Pr	54
6.4.1. Conclusões	56
6.5. Análise calorimétrica do sistema Fe-Pr em torno da região eutética:	57
6.5.1. Conclusões	61
6.6. Análise Termomagnética do sistema Fe-Pr	62
6.6.1. Conclusões	68
7. Análise dos resultados experimentais do sistema Fe-Nd	70
7.1. Introdução	70
7.2. Uma nova proposta para o Diagrama de Fases do Sistema Binário Fe-Nd	70
7.3. Análise Metalográfica e Microanálise Eletrônica	72
7.3.1. Conclusões	75
7.4. Análise Térmica Diferencial do Sistema Fe-Nd	76
7.4.1. Conclusões	78
7.5. Análise calorimétrica do sistema Fe-Nd em torno da região eutética:	78

7.5.1. Conclusões	83
7.6. Análise Termomagnética do sistema Fe-Nd	84
7.6.1. Conclusões	93
8. Conclusões	96
8.1. O sistema Fe-Pr:	96
8.2. O Sistema Fe-Nd:	98
8.3. Conclusões Gerais	99
8.4. Perspectivas Futuras	100
9. Referências Bibliográficas	101

Lista de Figuras

Figura 1-) Curva do ciclo de histerese de um material magnético hipotético	5
Figura 2-) Diagrama de fases hipotético contendo uma reação eutética	11
Figura 3-) Diagrama de fases hipotético ilustrando uma reação eutectóide	16
Figura 4-) Diagrama de fases hipotético contendo uma reação peritética	17
Figura 5-) Diagrama de fases hipotético ilustrando uma reação peritectóide	18
Figura 6-) Diagrama de fases do sistema Fe-Pr proposto por Hoyos	23
Figura 7 -) Diagrama de fases proposto por Landgraf	24
Figura 8-) Esquema de experimento para solidificação direcional	27
Figura 9-) Fotografia do forno de indução mostrando a montagem para a solidificação direcional com espiras de indução variáveis e susceptor de tântalo	30
Figura 10-) Esquema do aparelho de ATD	33
Figura 11-) Curva hipotética característica de ATD	34
Figura 12-) Esquema do Calorímetro de Tian- Calvet	37
Figura 13-) - Esquema do aparelho de ATM	40
Figura 14-) Diagrama de fases esquemático para o sistema binário Fe-Pr	46
Figura 15-) Micrografia da amostra $Fe_{21}Pr_{79}$ obtida por fusão a arco (Aumento de 1000 vezes). Observamos a formação alveolariforme (1), a formação globular (2) e a precipitação da fase $Fe_{17}Pr_2$ (3).	47
Figura 16-) Micrografia da amostra $Fe_{15}Pr_{85}$ obtida com a técnica de solidificação direcional a uma velocidade de 1 mm/h (Aumento de 125 vezes). Parte inferior da amostra	48
Figura 17-) Micrografia da amostra $Fe_{15}Pr_{85}$ obtida com a técnica de solidificação direcional a uma velocidade de 1 mm/h (Aumento de 125 vezes). Parte superior da amostra	49

Figura 18-) Micrografia da amostra $Fe_{15}Pr_{85}$ obtida com a técnica de solidificação direcional a 1 mm/h (Aumento de 500 vezes). Parte superior da amostra. (1) formação peritética da fase Fe_2Pr , (2) fase $Fe_{17}Pr_2$, (3) precipitação primária da fase Pr	50
Figura 19-) Micrografia da amostra $Fe_{15}Pr_{85}$ solidificada direcionalmente a 20 mm/h (Aumento de 400 vezes). (E) Fase amarela de composição desconhecida, (1) formação peritética da fase Fe_2Pr , (2) formação da fase $Fe_{17}Pr$, (3) precipitação primária da fase Pr	51
Figura 20-) Micrografia da amostra $Fe_{15}Pr_{85}$ obtida com o Calorímetro Tian Calvet a uma taxa de aquecimento/resfriamento de 0,05 °C/min (Aumento de 500 vezes). (1) formação da fase Fe_2Pr , (2) precipitação primária da fase Pr, (3) formação da fase $Fe_{17}Pr_2$	52
Figura 21-) Micrografia da amostra $Fe_{15}Pr_{85}$ obtida com o calorímetro Tian-Calvet a uma taxa de aquecimento/resfriamento de 0,05 °C/min (Aumento de 125 vezes). (A) Fase amarelo-esverdeada de composição desconhecida.	53
Figura 22-) Curvas de ATD das amostras do sistema Fe-Pr obtidas a uma taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min. (a) Curva de resfriamento da amostra $Fe_{15}Pr_{85}$, (b) curva de aquecimento da amostra $Fe_{21}Pr_{79}$, (c) curva de aquecimento da amostra $Fe_{25}Pr_{75}$, (d) curva de aquecimento da amostra $Fe_{30}Pr_{70}$.	56
Figura 23-) Amostra $Fe_{21}Pr_{79}$ obtida por fusão a arco e submetida a análise calorimétrica a uma taxa de 0,05 °C/min	58
Figura 24-) Amostra $Fe_{15}Pr_{85}$ obtida por fusão a arco e submetida a análise calorimétrica a uma taxa de 0,05 °C/min	59
Figura 25-) Amostra $Fe_{30}Pr_{70}$ obtida por fusão a arco e submetida a análise calorimétrica a uma taxa de 0,05 °C/min	61
Figura 26-) ATM da amostra $Fe_{30}Pr_{70}$ como fundida em forno a arco	63
Figura 27-) ATM das amostras de composição $Fe_{15}Pr_{85}$ obtidas com a técnica de solidificação direcional as velocidades de 1 mm/h e 10 mm/h. (1) Parte superior da amostra solidificada a 1 mm/h. (2) Parte superior da amostra solidificada a 10 mm/h.	65
Figura 28-) ATM das amostras de composição $Fe_{15}Pr_{85}$ obtidas com a técnica de solidificação direcional as velocidades de 1 mm/h e 10 mm/h. (3) Parte mediana da amostra solidificada a 1 mm/h. (4) Parte mediana da amostra solidificada a 10 mm/h.	66
Figura 29-) ATM das amostras de composição $Fe_{15}Pr_{85}$ obtidas com a técnica de solidificação direcional as velocidades de 1 mm/h e 10 mm/h. (5) Parte inferior da amostra solidificada a 1 mm/h. (6) Parte inferior da amostra solidificada a 10 mm/h.	67
Figura 30-) Micrografia da amostra $Fe_{15}Pr_{85}$ solidificada direcionalmente à velocidade de 10 mm/h (Aumento de 400 vezes). Parte superior da amostra. (1) formação peritética da fase Fe_2Pr , (2) formação da fase $Fe_{17}Pr_2$, (3) formação primária da fase Pr	69
Figura 31-) Diagrama de fases esquemático do sistema binário Fe-Nd	71
Figura 32-) Micrografia da amostra $Fe_{25}Nd_{75}$ obtida por fusão a arco (Aumento de 500 vezes). (1) formação alveolariforme, (2) formação globular, (3) formação da fase $Fe_{17}Nd_2$.	72

Figura 33-) Micrografia da amostra $Fe_{20}Nd_{80}$ obtida com a técnica de solidificação direcional a uma velocidade de 20 mm/h (Aumento de 400 vezes). Parte superior da amostra. (1) formação peritética da fase Fe_2Nd , (2) formação da fase $Fe_{17}Pr_2$, (3) precipitação primária da fase Nd.	73
Figura 34-) Micrografia da amostra $Fe_{20}Nd_{80}$ solidificada direcionalmente à velocidade de 20 mm/h. (Aumento de 500 vezes) (1) formação peritética da fase Fe_2Nd , (2) formação da fase $Fe_{17}Nd_2$, (3) precipitação primária da fase Pr, (4) fase amarelada composta por algum tipo de óxido	74
Figura 35-) Micrografia da amostra $Fe_{30}Nd_{70}$ obtida com o calorímetro Tian-Calvet a uma taxa de aquecimento/resfriamento de 0,05 °C/min (Aumento de 250 vezes). (A) fase amarelada de composição desconhecida	75
Figura 36-) Curvas de ATD das amostras do sistema Fe-Nd obtidas a uma taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min. (a) Curva de aquecimento da amostra $Fe_{15}Nd_{85}$, (b) curva de resfriamento da amostra $Fe_{20}Nd_{80}$, (c) curva de aquecimento da amostra $Fe_{25}Nd_{75}$, (d) curva de resfriamento da amostra $Fe_{30}Nd_{70}$.	77
Figura 37-) Amostra $Fe_{30}Nd_{70}$ obtida por fusão a arco e submetida a análise calorimétrica a uma taxa de 0,05 °C/min	79
Figura 38-) Amostra $Fe_{15}Nd_{85}$ obtida por fusão a arco e submetida a análise calorimétrica a uma taxa de 0,05 °C/min	80
Figura 39-) Amostra $Fe_{20}Nd_{80}$ obtida por fusão a arco e submetida a análise calorimétrica a uma taxa de 0,2 °C/min	82
Figura 40-) Micrografia da amostra $Fe_{30}Nd_{70}$ obtida do calorímetro Calvet	83
Figura 41-) ATM das amostras $Fe_{25}Nd_{75}$ e $Fe_{20}Nd_{80}$ como fundidas em forno a arco. (1) amostra $Fe_{25}Nd_{75}$ (2) amostra $Fe_{20}Nd_{80}$ que não contém as fases β e γ .	85
Figura 42-) ATM das amostras de composição $Fe_{20}Nd_{80}$ obtidas com a técnica de solidificação direcional as velocidades de 1 mm/h e 10 mm/h. (1) Parte superior da amostra solidificada a 1 mm/h. (2) Parte superior da amostra solidificada a 10 mm/h.	88
Figura 43-) ATM das amostras de composição $Fe_{20}Nd_{80}$ obtidas com a técnica de solidificação direcional as velocidades de 1 mm/h e 10 mm/h. (3) Parte mediana da amostra solidificada a 1 mm/h. (4) Parte mediana da amostra solidificada a 10 mm/h.	89
Figura 44-) ATM das amostras de composição $Fe_{20}Nd_{80}$ obtidas com a técnica de solidificação direcional as velocidades de 1 mm/h e 10 mm/h. (5) Parte inferior da amostra solidificada a 1 mm/h. (6) Parte inferior da amostra solidificada a 10 mm/h.	90
Figura 45-) ATM das amostras de composição $Fe_{20}Nd_{80}$ obtidas com o calorímetro Tian Calvet. (1) Parte superior da amostra (2) Parte inferior da amostra.	92
Figura 46-) Micrografia da amostra $Fe_{20}Nd_{80}$ solidificada direcionalmente à velocidade de 1 mm/h (Aumento de 2000 vezes). Parte superior da amostra. (D) domínios magnéticos	94
Figura 47-) Proposta de um novo diagrama de fases para o sistema binário Fe-Pr	96
Figura 48-) Proposta de um novo diagrama de fases para o sistema binário Fe-Nd	98

Lista de Tabelas

<i>Tabela I- Principais materiais magnéticos e suas aplicações</i>	2
<i>Tabela II -) Características magnéticas de alguns materiais utilizados na produção de ímãs permanentes</i>	8
<i>Tabela III-) Procedência dos materiais utilizados</i>	25
<i>Tabela IV-) Amostras dos sistemas Fe-Pr e Fe-Nd</i>	26
<i>Tabela V-) Eventos térmicos observados nas amostras do sistema Fe-Pr através de ATD.</i>	54
<i>Tabela VI-) Tabela relacionando as medidas calorimétricas na amostra Fe₂₁Pr₇₉ como fundida em forno a arco</i>	58
<i>Tabela VII-) Tabela relacionando as medidas calorimétricas na amostra Fe₁₅Pr₈₅ como fundida em forno a arco</i>	60
<i>Tabela VIII-) Tabela relacionando as medidas calorimétricas na amostra Fe₁₅Pr₈₅ como fundida em forno a arco</i>	61
<i>Tabela IX-) Amostra de Fe₃₀Pr₇₀ como fundida em forno a arco</i>	63
<i>Tabela X-) Resultados de análise termomagnética das amostras de composição Fe₁₅Pr₈₅ obtidas com a técnica de solidificação direcional as velocidades de 1 mm/h e 10 mm/h.</i>	68
<i>Tabela XI-) Eventos térmicos observados nas amostras do sistema Fe-Nd através de ATD</i>	76
<i>Tabela XII-) Tabela relacionando as medidas calorimétricas na amostra Fe₃₀Nd₇₀ como fundida em forno a arco</i>	79
<i>Tabela XIII-) Tabela relacionando as medidas calorimétricas na amostra Fe₁₅Nd₈₅ como fundida em forno a arco</i>	81
<i>Tabela XIV-) Tabela relacionando as medidas calorimétricas na amostra Fe₂₀Nd₈₀ como fundida em forno a arco</i>	82
<i>Tabela XV-) Amostra Fe₂₅Nd₇₅ como fundida em forno a arco</i>	86
<i>Tabela XVI-) Resultados de análise termomagnética das amostras de composição Fe₂₀Nd₈₀ obtidas com a técnica de solidificação direcional as velocidades de 1 mm/h e 10 mm/h.</i>	91
<i>Tabela XVII-) Resultados de análise termomagnética das amostras de composição Fe₂₀Nd₈₀ obtidas com o calorímetro Tian-Calvet.</i>	93

1. Introdução

A análise térmica diferencial das ligas de Fe-Pr e Fe-Nd mostra dois sinais térmicos sequenciais ao redor da temperatura de reação eutética, separados por ~ 10 °C, para composições variando desde próximo à composição da fase $Fe_{17}TR_2$ (TR= terra rara) até próximo à composição da terra rara pura^[6]. Nas ligas de Fe-Pr e Fe-Nd resfriadas rapidamente são observados o aparecimento de duas fases, em cada sistema, metaestáveis e magneticamente ordenadas. Estas fases são produto da solidificação relativamente rápida do material rico em Pr ou Nd, possuem morfologias claramente identificáveis em análises metalográficas e, se são submetidas a tratamentos térmicos curtos à ~ 600 °C, estas se dissolvem nas fases $Fe_{17}TR_2 + TR$ (TR = Nd ou Pr). Este processo é acompanhado por modificações profundas na microestrutura do material, bem como em suas propriedades magnéticas. Para o sistema Fe-Pr há indicações de que esses sinais térmicos estão relacionados com duas novas fases com estequiometrias Fe_3Pr_{13} e $Fe_2Pr^{[1]}$, ambas estáveis em um intervalo de temperatura estreito e próximo à temperatura da reação eutética. Para o sistema Fe-Nd até agora não existe uma explicação coerente para esses eventos, mas apenas uma tendência a associá-los a uma reação eutética metaestável, como no caso do sistema Fe-Pr.

Nosso trabalho tem como objetivo compreender as relações de fases dos sistemas binários Fe-Pr e Fe-Nd em torno das suas respectivas regiões próximas aos pontos eutéticos. Para resolver melhor esses sinais térmicos duplos que aparecem no sistema Fe-Nd e verificar se as novas fases que aparecem no sistema Fe-Pr estão presentes no sistema Fe-Nd e, se estiverem, como estas participam do diagrama de equilíbrio de fases desse sistema, lançamos mão da técnica de solidificação direcional para o estudo desses sistemas. Esta técnica é similar à técnica de crescimento de cristais conhecida como método Bridgman e é capaz de produzir condições propícias à obtenção dessas fases.

Há um grande interesse em se conhecer melhor esses sistemas binários, pois os melhores imãs permanentes comerciais, que são os imãs do tipo $Fe_{14}TR_2B$, são produzidos com Nd e Pr, devido à sua abundância e aos métodos de fabricação empregados, que proporcionam uma diminuição nos custos em comparação a outras

terras raras. Desde a descoberta da fase $Fe_{14}Nd_2B$, a pesquisa desse tipo de composto magnético tem sido intensificada e há um grande interesse em aumentar T_c (temperatura de Curie) dessas fases com a adição de outras terras raras pesadas ou com os elementos Co, Mn, Ti, Nb, Mo, Cu e Zr.

1.1. Ímãs Permanentes

Como sabemos, os ímãs permanentes têm desempenhado um importante papel no desenvolvimento tecnológico das últimas décadas. Eles podem ser encontrados nos mais diversos dispositivos e equipamentos utilizados em nosso cotidiano, e sua abrangência vai desde equipamentos utilizados em pesquisas científicas até aos simples eletrodomésticos encontrados em nossas casas.

Os materiais magnéticos são classificados em três tipos específicos: materiais magnéticos moles (doces), materiais magnéticos intermediários e materiais magnéticos duros. A tabela I mostra alguns desses materiais, suas aplicações e a ordem de grandeza da coercividade de cada tipo.

Tabela I- Principais materiais magnéticos e suas aplicações

	Material Magnético Doce	Material Magnético Intermediário	Material Magnético Duro
Materiais	Aço de baixos teores, aço-silício desorientado, aço-silício orientado, ligas amorfas	Óxido de ferro, óxido de cromo, óxido de cobalto, filmes finos	Ferritas hexagonais, Alnico, $SmCo_5$, $Fe_{14}Nd_2B$, $FeTRN_x$
Aplicações	Transformadores elétricos, sensores magnéticos, etc.	Fitas de gravação, discos de gravação, cartões magnéticos	Motores, geradores, alto-falantes, microfones, magnetizadores, instrumentação
H_c típico	1 Oe	1 kOe	10 kOe

A obtenção de materiais magnéticos com alta qualidade está em geral baseada no melhoria das propriedades intrínsecas do ímã e em especial no conhecimento de sua microestrutura. Nos últimos anos têm havido um grande interesse em se aumentar o produto energético máximo $(BH)_{máx}$ (índice que mede a quantidade de energia que pode ser armazenada por um ímã) dos ímãs permanentes. O progresso no

desenvolvimento de novos materiais magnéticos está relacionado a novas técnicas de preparação de materiais e a descoberta de novas ligas ou compostos intermetálicos. A cooperação interdisciplinar entre três campos de pesquisa é um pré-requisito importante e fundamental para o desenvolvimento de novos materiais magnéticos: i-) obtenção de novas ligas, ii-) caracterização microestrutural e iii-) relações entre magnetismo e propriedades microestruturais de materiais. A seguir citamos os principais tipos de elementos ou compostos utilizados na obtenção de materiais magnéticos duros:

i-) metais de transição (Ex: Fe, Co, Ni, Mn e Cr): são utilizados para obter alta magnetização e alta temperatura de Curie;

ii-) metais terras raras (Ex: Pr, Nd, Gd, Dy, Tb, etc): são utilizados para garantir alta energia magnetocristalina;

iii-) Elementos paramagnéticos e diamagnéticos (Ex: Ga, Al, Ti, V, Cu, Pt e Pd): são utilizados para manipular as propriedades magnéticas intrínsecas e a viscosidade da nas fases intergranulares;

iv-) metais refratários (Ex: Zr, Mo e Nb): são utilizados para estabilizar fases e como centros de ancoramento de domínios;

v-) elementos metalóides (Ex: B, N, Si, Ge e P): são utilizados para melhorar as propriedades magnéticas intrínsecas e também para estabilizar os compostos intermetálicos.

Os ímãs permanentes são dispositivos capazes de manter um campo magnético permanente em um determinado volume de espaço onde a indução magnética criada por ele nesse volume pode ser usada para propósitos específicos; esses ímãs são constituídos à base de compostos magnéticos duros. A energia magnética armazenada no ímã se manifesta através da indução magnética externa criada pelo mesmo, e se este ímã não for desmagnetizado por um campo inverso muito intenso, a energia magnética armazenada nele permanecerá constante por um tempo indefinido. Esta energia magnética armazenada não é diminuída pela utilização do ímã, pois o trabalho realizado pelo ímã sobre o meio externo é sempre nulo.

As principais características de um ímã permanente são: a **magnetização remanente M_r** , o **campo coercivo H_c** e o **produto energético máximo $(BH)_{máx}$** . Estes são obtidos da curva de histerese do ímã permanente, como está ilustrado na

figura 1. A **indução magnética B**, o **campo magnético H** e a **magnetização M** estão relacionados por:

$$H = \frac{B}{\mu_0} - M \quad (1)$$

As principais propriedades magnéticas intrínsecas de um composto magnético são a sua **magnetização de saturação M_s** , a sua **anisotropia magneto cristalina H_a** , e a sua **temperatura de Curie T_c** .

A magnetização remanente M_r corresponde à soma vetorial da magnetização de todos os domínios magnéticos do ímã na ausência de um campo externo; ela depende da magnetização de saturação M_s , da fase magnética, da fração volumétrica desta fase e do grau de orientação cristalina dos seus grãos. O campo coercivo H_c é uma medida da capacidade do ímã permanente de resistir a um campo magnético reverso e depende essencialmente da anisotropia magnetocristalina H_a , entretanto H_c também está sujeito a diversas características microestruturais, tais como a presença de fases magnéticas adicionais nas regiões intergranulares, irregularidades nas superfícies dos grãos, a existência de precipitados finos na matriz magnética, etc.

O índice que melhor resume o desempenho de um ímã permanente é o produto energético máximo $(BH)_{\text{máx}}$. Este produto corresponde à máxima energia magnética que pode ser armazenada pelo ímã e depende tanto de fatores que determinam a magnetização remanente M_r como daqueles que determinam o campo coercivo H_c . A seguir apresentamos um breve resumo histórico ilustrando o longo percurso percorrido por esses materiais tão importantes quanto outrora fascinantes no passado.

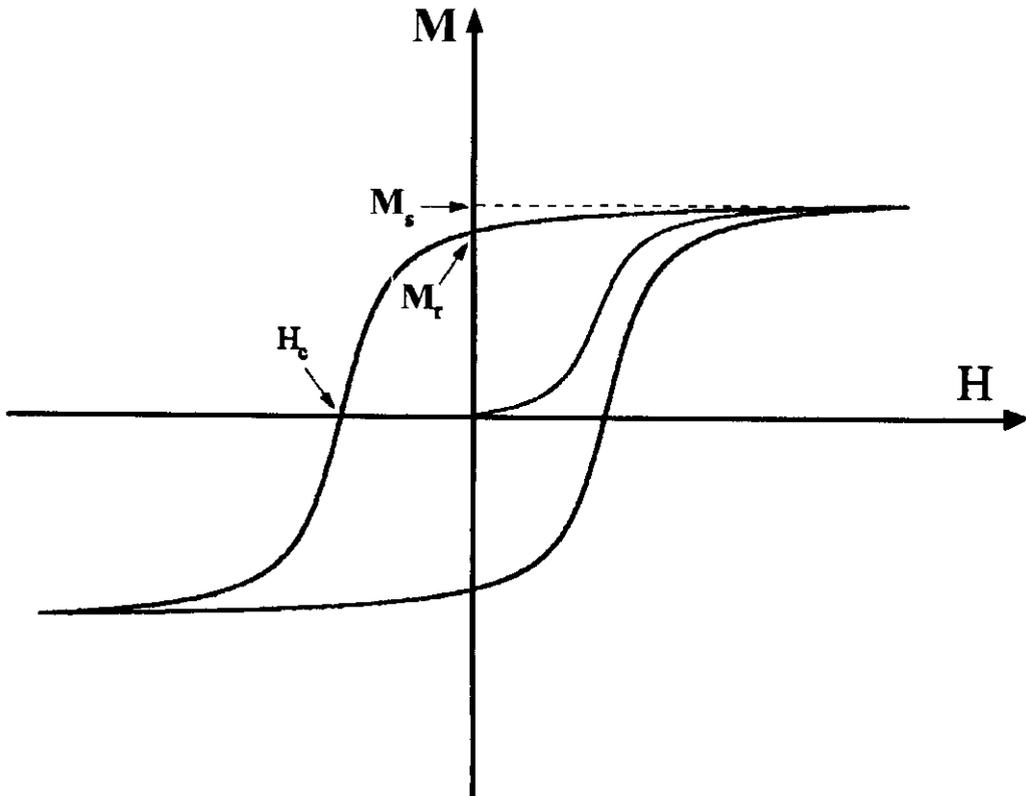


Figura 1-) Curva do ciclo de histerese de um material magnético hipotético

1.2. Um Pouco de História: O Desenvolvimento de Novos Materiais Magnéticos

Os materiais magnéticos e suas aplicações são conhecidos há muitos séculos e sua história confunde-se com aspectos místicos atribuídos aos mesmos, pois sua estranha força era associada a esses aspectos pelos povos da antigüidade. Esse “comportamento magnético” é encontrado naturalmente em rochas que contenham Fe_3O_4 . Eles foram inicialmente encontrados na província de Magnésia, na antiga Grécia e, daí em diante, todos os materiais que apresentassem esse estranho comportamento passaram a ser chamados de ímãs. Um estudo sobre o primeiro material magnético metálico foi apresentado por William Gilbert em 1600^[36]. Este possuía a forma de uma agulha de ferro compactado. Gilbert referiu-se a esse tipo especial de material magnético como sendo um material de “ferro duro”, o que provavelmente levou à tradicional nomenclatura aplicada a materiais magnéticos duros

(ímãs permanentes), isto é, foi feita uma relação direta com as propriedades mecânicas do material.

O primeiro material magnético produzido com consideráveis propriedades magnéticas foi o aço-carbono, que foi desenvolvido no final do século XIX. Algum tempo depois surgiu o aço-tungstênio com uma performance um pouco melhor. Um substancial avanço ocorreu com o surgimento do ímã de aço-cobalto, sendo que neste caso foi introduzido 35% de cobalto no material aço-Fe-W-C. Todavia, o alto preço do cobalto em comparação com o Fe impediu que esse material fosse utilizado em larga escala para a produção de ímãs permanentes.

Em 1932 surgiu o primeiro de uma série de materiais que mais tarde seriam chamados de ligas Alnico (Al e Ni com uma pequena quantidade de Co). Esse material, além de possuir um preço muito abaixo do aço-Fe-W-C, também possui uma performance magnética muito melhor, isto é, uma coercividade maior que 0,4 kOe. Essa boa performance da ligas Alnico é devido à formação de uma microestrutura específica obtida através de tratamentos térmicos adequados. Os ímãs permanentes de Alnico são considerados os precursores dos ímãs permanentes conhecidos como Ticonal II, desenvolvidos em 1936. Esses ímãs proporcionaram uma considerável liberdade para que se pudesse alterar sua composição, bem como os tratamentos térmicos envolvidos em sua fabricação. Assim surgiram os ímãs conhecidos como Ticonal G. A microestrutura desse material, ao contrário do Ticonal II, possui uma grande anisotropia, e os tratamentos térmicos efetuados no mesmo exigem a presença de campos magnéticos para que possa ocorrer o alinhamento magnético desejado. Alguns anos depois surgiram os ímãs conhecidos como Ticonal GG e Ticonal XX. Nos ímãs citados acima a anisotropia é devida à forma dos precipitados ricos em Fe que estão presentes na microestrutura dos mesmos. De fato, a anisotropia magnética máxima está limitada pela diferença do fator desmagnetizante entre as direções de fácil e difícil magnetização do material.

Um outro exemplo de materiais utilizados para a obtenção de ímãs permanentes, baseados agora na anisotropia magneto-cristalina, são as ferrites. Elas possuem a fórmula geral $MO(Fe_2O_3)_6$, sendo que M representa um ou mais dos metais divalentes Ba, Sr ou Pb. Estes ímãs são preparados por sinterização, as ferrites são ferrimagnéticas e possuem várias sub-redes com momentos magnéticos alinhados anti-paralelamente, o que torna a sua magnetização baixa.

Em 1960 os elementos terras raras foram utilizados para formar com o cobalto compostos hexagonais para a produção de ímãs. Estudos com vários compostos revelaram que os materiais magnéticos obtidos com essas terras raras possuíam extraordinárias propriedades magnéticas. Esses resultados levaram, em 1967, à descoberta das excelentes propriedades magnéticas do YCo_5 ^[45], este composto possuindo uma grande anisotropia magnetocristalina, alta temperatura de Curie e alta magnetização. Devido a essa grande anisotropia, grandes esforços foram feitos para se obter ímãs com alta coercividade e alto produto energia $(\text{BH})_{\text{máx}}$. Desses estudos chegou-se à conclusão que o Sm era o material apropriado para a confecção desses ímãs. Ao contrário do Nd, o Sm possui um acoplamento antiparalelo de spins com o cobalto, sendo assim, a tendência de magnetização na direção fácil, que aparece com o NdCo_5 , não é observada para o SmCo_5 .

O estudo de outros sistemas binários TR-Co (TR= terra rara) levou à conclusão de que melhores resultados seriam obtidos se se produzissem materiais mais ricos em cobalto, com alta magnetização de saturação, chegando-se ao $\text{TR}_2\text{Co}_{17}$. Como o cobalto e o Sm, os principais constituintes dos melhores materiais propícios para a produção de ímãs permanentes com boa performance magnética, são muito caros e até estratégicos do ponto de vista econômico, deu-se início a uma nova fase de estudos no sentido de encontrar novos materiais que não estivessem inseridos nesse contexto. Estudos foram realizados com o Fe, quarto metal mais abundante da crosta terrestre, e com os outros metais de transição terras raras. Todavia esses estudos revelaram que dos quinze elementos terras raras somente três poderiam ser utilizados, e mesmo assim as propriedades magnéticas ainda não seriam satisfatórias^[44]. Finalmente em 1989 um aumento significativo da temperatura de Curie nesses compostos foi observado com a adição de carbono ou nitrogênio intersticial nos compostos com estequiometria $\text{Fe}_{17}\text{TR}_2$.

Alguns anos antes, 1984 especificamente, foram apresentados dois trabalhos científicos desenvolvidos separadamente^[19,42]. Esses trabalhos reportaram a descoberta de um novo tipo de material composto à base de Fe, Nd e B, sendo que o mesmo, $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$, possui um estrutura tetragonal. Neste material o Co é substituído pelo Fe, elemento mais abundante e barato, e possui uma estrutura cristalina que promove uma interação de campo cristalino não com o Sm e sim com o Nd e o Pr, produzindo uma anisotropia uniaxial apropriada para a aplicação em ímãs permanentes. A tabela II

abaixo compara os diversos materiais magnéticos duros para uso como ímãs permanentes.

Tabela II -) Características magnéticas de alguns materiais utilizados na produção de ímãs permanentes

Material	T_c (K)	B_r (T)	H_c (KA/m)	$(BH)_{max}$ (KJ/m ³)
Aço Magnético ⁽¹⁾	1000	0.80	22	6
BaFe ₁₂ O ₁₉ ⁽²⁾	720	0.38	280	28
Alnico	1100	1.26	75	40
SmCo ₅	1020	0.98	760	175
Fe ₁₄ Nd ₂ B	590	1.30	1100	240

(1) - Com 17% de Co

(2) - Hexaferrite 6 (anisotrópica)

1.2.1. Contexto Específico: Os Compostos Fe₁₄TR₂B

A fabricação de ímãs permanentes do tipo Fe₁₄TR₂B tem se restringido aos ímãs à base de Fe₁₄Nd₂B, e a razão disto é que o Nd é um elemento relativamente mais abundante de que as outras terras raras (com exceção do Cério) e, portanto, este ímã acaba sendo mais barato que os outros. Outro fator econômico que contribui para essa restrição é que o custo de fabricação em alta escala dos ímãs à base de Fe₁₄Nd₂B é um pouco mais baixo do que os outros ímãs a à base de Fe₁₄TR₂B, com TR ≠ Nd.

Já é do conhecimento de todos que os ímãs à base de Fe₁₄Pr₂B podem ser produzidos com propriedades magnéticas muito similares as dos ímãs à base de Fe₁₄Nd₂B^[43]. A confecção de ímãs à base de Fe₁₄Pr₂B tem uma grande vantagem sobre a dos ímãs à base de Fe₁₄Nd₂B, pois, enquanto estes ímãs só conseguem ser produzidos por sinterização, em um longo processo que envolve moagem, peneiramento, prensagem, alinhamento magnético e finalmente a sinterização, os ímãs à base de Fe₁₄Pr₂B podem ser produzidos diretamente por fundição^[43]. Se levamos em consideração os fatores relacionados à fabricação e o fato que o Pr possui um preço comparável ao do Nd, concluímos que a produção de ímãs à base de Fe₁₄Pr₂B em escala comercial pode ser economicamente viável.

As altas coercividades que aparecem nesses dois tipos de ímãs permanentes está associada a tratamentos térmicos curtos a ~ 600 °C, cujo efeito é o de dissolver

fases magnéticas metaestáveis presentes nos espaços intergranulares^[22]. Essas fases metaestáveis são produto da solidificação relativamente rápida do material rico em terra rara e os mecanismos de sua formação são muito similares aos mecanismos de formação das fases magnéticas metaestáveis produzidas durante o resfriamento rápido de ligas de Fe-Nd e Fe-Pr. O estudo dos sistemas binários Fe-Pr e Fe-Nd torna-se relevante para tentar entender melhor os mecanismos de formação dessas fases magnéticas metaestáveis e, conseqüentemente, na tentativa de aprimoramento do conhecimento dos sistemas ternários Fe-Pr-B e Fe-Nd-B.

1.3. Organização do trabalho em oito capítulos

O primeiro capítulo desse trabalho é dedicado a uma breve introdução aos conceitos básicos relacionados ao estudo de materiais magnéticos, o segundo capítulo é dedicado ao estudo de sistemas binários. Nesse capítulo estudamos os sistemas binários eutético, eutectóide, peritético e peritectóide.

No terceiro capítulo fazemos uma revisão bibliográfica dos sistemas estudados nesta tese. Começamos com a revisão bibliográfica do sistema Fe-Pr e logo após passamos a revisar a sistema Fe-Nd.

O quarto capítulo é dedicado à apresentação dos métodos de obtenção de amostras. Neste capítulo fazemos a apresentação da técnica de solidificação direcional, dos métodos empregados para a obtenção de cadinhos para serem utilizados por essa técnica e do método de obtenção de amostras por fusão a arco.

No quinto capítulo apresentamos as técnicas de análise por nós utilizadas no desenvolvimento desse trabalho. Apresentamos inicialmente as técnicas de análise térmica, começando com a técnica de análise térmica diferencial, análise calorimétrica e análise termomagnética. Concluimos o capítulo apresentando as técnicas de análise metalográfica e microanálise eletrônica.

Nos três últimos capítulos apresentamos e discutimos os resultados de todas as análises feitas com as amostras dos sistemas Fe-Pr e Fe-Nd.

2. *Sistemas Binários*

2.1. *Introdução*

Os diagramas de fase significam mais do que um meio meramente gráfico de se expressar estados físicos da matéria. Eles nos proporcionam um meio de expressar e até mesmo simplificar e tornar inteligíveis os mais diferentes e complicados modelos de mudanças de fases que encontramos em muitos elementos puros ou compostos (ligas ou compostos químicos), quando esses materiais sofrem algum tipo de transformação, tais como variação de pressão ou de temperatura.

Esses diagramas nos “iluminam” em nosso trabalho, ao passo que os mesmos nos fornecem subsídios para controlarmos o comportamento da matéria.

Os diagramas de fase são muito importantes porque aspectos básicos para a sua construção obedecem a uma lei natural conhecida como “regra das fases”, primeiramente enunciada por Willard Gibbs (1876). Esta lei relaciona os estados físicos de uma mistura de substâncias com as suas respectivas composições, relacionando também as condições físicas a que o sistema está sujeito.

Esses diagramas possuem uma fundamental importância do ponto de vista comercial e industrial, em particular para semicondutores, cerâmicas, aços, ligas e em especial, ímãs permanentes, o tema central de nossos estudos. Eles também são a base dos processos de separação na indústria petroquímica e na formulação e preparação de cosméticos, alimentos, etc^[4].

Dentro desse contexto, passaremos a estudar sistemas binários, isto é, que envolvem apenas dois componentes, já que o nosso objetivo é estudar os sistemas binários metálicos Fe-Nd e Fe-Pr. Começaremos e nos limitaremos a estudar os sistemas que estão presentes no contexto desse trabalho: sistemas binários eutéticos, sistemas binários eutectóides, sistemas binários peritéticos e sistemas binários peritectóides.

2.2. Sistemas Binários Eutéticos

Um sistema binário é aquele que é formado por dois componentes e em nosso trabalho os componentes considerados são elementos metálicos. Quando tomamos dois metais e levamos os mesmos a um regime de aquecimento, e notamos que o ponto de fusão dessa liga sofre uma diminuição de temperatura, em relação ao ponto de fusão dos dois metais puros, temos nesse caso uma reação eutética^[4]. Assim, a curva “liquidus” do diagrama de fases apresentado pela figura 2 passa por uma temperatura mínima conhecida como ponto Eutético.

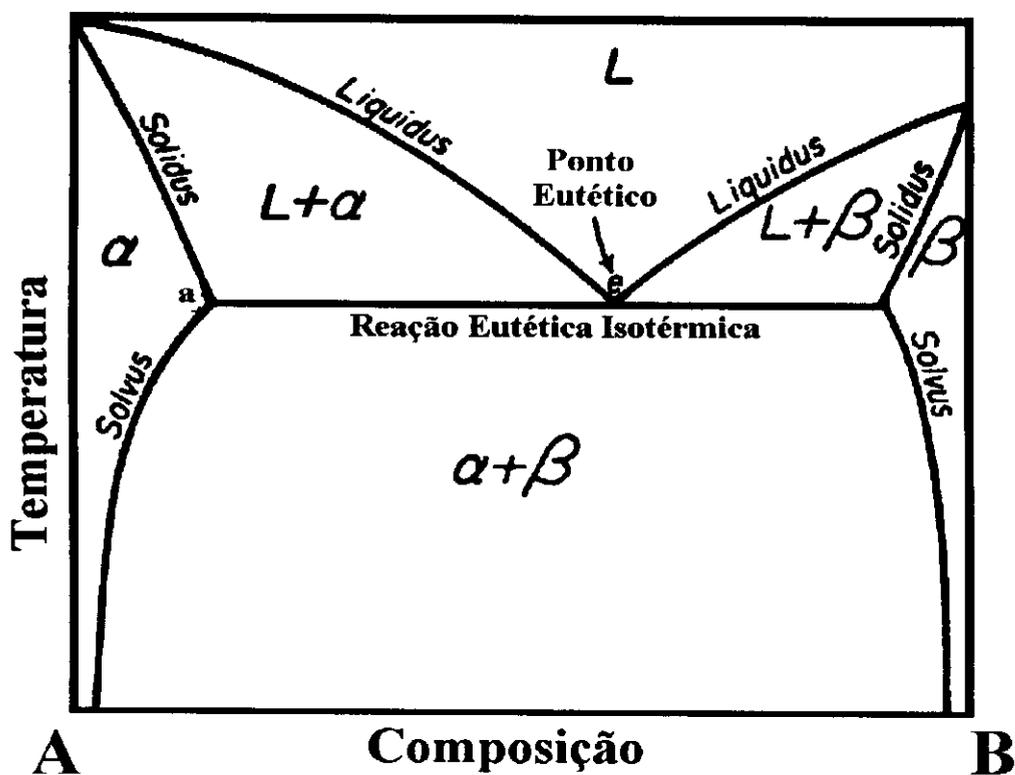


Figura 2-) Diagrama de fases hipotético contendo uma reação eutética

Em geral, o líquido é miscível em todas as proporções, porém, no estado sólido, a miscibilidade é geralmente limitada.

Nos diagramas de fase a linha do eutético é uma isoterma conhecida como linha eutética ou temperatura eutética. No ponto eutético coexistem as três fases do sistema binário, α e β sólidas e L líquida.

2.2.1. Aplicação da regra das fases:

Para a aplicação da regra das fases é conveniente que nos lembremos que o diagrama de fases da figura 2 é uma seção isobárica de um diagrama do tipo PTX (pressão, temperatura e composição). Vale também ressaltar que a regra das fases é dada por:

$$P + F = C + 2 \quad (2)$$

sendo:

$P \Rightarrow$ número de fases existentes

$F \Rightarrow$ número de graus de liberdade do sistema

$C \Rightarrow$ número de componentes que aparecem no diagrama

obs: quando dizemos “componente” estamos nos referindo somente a elementos dentro do sistema que possuam composições que possam variar independentemente; estes podem ser elementos químicos, compostos, etc.

Para os sistemas de interesse, a variação das propriedades dos componentes com as pressões normais de trabalho é muito pequena, de modo que podemos trabalhar fixando o valor da pressão, o que reduz a regra das fases para:

$$P + F = C + 1 \quad (3)$$

Nas regiões de uma única fase, como no caso das regiões α , β e L, que são chamadas de bivariantes, temos dois graus de liberdade, e como a pressão já está fixada, podemos escolher somente a temperatura e a composição em qualquer ponto dentro dessa região. Aplicando a regra das fases temos:

$$P = 1$$

$$C = 2$$

$$F = 2$$

As regiões que contém duas fases são chamadas de univariantes, pois podemos escolher somente a temperatura ou a composição dos elementos nestas regiões do diagrama. A aplicação da regra das fases resulta em:

$$P = 2$$

$$C = 2$$

$$F = 1$$

Na região de equilíbrio de três fases, que em nosso caso está no ponto eutético, o sistema é dito ser do tipo invariante; esta região é chamada de região de equilíbrio invariante. Com a aplicação da regra das fases temos:

$$P = 3$$

$$C = 2$$

$$F = 0$$

Como vemos, o equilíbrio de três fases só é possível se a composição, a temperatura e a pressão neste ponto, para as três fases, estiverem fixas. A linha do eutético satisfaz esses requisitos, pois ela é uma linha isotérmica, e no ponto eutético temos as composições *a* para α , *b* para β e *e* para a fase líquida L.

2.2.2. Transformações congruentes e incongruentes de ligas:

Quando ocorre uma transformação de uma fase em uma outra fase, sem alteração da composição durante esta transformação, esta fase nova que surge é então chamada de “fase congruente”; isto é, houve uma transformação congruente de fase. Todos os elementos puros transformam-se congruentemente.

Inversamente, uma mudança de fase incongruente é aquela que requer que uma ou outra composição mude. Alguns exemplos de transformações incongruentes podem ser citados: resfriamentos de soluções sólidas ou resfriamento em tipos de ligas metálicas.

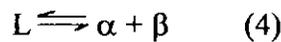
As fases “intermediárias”, que são aquelas em que os componentes do sistema não são isomorfos, são classificadas em dois grupos, que dependem de como as suas ligas se fundem, se fundem incongruentemente ou congruentemente.

Alguns exemplos de ligas incongruentes são: ligas peritéticas e peritectóides. As ligas incongruentes são ligas que ao sofrerem uma transformação de fase fazem-no com alteração de composição.

Tanto no caso de transformações congruentes como no caso de transformações incongruentes temos calor latente de transformação. No caso de transformações congruentes o comportamento é semelhante ao de um metal puro, ou seja, o calor latente é absorvido ou liberado a temperatura e pressão constantes. No caso de transformações incongruentes o calor latente é absorvido ou liberado num intervalo de temperatura.

2.2.3. A liga Eutética:

Quando a composição eutética (e) da figura 01 é aquecida até a temperatura Eutética, as fases α e β reagem e formam a fase líquida (L). Esse tipo de reação é representado por:



Fundindo ou resfriando, a transformação ocorre isotermicamente como para um metal puro, com a diferença de que temos duas fases sólidas fundindo ou solidificando simultaneamente. Assim as reações eutéticas podem ser caracterizadas como: quando uma fase (L), com a diminuição da temperatura, decompõe-se em duas novas fases ($\alpha+\beta$). Podemos dizer então que, com esse critério de abaixamento da temperatura, a reação eutética é uma reação de decomposição.

A microestrutura das ligas eutéticas pode diferir muito de uma para outra. Podem depender de vários fatores, como por exemplo, da proporção relativa das duas fases sólidas e da estrutura cristalina dos componentes.

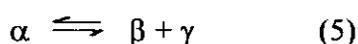
2.2.4. Ligas Hipoeutéticas e Hipereutéticas

As ligas que estão abaixo da composição eutética são comumente chamadas de ligas hipoeutéticas e as ligas que estão acima dessa composição são chamadas de ligas hipereutéticas. Esta regra não é inflexível e para dizermos se a liga é hipo ou hipereutética podemos proceder de maneira diferente. Comumente o lado do diagrama de fases que possui o metal mais comum é caracterizado como sendo o lado que contém as composições de ligas hipoeutéticas, valendo assim o oposto para as composições das ligas hipereutéticas. Em geral, nos diagramas de fases de sistemas binários, o metal mais comum aparece do lado esquerdo desses diagramas e assim as ligas hipereutéticas aparecerão do lado direito desses diagramas.

2.3. Sistemas Binários Eutectóides

A reação eutectóide é muito semelhante à reação eutética, todavia nesse tipo de reação estão envolvidas somente fases sólidas, isto é; a reação eutectóide é uma reação no estado sólido.

Como no caso da reação eutética podemos dizer que, com o abaixamento da temperatura, uma fase sólida α decompõe-se em duas novas fases sólidas β e γ , que representamos por:



Um diagrama de fases hipotético é mostrado na figura 3, e nele podemos notar que a linha da reação eutectóide, como no caso da reação eutética, é uma isoterma. O ponto e corresponde ao ponto eutectóide e nele coexistem as três fases, sendo α , β e γ sólidas.

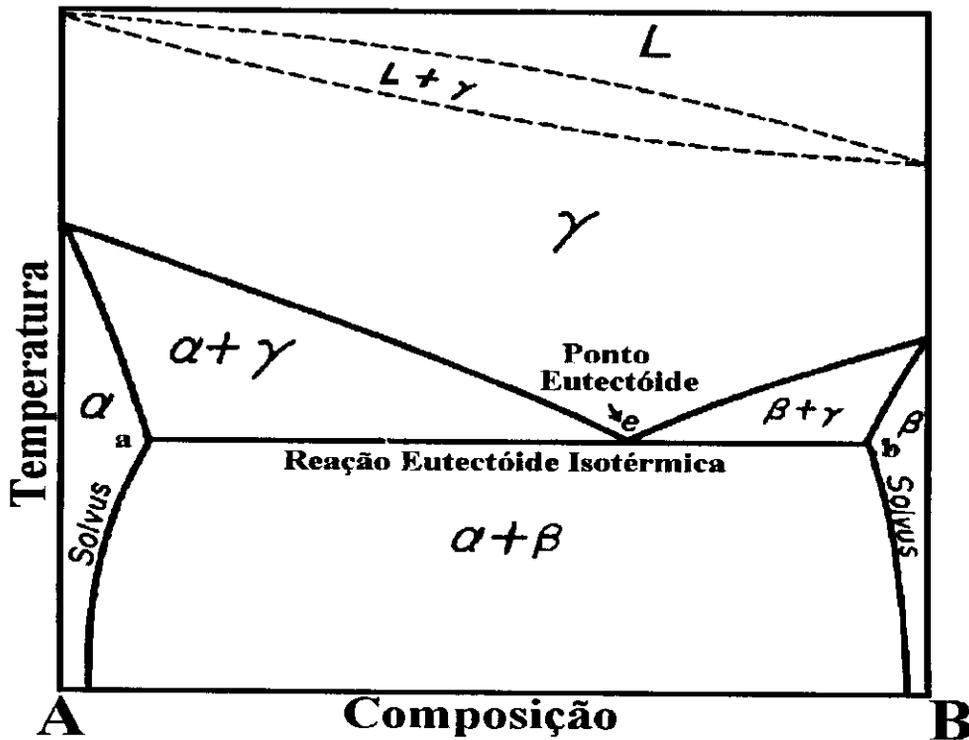


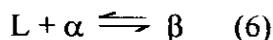
Figura 3-) Diagrama de fases hipotético ilustrando uma reação eutectóide

As mesmas definições aplicadas para ligas hipereutéticas e ligas hipoeutéticas são aplicadas para o sistema binário eutectóide, isto é, as ligas que estão abaixo da composição eutectóide são comumente chamadas de ligas hipoeutectóides e as ligas que estão acima dessa composição são chamadas de ligas hipereutectóides.

2.4. Sistemas Binários Peritéticos

Correspondendo ao grupo eutético de reações invariantes está o grupo de reações peritéticas. Vamos definir o que é um sistema peritético.

Sistema peritético: duas fases combinam-se para formar uma terceira fase com a diminuição da temperatura^[4]. Como vemos, as reações peritéticas são todas caracterizadas por uma formação de fases, isto é: com o abaixamento da temperatura, duas fases reagem entre si (combinam-se) para formar uma terceira fase. Essa reação é descrita como:



As fases sólidas nesses sistemas fundem-se incongruamente, isto é, por decomposição. Apresentamos este tipo de reação na figura 4. Notamos que a linha do

ponto peritético é também representada por uma linha isotérmica, e isso deve-se ao fato de que a linha peritética representa a região do diagrama onde há o equilíbrio de três fases.

Assim, as reações eutéticas podem ser caracterizadas como: quando uma fase (L), com a diminuição da temperatura, decompõe-se em duas novas fases ($\alpha+\beta$). Com o critério de abaixamento de temperatura, dizemos que o eutético é uma reação de decomposição. Da mesma forma, dizemos que a reação peritética é de formação, pois, com a diminuição da temperatura, as duas fases (L + α) se combinam e formam a fase β .

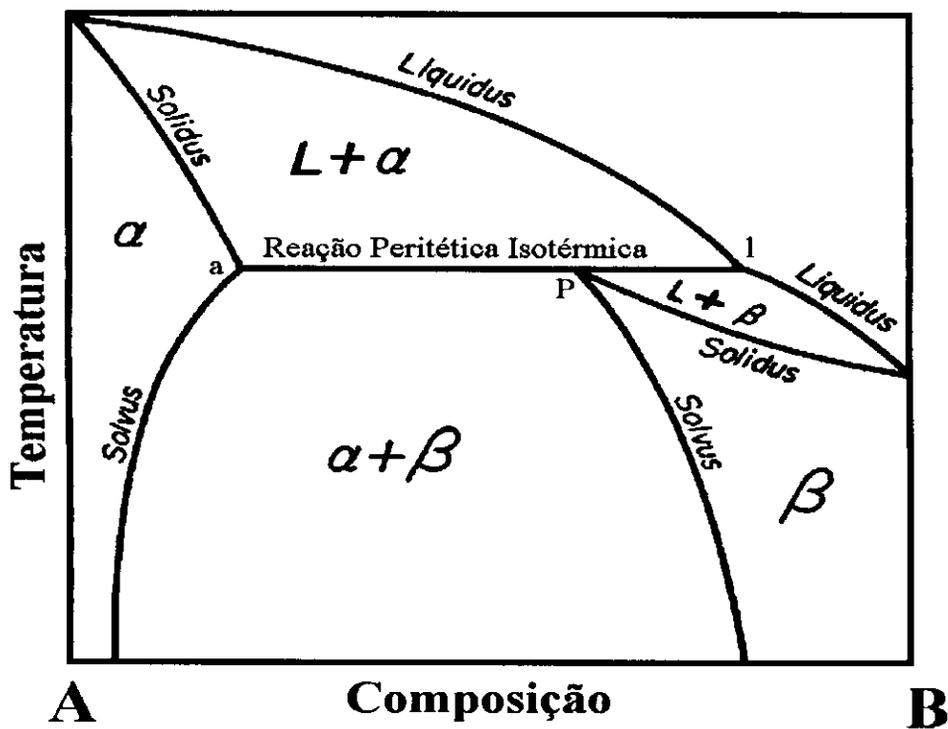
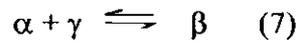


Figura 4-) Diagrama de fases hipotético contendo uma reação peritética

2.5. Sistemas Binários Peritectóides

A reação peritectóide está relacionada com a reação peritética da mesma maneira que as reações eutética e eutectóide estão relacionadas. Nesta reação somente fases sólidas estão envolvidas, o que a caracteriza como uma reação no estado sólido. A figura 5 mostra um diagrama de fases hipotético contendo uma reação peritectóide, e nele podemos notar que a linha que contém a reação peritectóide também é

representada por uma isoterma. Com o abaixamento da temperatura, na reação peritectóide, duas fases sólidas α e γ reagem e formam uma única fase sólida β , sendo:



Utilizando novamente o critério de abaixamento da temperatura, podemos dizer que a reação eutectóide é uma reação de decomposição, enquanto que a reação peritectóide é uma reação de formação.

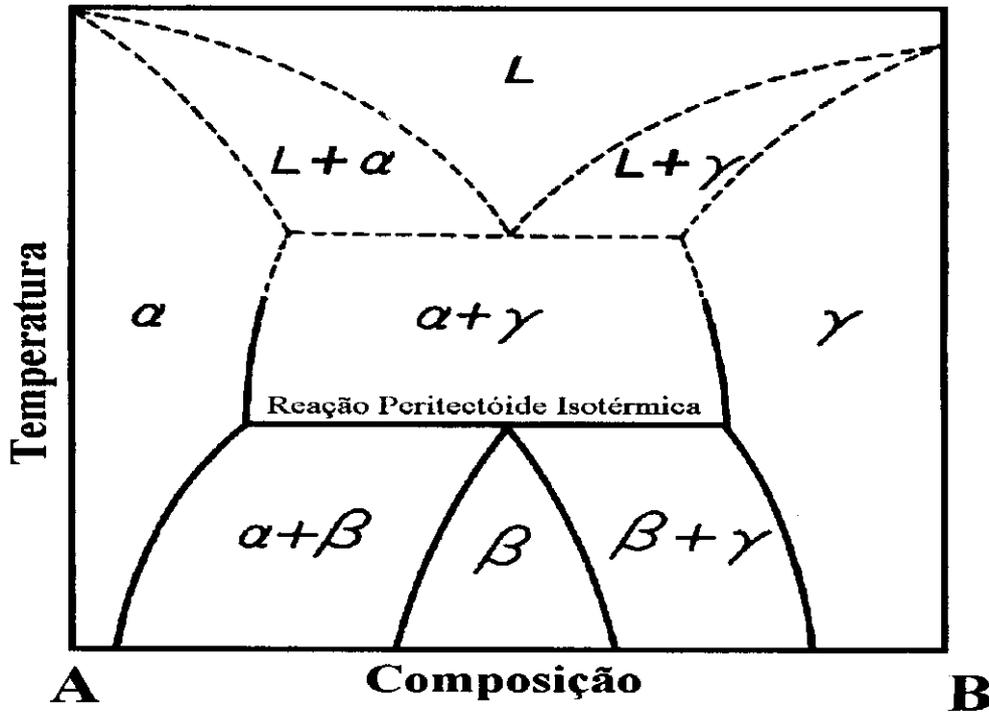


Figura 5-) Diagrama de fases hipotético ilustrando uma reação peritectóide

As mesmas definições aplicadas para ligas hiperperitéticas e ligas hipoperitéticas são aplicadas para o sistema binário peritectóide, isto é, as ligas que estão abaixo da composição peritectóide são comumente chamadas de ligas hipoperitectóides e as ligas que estão acima dessa composição são chamadas de ligas hiperperitectóides.

3. *Os sistemas binários Fe-Nd e Fe-Pr:*

3.1. *Introdução*

O estudo dos referidos sistemas binários é relevante tendo em vista os bons ímãs que podem ser produzidos utilizando esses materiais. Esses ímãs são: $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ e $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}$, que possuem propriedades magnéticas muito similares, que são: grande magnetização de saturação, grande magnetização remanente, alto campo de anisotropia e alto campo coercivo^[43].

A descoberta da fase $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$, feita simultaneamente em 1983 por Croat et al.^[19] e Sagawa et al.^[41], despertou a atenção dos pesquisadores e da indústria para a fabricação de ímãs permanentes com esta fase, com o objetivo de se substituir os ímãs de SmCo_5 . A possibilidade de se substituir o Co pelo Fe, quarto elemento mais abundante na natureza, e o Sm pelo Nd ou Pr, elementos mais abundantes e conseqüentemente mais baratos do que o Sm, tornaram o estudo dos ímãs de $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ e $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}$ ainda mais importante.

Um outro ponto a favor dos ímãs $\text{Fe}_{14}\text{TR}_2\text{B}$ (TR= Nd ou Pr) é que o produto energético máximo $(\text{BH})_{\text{máx}}$ alcançado por esses ímãs é bem maior do que o alcançado pelos ímãs de SmCo_5 ; todavia, os ímãs de SmCo_5 possuem a maior temperatura de Curie T_c encontrada dentre todos os tipos de ímãs permanentes, e isso contribui para que eles ainda continuem sendo os melhores ímãs permanentes disponíveis até agora para algumas aplicações que exijam alta estabilidade das propriedades magnéticas^[42].

Em 1990 o estudo dos compostos magnéticos $\text{Fe}_{17}\text{TR}_2$ (TR= terra rara) foi retomado quando Coey e Sun^[18] descobriram que a adição intersticial de nitrogênio nas ligas desse tipo aumentava consideravelmente a sua temperatura de Curie, possibilitando assim a sua utilização na produção de ímãs permanentes. Os compostos $\text{Fe}_{17}\text{TR}_2$ possuem grande magnetização remanente e alta anisotropia, porém, como possuem uma baixa temperatura de Curie e a anisotropia não é uniaxial, eles não são utilizados na confecção de ímãs permanentes^[45]. Um estudo completo à respeito dessas fases nitretadas pode ser encontrado em^[8].

O motivo de até agora a produção de ímãs com a fase $Fe_{14}TR_2B$ ter se restringido basicamente a $Fe_{14}Nd_2B$ deve-se ao fato de que o Nd é um elemento mais abundante do que o Pr e que os custos do processo de fabricação desses ímãs de $Fe_{14}Nd_2B$ é menor se comparado com outras terras raras. Todavia o Nd e o Pr possuem preços e disponibilidade comparáveis, e assim a possibilidade de se produzir ímãs de $Fe_{14}Pr_2B$ não pode ser tão facilmente desconsiderada. Um outro fator importante é que a fabricação de ímãs de $Fe_{14}Pr_2B$ tem uma enorme vantagem sobre a de ímãs à base de $Fe_{14}Nd_2B$, pois, enquanto os ímãs de $Fe_{14}Nd_2B$ são produzidos por sinterização, um longo processo que envolve moagem, peneiramento, prensagem e alinhamento magnético, os ímãs de $Fe_{14}Pr_2B$ podem ser produzidos diretamente por fundição^[43].

O processo de fabricação do ímã à base de $Fe_{14}Nd_2B$ envolve a fusão de uma liga de composição $Fe_{17}Nd_{15}B_8$, que tem como produto da solidificação primária a fase $Fe_{14}Nd_2B$ e como solidificação final um líquido eutético que, por ser rico em terra rara e pobre em B, é muito similar ao líquido eutético encontrado nos sistemas binários Fe-TR, no canto rico em terra rara. A presença dessa fase eutética é muito importante no processamento do ímã por metalurgia do pó, pois na temperatura de sinterização ela é líquida, o que permite uma aglomeração rápida do pó da liga. Ao se resfriar a amostra, todavia, esse líquido solidifica-se rapidamente, originando a formação de fases metaestáveis magneticamente moles, que, servindo de pontos de nucleação de domínios reversos, degradam a coercividade do produto como sinterizado. Daí a necessidade de um tratamento térmico a ~ 600 °C, para a dissolução dessas fases indesejadas.

Essas fases metaestáveis são produto da solidificação rápida do material rico em TR (TR= Nd ou Pr) e os mecanismos de sua formação podem ser considerados idênticos aos mecanismos de formação das fases metaestáveis magneticamente ordenadas produzidas durante a solidificação de ligas de Fe-Nd e Fe-Pr contendo o líquido eutético. O estudo dos sistemas binários Fe-Nd e Fe-Pr nas suas respectivas regiões eutéticas é interessante e importante, portanto pode ajudar a elucidar os mecanismos de formação dessas fases magnéticas metaestáveis.

Voltemos agora nossa atenção aos sistemas Fe-Nd e Fe-Pr em separado:

3.2. O sistema Fe-Pr

Muitos pesquisadores têm se empenhado no estudo desses sistemas binários, especialmente na região em torno do eutético^[6,10,11,20,21,47], e desses estudos chegou-se à conclusão de que existe uma reação eutética estável na região rica em Pr, dada por $L \rightleftharpoons Fe_{17}Pr_2 + Pr$.

Em ligas que são resfriadas rapidamente, como no caso da taxa de resfriamento de um forno a arco, é observado o aparecimento de fases metaestáveis que se formam na estrutura eutética, com diferentes morfologias facilmente identificáveis metalograficamente^[5,6,10,11,21,24]. Estas fases são magneticamente ordenadas e sofrem profundas modificações estruturais sob tratamentos térmicos curtos à temperatura de 600 °C. Em consequência dessas mudanças estruturais na morfologia da amostra e da decomposição dessas fases metaestáveis na fase $Fe_{17}Pr_2$, ocorre uma grande alteração nas propriedades magnéticas das ligas, em particular, a coercividade decai rapidamente de patamares de aproximadamente 4,5 kOe para zero^[6].

No sistema Fe-Pr é observado a formação de duas fases magnéticas metaestáveis, todavia existem algumas diferenças nas observações dos diferentes autores. Sánchez Llamazares et al.^[24] encontraram duas fases magnéticas metaestáveis, uma com T_c constante de 200°C e outra com T_c variável entre 180°C e 225°C. Neiva^[10] também encontrou estas duas fases magnéticas metaestáveis, porém uma com T_c constante de 225°C e outra com T_c variável entre 167°C e 197°C. Todavia essas fases são morfologicamente idênticas ao contrário, isto é, a fase com T_c constante para Sánchez possui T_c variável para Neiva. Por outro lado Cabral^[5,6,21] encontrou essas duas fases com T_c constante de 222°C e 240°C. Neiva atribui esses resultados aos diversos graus de contaminação das amostras durante todo o processo de obtenção e análise das mesmas^[11].

Nesse sistema também são observados, em medidas de ATD, dois sinais térmicos seqüenciais separados por aproximadamente $\sim 10^\circ\text{C}$, próximos a temperatura da reação eutética. Hoyos^[1] também observou a fase magneticamente ordenada nas ligas de Fe-Pr como fundidas, com temperatura de Curie variável entre 209°C e 223°C, chegando à conclusão de que esta fase metaestável está associada univocamente ao aparecimento de precipitados eutéticos extremamente finos, de contornos alveolariformes, e que esta se dissolve sob tratamentos térmicos curtos à temperatura

de 600^oC. Ele observou também a formação da fase Fe₃Pr₁₃, que é estável num intervalo de temperatura estreito na região do eutético e está associada a uma reação peritética na forma $L + Pr \rightleftharpoons Fe_3Pr_{13}$ à temperatura de 682^oC, sendo que, se ela for magneticamente ordenada, não o é a temperaturas superiores à temperatura ambiente. Hoyos também observou a formação de uma nova fase estável em um estreito intervalo de temperatura próximo à reação eutética com estequiometria Fe₂Pr. Hoyos indicou que esta nova fase é produto da reação peritética $Fe_{17}Pr_2 + L \rightleftharpoons Fe_2Pr$ a uma temperatura de 682^oC. Ele propõe também que esta fase sofre uma reação de decomposição eutectóide descrita na forma $Fe_2Pr \rightleftharpoons Fe_{17}Pr_2 + Pr$, a uma temperatura superior a 640^oC, visto que a mesma não se estabiliza com tratamentos térmicos a temperaturas de 600^oC. A fase Fe₃Pr₁₃ também sofre uma reação de decomposição eutectóide que é descrita na forma $Fe_3Pr_{13} \rightleftharpoons Fe_2Pr + Pr$. Assim, podemos notar que os dois sinais térmicos seqüenciais estão relacionados com a presença dessas novas fases Fe₃Pr₁₃ e Fe₂Pr, e com a reação eutética do sistema, que ocorre com a fase Fe₂Pr e é descrita na forma $L \rightleftharpoons Fe_2Pr + Pr$, à temperatura de 673^oC. A figura 6 mostra o diagrama de fases proposto por Hoyos^[1] para o sistema binário Fe-Pr. Neste diagrama de fases a região da reação eutética aparece multiplicada por um fator de dez em relação as outras regiões do diagrama.

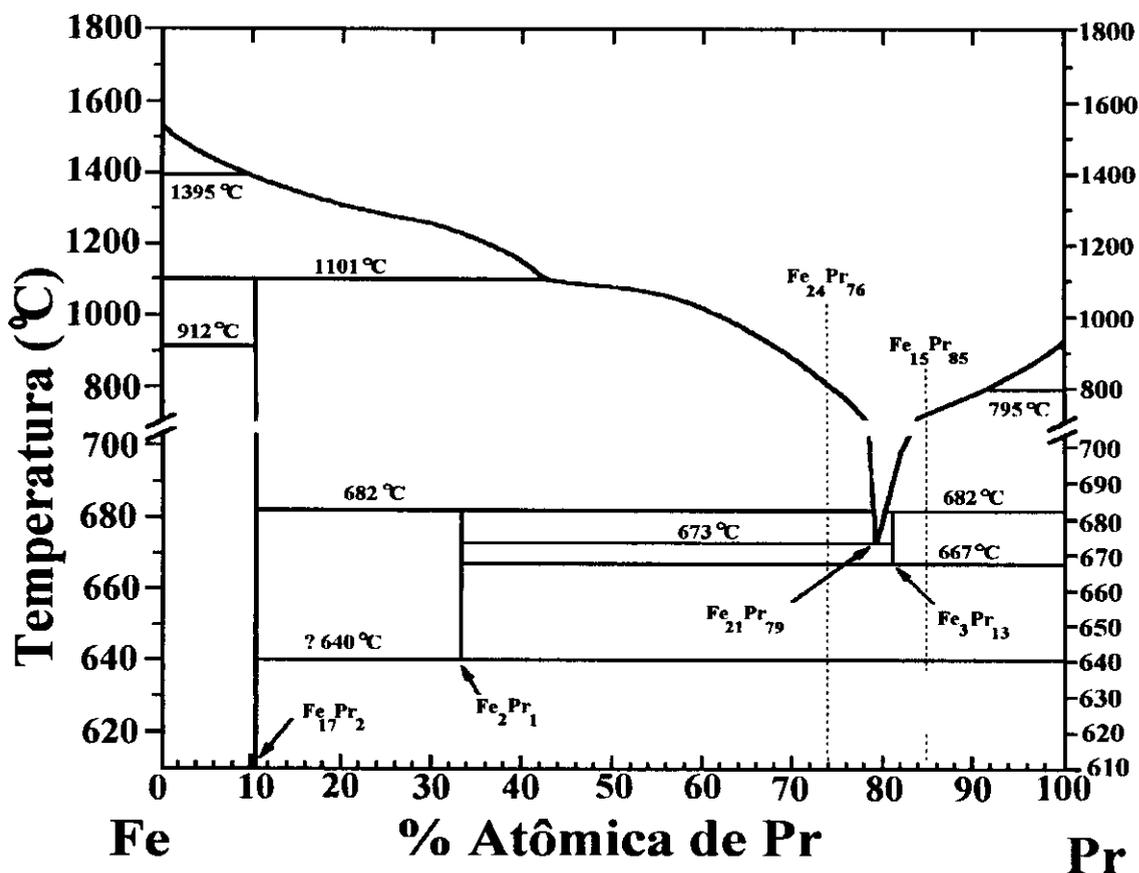


Figura 6-) Diagrama de fases do sistema Fe-Pr proposto por Hoyos

3.3. O sistema Fe-Nd

Para o sistema Fe-Nd a literatura indica que três fases intermetálicas são observadas^[48]. Temos a fase estável e ferromagnética Fe₁₇Nd₂, com temperatura de Curie de 54°C. Esta fase é formada por uma reação peritética descrita por $L + Fe \rightleftharpoons Fe_{17}Nd_2$. Outra fase observada no sistema que também é ferromagnética e estável é a Fe₁₇Nd₅, que possui uma temperatura de Curie de 231°C. Esta fase é formada periteticamente através de uma reação descrita como $L + Fe_{17}Nd_2 \rightleftharpoons Fe_{17}Nd_5$, que ocorre entre as temperaturas de 760°C e 780°C. A terceira fase formada é uma fase que possui ainda estequiometria desconhecida e é designada por P₁. Sabemos que essa fase também é ferromagnética com temperatura de Curie de 246°C^[6,48], entretanto ela é uma fase metaestável nesse sistema. Esta fase também é obtida através de uma reação $L \rightleftharpoons P_1 + Nd$. A reação eutética existente no sistema é descrita na forma $L \rightleftharpoons Fe_{17}Nd_5 + Nd$, ocorrendo a temperatura de 687°C.

Nas ligas do sistema Fe-Nd em torno da composição da reação eutética os resultados de análise térmica diferencial mostram sempre dois sinais térmicos consecutivos que estão separados por ~ 10 °C. Se ligas como fundidas com composições próximas à região eutética são levadas a tratamentos térmicos curtos à temperatura de 600 °C, a fase P_1 é totalmente dissolvida, precipitando as fases $Fe_{17}Nd_2$ e $Fe_{17}Nd_5$. O diagrama de fases para o sistema Fe-Nd proposto por Landgraf^[46] é mostrado na figura 7.

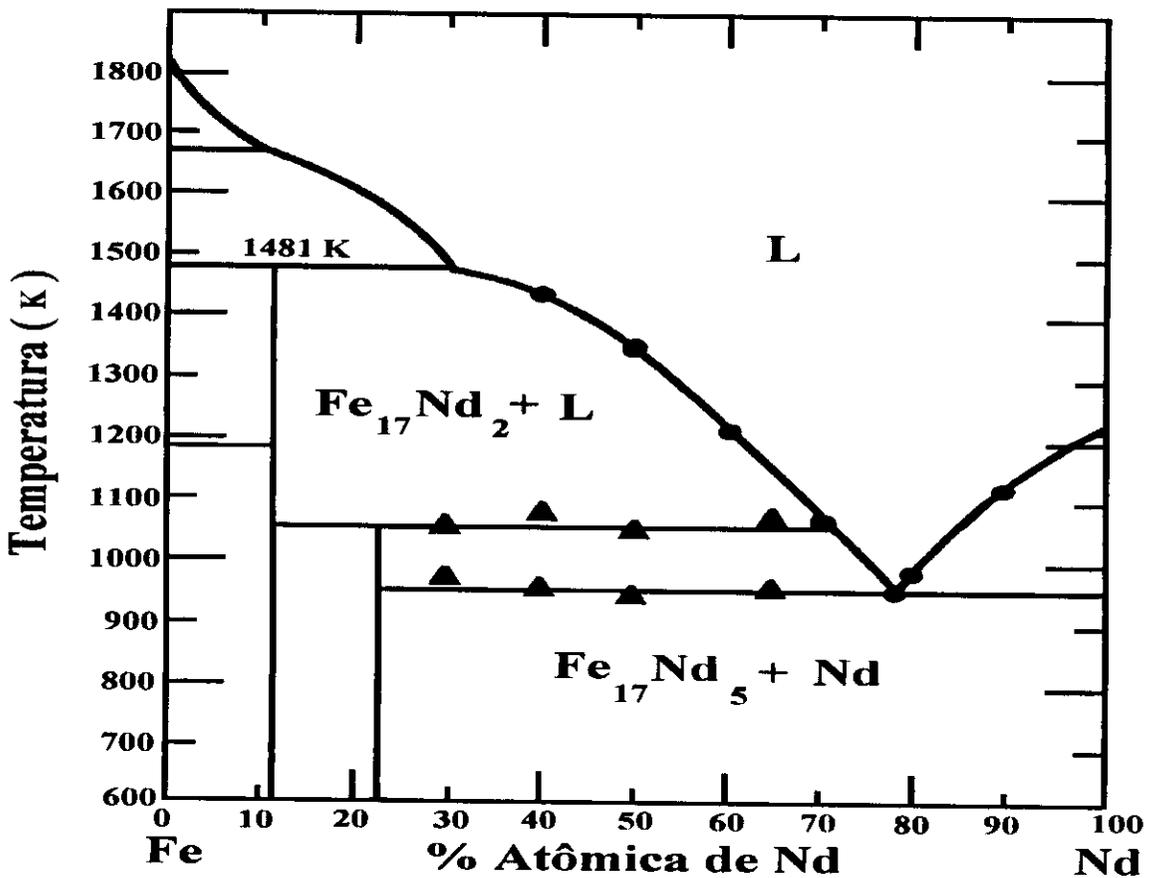


Figura 7 -) Diagrama de fases proposto por Landgraf

4. Obtenção de amostras

4.1. Introdução

As amostras foram preparadas por fusão em um forno a arco e em atmosfera de argônio, a partir de ferro puro, com grau de pureza de 99,99% e a partir de praseodímio e neodímio puros, ambos com grau de pureza de 99,9%. Esses metais foram tomados na forma de pequenos pedaços para que se possibilitasse uma melhor homogeneização das amostras durante o processo de fusão a arco. Para garantirmos ainda mais uma completa homogeneização das amostras fizemos a refusão das mesmas várias vezes, sempre virando as amostras entre uma fusão e outra. Preparamos amostras com massas que variavam de 3 g a 5 g. A tabela III apresenta os materiais utilizados em nosso trabalho, seus fornecedores e os seus respectivos graus de pureza.

Tabela III-) *Procedência dos materiais utilizados*

Material	Fornecedor	Grau de pureza
Fe	Aldrich Chemical Co, Inc.	99,99%
Pr	Aldrich Chemical Co, Inc.	99,9%
Nd	Aldrich Chemical Co, Inc.	99,9%
CaF ₂	Carlo Erba	99,9%

A tabela IV apresenta todas as composições (em % atômica) de ligas por nós preparadas, bem como os tratamentos realizados nas mesmas:

Tabela IV-) Amostras dos sistemas Fe-Pr e Fe-Nd

Amostras (% at)	Fusão a arco	Solidificação Direcional (0,5 mm/h)	Solidificação Direcional (1,0 mm/h)	Solidificação Direcional (10,0 mm/h)	Solidificação Direcional (20,0 mm/h)	Calori metria	Análise Termoma gráica	Microanálise eletrônica
Fe ₃₀ Pr ₇₀	X					X	X	X
Fe ₁₅ Pr ₈₅	X	X	X	X	X	X	X	X
Fe ₂₁ Pr ₇₉	X					X	X	X
Fe ₃₀ Nd ₇₀	X					X	X	X
Fe ₂₅ Nd ₇₅	X						X	X
Fe ₁₅ Nd ₈₅	X					X	X	X
Fe ₂₀ Nd ₈₀	X	X	X	X	X	X	X	X

A seguir descreveremos a técnica de solidificação direcional, o método de obtenção de cadinhos, a preparação de amostras por fusão a arco e a obtenção de amostras solidificadas direcionalmente.

4.2. Técnica de solidificação direcional

Esta técnica é semelhante à técnica de crescimento de cristais conhecida como método Bridgman^[2,3].

O material é aquecido a uma temperatura superior ao seu ponto de fusão, e logo em seguida, é feito um resfriamento direcional lento do mesmo em um gradiente de temperatura provocado por uma bobina de indução com número de espiras por unidade de comprimento variável. Utilizamos cadinhos de CaF₂ dispostos em um aparato vertical para que pudéssemos provocar o seu resfriamento direcional. O cadinho Bridgman utilizado possui a forma de um tubo de seção transversal cilíndrica, com a parte inferior na forma de uma ponta cônica.

Utilizou-se CaF₂ porque esse material é inerte frente ao líquido nessas temperaturas de trabalho, ~ 800 °C^[3].

Para realizar o resfriamento direcional utilizamos um forno de rádio-freqüência que possui um dispositivo motorizado que nos permite fazer o abaixamento do cadinho contendo o material de carga (amostra).

A figura 8 mostra um esquema simplificado do equipamento utilizado para a técnica de solidificação direcional. As espiras de indução encontram-se numa região que é mantida sob vácuo (em nosso caso utilizamos atmosfera de argônio). A potência

R.F é acoplada a um susceptor de tântalo que circunda o cadinho. Assim, na região interna desse susceptor, podemos efetuar um bom controle de temperatura. O cadinho é abaixado vagarosamente e provocamos então a solidificação direcional da amostra.

A importância desta técnica para o nosso trabalho é que ela permite a obtenção em seqüência espacial das fases que uma liga de composição dada (que, globalmente, permanece fixa durante o experimento) deve mostrar, segundo o diagrama de fases, durante o resfriamento. Esta separação espacial induzida pela solidificação direcional permite também uma visão das diferentes reações que a liga sofre durante o resfriamento através das diferentes morfologias observadas. Assim, ficam muito evidentes quais são as fases precipitadas primariamente, as reações eutéticas e as reações peritéticas da liga. No caso dos sistemas Fe-Pr e Fe-Nd, em que estamos procurando determinar o comportamento da liga num pequeno intervalo de temperatura ao redor da temperatura eutética, esta técnica é especialmente valiosa.

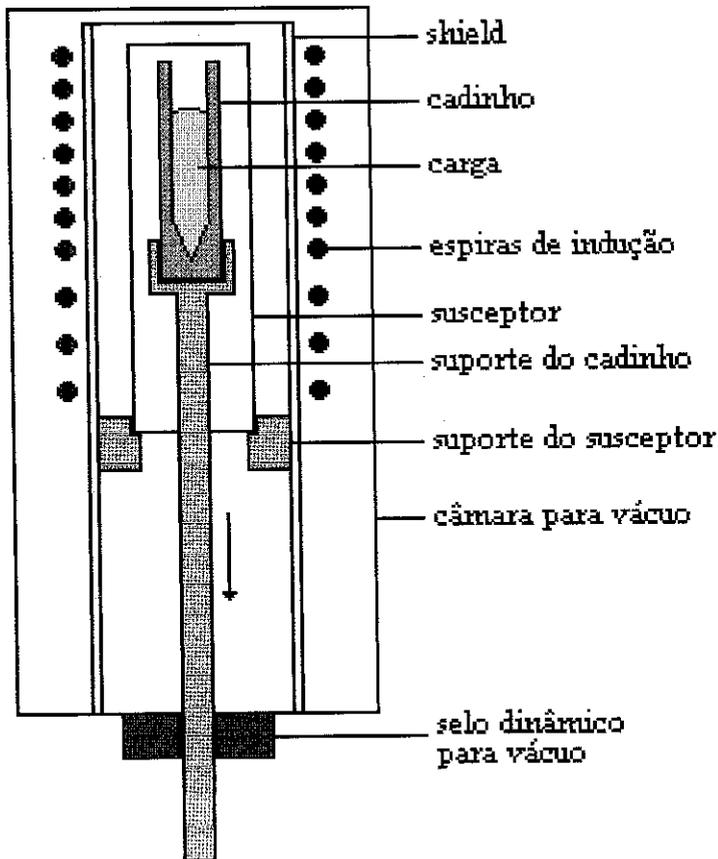


Figura 8-) Esquema de experimento para solidificação direcional

4.3. Obtenção de cadinhos de CaF_2

Para utilizarmos a técnica de solidificação direcional devemos dispor de cadinhos capazes de conter o material fundido e ao mesmo tempo serem inertes com relação ao material de carga^[3]. Para tanto listamos algumas exigências que devem ser obedecidas por esses cadinhos para que os mesmos possam ser utilizados na técnica de solidificação direcional:

- _ Ser inerte em relação ao material de carga fundido;
- _ Ser inerte em relação à atmosfera presente no experimento;
- _ Não ser permeável ao material de carga fundido.

Como sabemos, uma das dificuldades de se trabalhar com ligas muito ricas em terra rara (Nd e Pr) está na alta reatividade desses materiais quando fundidos, todavia consultando dados termodinâmicos, notamos que o material cerâmico CaF_2 possui energia de formação muito inferior aos fluoretos de terras raras, sendo assim considerado o material ideal para a obtenção de cadinhos capazes de serem utilizados na técnica de solidificação direcional^[3,50].

4.4. Processo para obtenção dos cadinhos de CaF_2

i-) O material de partida, CaF_2 pulverizado, é introduzido em um molde de borracha de silicone com um corpo central de aço inox. Uma película de cola à base de PVA é aplicada nas paredes internas do molde, evitando que o cadinho adira às paredes do molde e seja quebrado ao ser retirado;

ii-) Esse conjunto é envolto em um invólucro de borracha látex e é levado a prensagem em uma prensa isostática à pressão de 3000 bar;

iii-) O cadinho então é aquecido em um forno de resistência elétrica em atmosfera ambiente e é então mantido por seis horas a uma temperatura de 500°C para que o PVA residual seja removido. Em seguida a temperatura do forno é aumentada até 1000°C e é mantida por doze horas para que possa efetuar-se a sinterização do cadinho.

Como sabemos, os sistemas estudados, Fe-Pr e Fe-Nd, possuem temperaturas eutéticas ao redor de $700^{\circ}\text{C}^{[5]}$, e é tal fato que nos possibilita utilizar tais cadinhos sem maiores problemas relacionados à dissolução de CaF_2 no material de carga.

4.5. Preparação de amostras por fusão a arco

A pesagem do material foi feita em uma balança analítica Mettler, com precisão de 10^{-2} mg. Após a pesagem, o material é colocado em um forno a arco e o mesmo é evacuado utilizando-se uma bomba de vácuo Edwards E2M2, até atingir a pressão de 10^{-2} mbar, sendo feitas então pelo menos três lavagens com argônio. Esse procedimento de lavagem, que consiste em introduzir argônio na câmara até a pressão de 40 mbar e depois evacuá-la novamente, é efetuado para que possamos garantir a obtenção de uma atmosfera inerte que seja a melhor possível. Finalmente introduzimos argônio na câmara até a pressão de 950 mbar e efetuamos a fusão da amostra.

O material fundido, designado de botão, é virado para que se faça uma nova fusão. Esse processo é repetido pelo menos três vezes para que se possa obter a homogeneização da amostra. Após a homogeneização o botão é alongado utilizando-se o recurso de movimentar o cadinho, fazendo o líquido correr sobre o mesmo de um lado para outro. Esse processo se faz necessário pois necessitamos de amostras suficientemente finas para que possam entrar no cadinho Bridgman para finalmente efetuarmos a solidificação direcional.

4.6. Obtenção de amostras solidificadas direcionalmente (método Bridgman)

O material de carga é introduzido no cadinho Bridgman, que é colocado em um forno de indução sobre suporte de nióbio, conforme é mostrado na figura 8.

A câmara é evacuada até a pressão de 10^{-6} mbar, é feito um processo de lavagem com argônio semelhante ao efetuado para a obtenção de amostras com a utilização de forno a arco. Em seguida a câmara é pressurizada à pressão de 3 bar de argônio.

O aquecimento é feito elevando a potência manual e lentamente, até que a região mais quente do susceptor esteja a uma temperatura superior à temperatura de fusão da amostra. As solidificações foram efetuadas com a parte superior do susceptor sendo mantida a uma temperatura de 800°C , visto que as temperaturas das reações eutéticas desses sistemas são de 682°C para o sistema Fe-Nd e 664°C para o sistema Fe-Pr.

As espiras de indução possuem espaçamento variado, sendo mais concentradas na parte superior e um pouco mais espaçadas na parte inferior, como podemos observar na figura 9. O movimento de descida é iniciado, utilizando o mecanismo motorizado de movimentação do eixo inferior do forno, que consiste de um motor com ajuste de velocidade e um sistema de engrenagens que possui várias reduções, com redução máxima de 1/1000, possibilitando ajustes de velocidade de 0,05 mm/h até 1200 mm/h. As velocidades de solidificação direcional também são citadas na tabela I.

As taxas de resfriamento utilizadas, para as diversas velocidades de solidificação, são estimadas em: $0,03^{\circ}\text{C}/\text{min}$, para a solidificação a 0,5 mm/h; $0,06^{\circ}\text{C}/\text{min}$, para a solidificação a 1 mm/h; $0,60^{\circ}\text{C}/\text{min}$, para a solidificação a 10 mm/h e $1,60^{\circ}\text{C}/\text{min}$, para a solidificação a 20 mm/h.

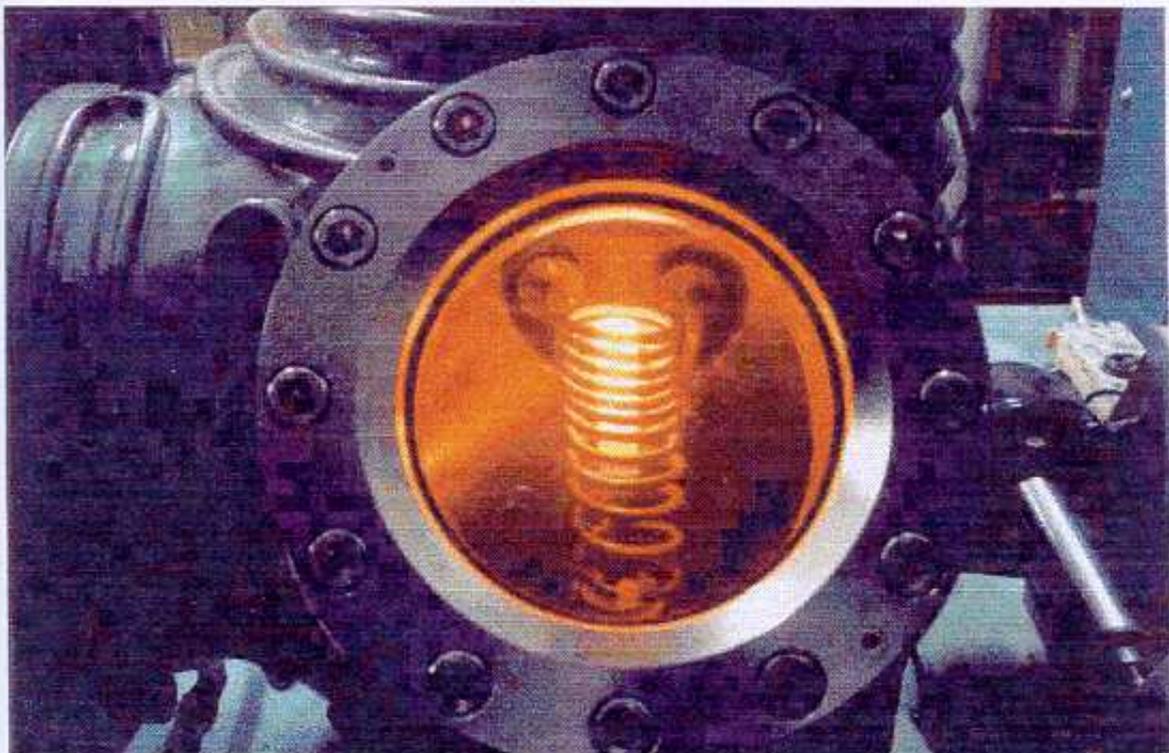


Figura 9-) Fotografia do forno de indução mostrando a montagem para a solidificação direcional com espiras de indução variáveis e susceptor de tântalo

5. *Técnicas de Análise*

5.1. *Introdução*

Neste capítulo o nosso objetivo é apresentar e fazer uma breve discussão das técnicas por nós utilizadas no desenvolvimento desse trabalho.

Estivemos trabalhando basicamente com técnicas de análise térmica, todavia não abandonamos as já tradicionais técnicas de análise metalográfica e de microssonda eletrônica. A partir desse ponto passamos então a descrever as referidas técnicas.

5.2. *As Técnicas de Análise Térmica*

Como já mencionamos, o nosso trabalho trata de assuntos relacionados à análise térmica. A análise térmica, por sua vez, é um campo da ciência bastante grande e está interrelacionado com diversas outras áreas, tais como: física, química, ciências de materiais, metalurgia, etc. Vamos apresentar alguns conceitos e informações básicas relacionadas à análise térmica.

A análise térmica pode ser definida, de uma maneira bem abrangente, como a ciência que estuda as propriedades dos materiais em função da temperatura. Estas propriedades podem ser físicas, químicas e termodinâmicas^[14]. Como exemplo dessas propriedades podemos citar:

- _ **propriedades físicas:** susceptibilidade, fluorescência, resistividade, supercondutividade, radioatividade, etc.
- _ **propriedades químicas:** pH, solubilidade, etc.
- _ **propriedades termodinâmicas:** temperatura, pressão, volume, calor latente, etc.

Os materiais que podem ser estudados por análise térmica são os mais variados possíveis, indo desde elementos puros ou compostos até materiais orgânicos. Podemos dizer então que, de maneira geral, um experimento de análise térmica consiste em

seguir algum efeito ou propriedade do material estudado à medida que a temperatura do mesmo vai mudando.

Devido à generalidade do termo “Análise Térmica”, a família de técnicas de termoanálise pode ser dividida em cinco grupos distintos:

_ As **gravimétricas**, sensíveis à mudança de massa.

_ As **calorimétricas**, sensíveis à mudança de entalpia; ou seja, sensíveis ao calor de reações e às mudanças do calor específico.

_ As **gasométricas**, sensíveis à reações envolvendo gases, como adsorção ou dessorção de gases, reações com gases ativos, emissão de sub-produtos de reações gasosas.

_ As **dilatométricas**, sensíveis a mudanças dimensionais.

_ As que seguem algum **parâmetro eletromagnético** em função da temperatura (magnetização, supercondutividade, etc).

Passemos agora então a descrever as técnicas de termoanálise por nós utilizadas nesse trabalho, bem como as técnicas de metalografia óptica e microsonda eletrônica.

5.3. Análise Térmica Diferencial

A Análise Térmica Diferencial, comumente abreviada por DTA (Differential Thermal Analysis), consiste no aquecimento (ou resfriamento) de uma substância (Amostra) e de um material de referência, ambos a uma taxa constante, e o registro das diferença de temperatura entre a amostra e a referência em função, ou da temperatura, ou do tempo^[14]. Essa taxa de aquecimento é pré-fixada pelo operador do equipamento. A figura 10 mostra um esquema do aparelho de ATD.

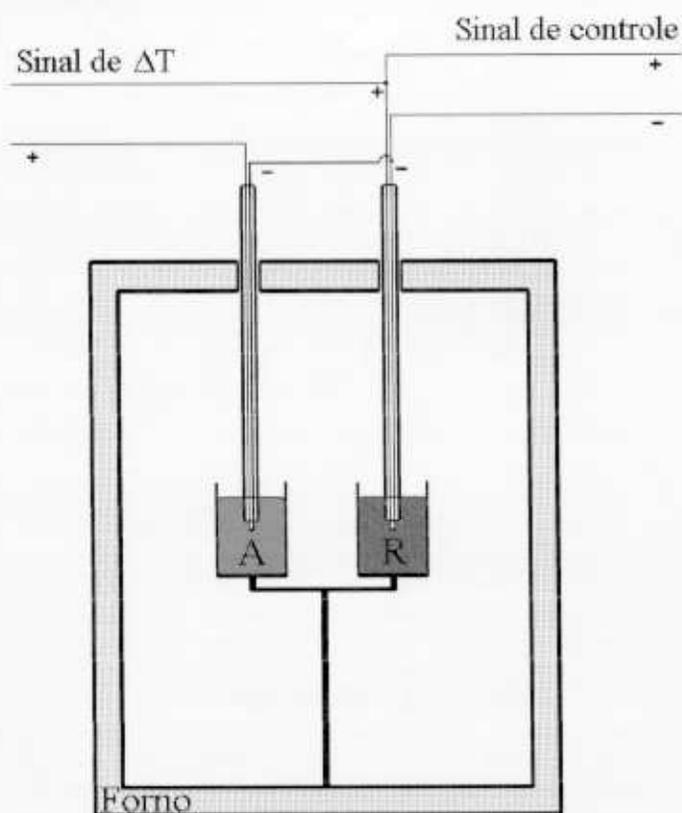


Figura 10-) Esquema do aparelho de ATD

Uma curva de ATD pode ser de dois tipos: $\Delta T \times T$, sendo ΔT a diferença de temperatura entre a amostra e a referência, e T é a temperatura, ou $\Delta T \times t$, sendo $t =$ tempo. Se o material é termicamente ativo, a curva de ATD mostra um pico ou uma série de picos, correspondentes às reações térmicas existentes no intervalo de temperatura medido. A posição do pico revela a temperatura da reação e a sua área a energia envolvida na mesma, como mostra a figura 11 abaixo:

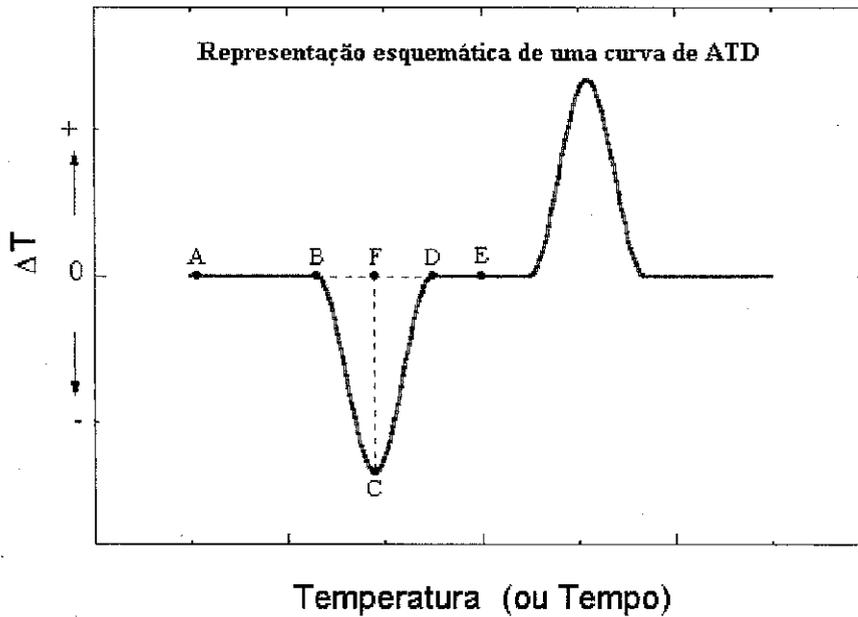


Figura 11-) Curva hipotética característica de ATD

5.3.1. Características da curva:

- _ Os segmentos AB e DE, na figura 11, são chamados de linha base da curva de ATD;
- _ O ponto B é o início e o ponto D é o final do pico;
- _ O ponto C é a temperatura do pico;
- _ A área delimitada por BCDFB é naturalmente a área do pico.

No ponto C a amostra pára de absorver mais calor do que a referência, contudo, isso não indica que a reação endotérmica termina exatamente em C, pois ela deve terminar em algum ponto entre C e D.

A linha base ($\Delta T = 0$) não é tão facilmente obtida quanto aparenta ser, pois para obter $\Delta T = 0$ em todo o intervalo de temperatura de interesse, é necessário que a amostra e a referência possuam, ambas sob regimes térmicos idênticos, as mesmas

características para a transmissão e a absorção de calor, isto é, difusividades térmicas idênticas em todo intervalo de temperatura. Para a difusividade térmica temos:

$$a = \lambda / \rho c \quad (8)$$

sendo:

$a \Rightarrow$ difusividade térmica

$\lambda \Rightarrow$ condutividade térmica

$\rho \Rightarrow$ densidade

$c \Rightarrow$ calor específico do material

Sabemos que o calor específico da amostra antes da reação é diferente do calor específico da amostra depois da reação, e esse efeito desloca a linha base da curva de ATD.

Fatores importantes devem ser observados na condução desse experimento, tais como: posicionamento dos termopares (o ponto B da curva de ATD só indica o início da reação se o termopar estiver sobre a amostra ou dentro da mesma), tipo de reação, taxas de aquecimento, tamanho da amostra, etc^[14].

Qualquer reação que envolva uma mudança de energia ou de calor específico na amostra pode ser analisada com o auxílio da técnica de ATD. Tais mudanças são classificadas como:

Transformações de fase (do tipo sólido-líquido)

Transformações de fase no estado sólido (Fe α -Fe γ)

Reações de gases ativos (reações de superfície)

Reações de decomposição (reações químicas)

Transições de segunda ordem (mudança de entropia sem mudança de entalpia \Rightarrow transições magnéticas).

Um problema importante relacionado à ATD é o da reprodutibilidade experimental, pois a curva de ATD é bastante dependente de fatores tanto relacionados ao equipamento quanto ao procedimento experimental. Em geral as medidas de ATD são precisas em relação à determinação das temperaturas dos eventos térmicos. Todavia o uso da ATD para medidas quantitativas das energias envolvidas nas

transformações não é conveniente, deve-se, para isso, recorrer à outros tipos de equipamentos, como calorímetros ou aparelhos de análise diferencial calorimétrica de varredura.

Para efetuarmos a leitura dos eventos térmicos decorrentes durante a análise térmica diferencial, isto é, determinar as temperaturas desses eventos, utilizamos o sistema padrão de determinação de temperaturas “onset” de reações em análises térmicas, em que a temperatura da reação térmica é tomada como sendo a temperatura da amostra no instante de tempo no qual a reta tangente da curva que antecede a reação térmica intercepta a reta tangente da curva que sucede a reação térmica.

5.4. Análise Calorimétrica

5.4.1. O calorímetro de Tian-Calvet:

A análise calorimétrica é usada para determinar temperaturas e entalpias de reações térmicas em materiais ou ligas. A seguir passaremos a descrever o equipamento que utilizamos.

Este equipamento, calorímetro Setaram HT1000D, que é uma versão comercial do aparelho de análise entálpica de Tian-Calvet^[14,34,35], é composto por um bloco calorimétrico cilíndrico feito de Kanthal, material comercial à base de níquel e que possui boa difusividade térmica, o que garante uma boa homogeneidade térmica no bloco. Próximo ao centro do bloco existem duas cavidades simetricamente dispostas em relação ao centro do mesmo. Uma dessas cavidades abriga o suporte de amostras e a outra abriga o suporte para a referência. Cada cavidade está ligada ao bloco calorimétrico por várias centenas de termopares de platina, através dos quais é feita a transferência de calor entre as cavidades da amostra e da referência e o bloco calorimétrico, respectivamente.

Estes termopares estão arrançados de forma que estão termicamente ligados em paralelo, assegurando boa condução de calor e, eletricamente estão ligados em série, formando uma termopilha muito sensível capaz de medir diferenças de temperaturas muito pequenas entre o bloco e as cavidades da amostra e da referência. Esse arranjo de termopares faz com que a diferença de temperatura ΔT entre o bloco e a cavidade

da amostra medida pelos termopares seja proporcional ao fluxo de calor \dot{Q} absorvido/perdido pela amostra. Esta relação de proporcionalidade não é calculada empiricamente mas obtida pela calibração do instrumento com algum material conhecido. Essa calibração é feita somente uma vez e o equipamento pode ser utilizado por um longo intervalo de tempo sem ser necessário fazer uma nova calibração. Vale ressaltar que, para a medida do fluxo de calor, deve-se levar em consideração as perdas de calor para o meio, para o cadinho e para o suporte de amostra. A cada instante o equipamento faz a correção de \dot{Q} calculando simultaneamente o fluxo de calor no suporte de referência. No centro do bloco calorimétrico há uma cavidade por onde passa um termopar de controle de temperatura do bloco, e o bloco calorimétrico, por sua vez, fica dentro de um forno de resistência elétrica também cilíndrico. Um esquema do equipamento é mostrado na figura 12 abaixo:

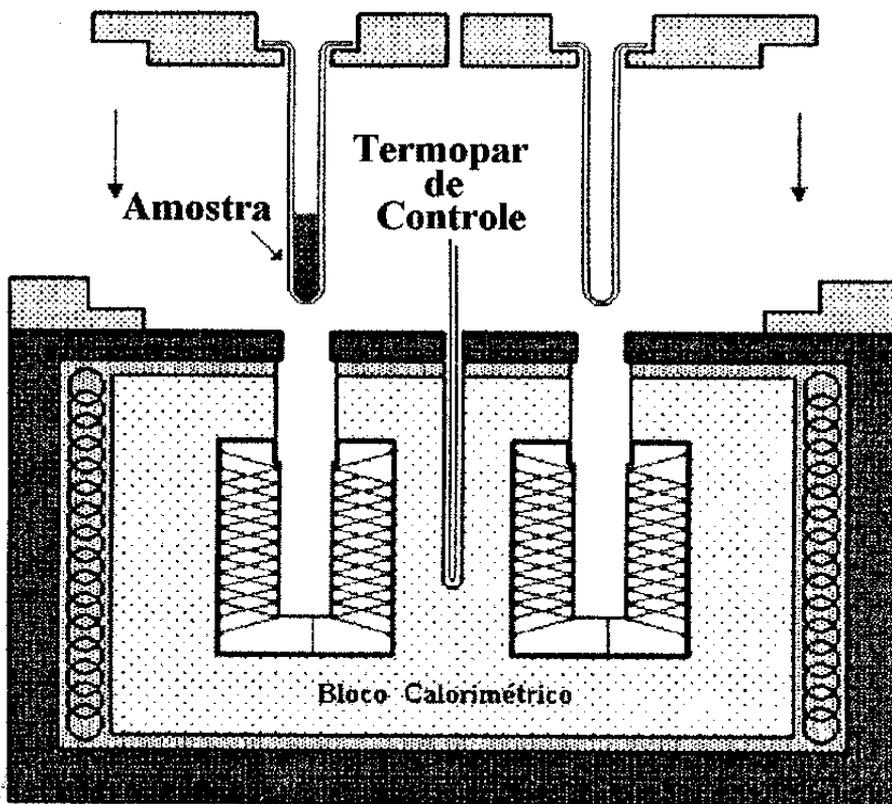


Figura 12-) Esquema do Calorímetro de Tian-Calvet

O suporte de referência é idêntico ao suporte de amostra, contém um cadinho idêntico ao cadinho que contém amostra e todos estão submetidos ao mesmo regime de aquecimento/resfriamento. As análises calorimétricas são feitas a uma taxa de

resfriamento/aquecimento muito baixa, de modo a assegurar uma boa homogeneização da temperatura do bloco calorimétrico. Nos experimentos com o calorímetro utilizamos cadinhos de fluoreto de cálcio, que não reagem com os materiais utilizados na preparação das ligas e são termicamente inertes nos intervalos de temperatura estudados. Como material de referência utilizamos esses mesmos cadinhos vazios. As temperaturas das reações térmicas ocorridas durante a análise calorimétrica também são determinadas pelo método “onset”.

5.5. *Análise Termomagnética*

A Análise Termomagnética, comumente abreviada por ATM, é uma técnica experimental que nos permite determinar as temperaturas em que se dão as transições de fases ferromagnéticas-paramagnéticas através da medida da susceptibilidade magnética da amostra em função da temperatura. Esta temperatura de transição é denominada “temperatura de Curie” e é representada por T_c .

A temperatura de Curie é definida como sendo a temperatura na qual a magnetização espontânea da fase ferromagnética se anula.

Sabemos que a susceptibilidade magnética χ se relaciona com os parâmetros M e H por:

$$M = \chi H \quad (9)$$

sendo M a magnetização e H a intensidade magnética.

Quando medimos a susceptibilidade magnética do material a ser analisado em função da temperatura, a transformação de fase manifesta-se como uma característica da curva $\chi \times T$, seja como um pico, seja como um degrau. O princípio de medida da susceptibilidade magnética de nossas amostras é o de excitar a amostra com um sinal senoidal com uma bobina excitadora e obter a resposta através de uma bobina coletora.

O equipamento possui, em parte, características semelhantes a um transformador, no qual a amostra é colocada no interior da bobina secundária (coletora) e passa a sofrer uma variação de temperatura. Para o campo magnético

excitador da bobina primária (da forma $H(t) = H_0 \text{Sen}[\omega t]$), o sinal da bobina secundária pode ser escrito como^[8]:

$$E(t) = \mu \alpha \omega n_1 n_2 A H_0 \text{Sen}(\omega t) \quad (10)$$

sendo:

$E \rightarrow$ é a força eletromotriz induzida na bobina secundária

$\alpha \rightarrow$ é o fator de forma (acoplamento) entre as duas bobinas

n_1 e $n_2 \rightarrow$ é o número de espiras por unidade de comprimento da bobina primária e de uma das bobinas secundárias

$A \rightarrow$ é a área da bobina interna

$H_0 \rightarrow$ é a amplitude do campo magnético excitador

$\mu \rightarrow$ é a permeabilidade magnética da amostra

Verificamos então que, se a susceptibilidade magnética da amostra variar, esta variação é detectada por uma mudança da força eletromotriz induzida na bobina secundária contendo a amostra.

Vamos fazer a descrição do aparato experimental utilizado (susceptômetro), referindo-nos à figura 13^[9]:

_ É constituído por um arranjo de três tubos de quartzo entrepostos. Depositou-se primeiramente um filme de cobre nas paredes entre o primeiro e o segundo tubos internos, a fim de refletir a radiação emanada do forno que agora é colocado dentro desse tubo. Entre o segundo e o terceiro tubos é feito fluir água gelada, de modo que a parede externa do aparato permanece sempre a uma temperatura próxima à temperatura ambiente.

_ O cadinho que contém a amostra funciona simultaneamente como um microforno, sendo que nele está enrolado bifilarmente um fio, que por sua vez está acoplado a uma fonte de tensão. Ele é inserido dentro do arranjo de tubos de quartzo.

_ As bobinas são externas ao arranjo de tubos de quartzo; elas não são aquecidas com a amostra. Assim o número de voltas do enrolamento é grande e podemos utilizar uma quantidade menor de amostra, visto que agora as bobinas podem

ser construídas com materiais mais comuns (que no nosso caso são fios finos de cobre e o suporte para o enrolamento é feito de celeron).

_ As bobinas coletoras estão ligadas em oposição, de modo a cancelar a força eletromotriz gerada pela resposta à excitação da bobina primária, e essa associação está acoplada a um "lock-in" e a um microcomputador por uma placa G.P.I.B.

_ A resposta térmica do equipamento é bem rápida, podendo-se aquecer/resfriar a amostra a uma taxa de até 200 °C por minuto (observando sempre os problemas relacionados à histerese no aquecimento/resfriamento por causa da inércia térmica do sistema cadinho-amostra). Usualmente, para assegurar que não há histerese térmica, o equipamento é operado a uma taxa de ~ 50 °C/min.

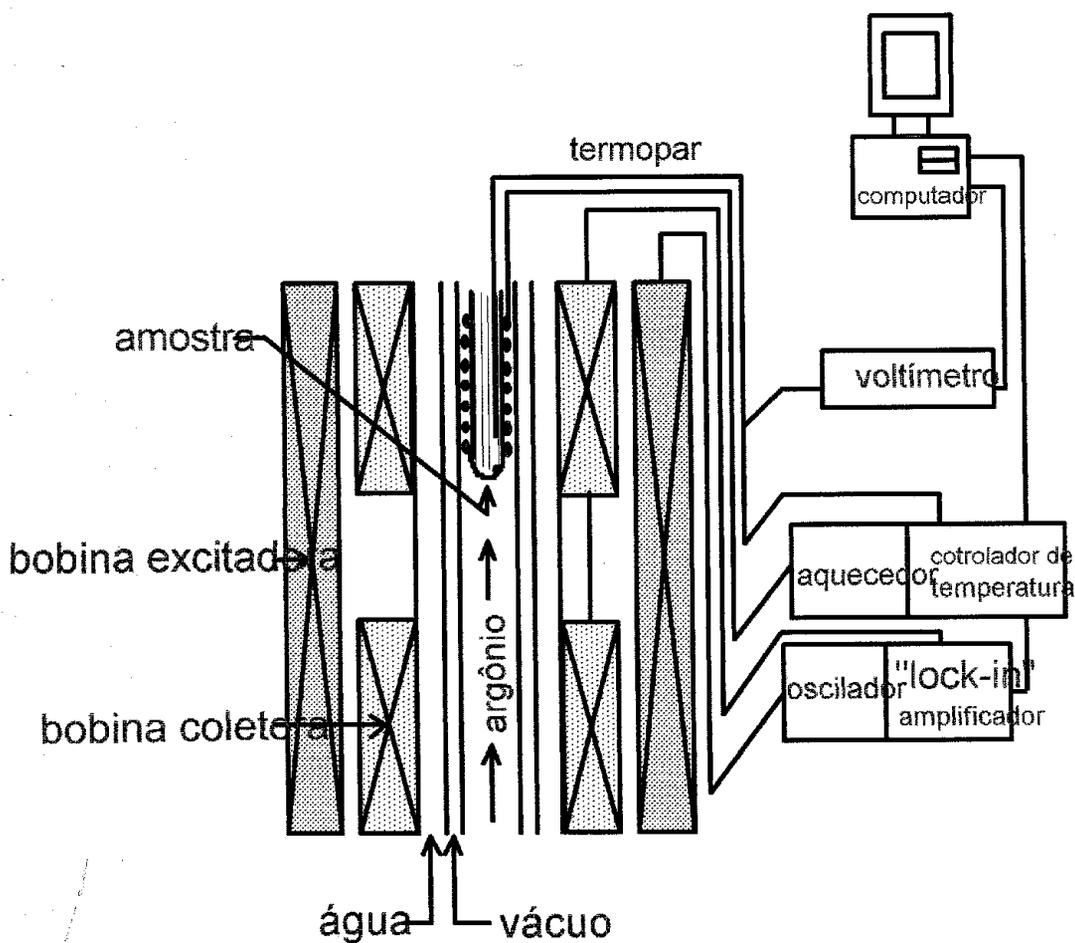


Figura 13-) - Esquema do aparelho de ATM

5.6. *Metalografia Óptica*

A metalografia óptica constitui-se numa técnica indispensável para o estudo de ligas e metais. Esta técnica consiste basicamente da análise das diversas microestruturas existentes nos materiais ou ligas estudadas. Esta análise é feita através da observação de uma superfície plana e polida da amostra por meio de um microscópio óptico. A análise das microestruturas das amostras nos proporciona informações à respeito das fases que estão presentes no sistema, a morfologia dessas fases, suas frações volumétricas, etc. A metalografia óptica aplica-se, como o próprio nome sugere, a materiais metálicos; todavia o seu uso pode ser estendido para qualquer tipo de material que suporte o devido tratamento metalográfico. A metalografia óptica constitui-se como um suporte técnico fundamental no estudo de diagramas de fases de metais e ligas.

Para efetuarmos a análise metalográfica das amostras devemos antes observar alguns passos a serem seguidos na preparação das mesmas, para então poderem ser analisadas. Devemos em primeiro lugar embutir um pedaço da amostra que desejamos analisar em algum material que nos permita o seu manuseio. Em nosso caso utilizamos uma resina acrílica transparente. Uma vez embutidas, as amostras são lixadas com lixas de granularidade de 220 a 2400, sendo que o lubrificante utilizado é a própria água. A seguir as amostras são polidas em panos metalográficos com pastas de diamante, cujas granulometrias vão de 7 μm a 1 μm ou 0,5 μm . Como lubrificante utilizamos um dispersante líquido apropriado (não oxidante).

Uma vez metalograficamente preparadas, as amostras são levadas a um banco metalográfico da marca Carl Zeiss Jena para que possamos obter as micrografias da microestrutura das amostras analisadas. Este banco óptico alcança aumentos de até 2000 vezes (com utilização de óleo de imersão) e ainda possui muitos outros recursos ópticos tais como: luz plano polarizada, iluminação com lâmpada de xenônio, campo escuro, câmara fotográfica automática, tela de projeção, acessórios para medida de microdureza, etc.

5.7. *Microanálise Eletrônica*

Na microscopia eletrônica de varredura um feixe eletrônico colimado varre uma área muito pequena da amostra, que pode até ser da ordem de alguns μm^2 . Tal feixe provoca uma série de efeitos físicos na amostra, tais como: catodoluminescência, corrente através da amostra (elétrons absorvidos), raios-X, elétrons transmitidos, elétrons retroespalhados, secundários, etc. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura da marca *Cameca*. O equipamento possui vários tipos de detectores acoplados para que cada efeito físico mencionado possa ser medido.

A imagem da amostra no microscópio eletrônico é obtida medindo-se a intensidade do sinal gerado por um desses detectores, à medida que o feixe de elétrons varre a amostra, numa relação de correspondência biunívoca entre o ponto da tela do monitor e o ponto da amostra no qual o feixe de elétrons está incidindo. A frequência de varredura irá depender da intensidade do sinal gerado. Evidentemente, imagens formadas de sinais distintos, isto é, de medidas de efeitos físicos distintos, conterão informações bem diferentes. Em amostras heterogêneas, devemos tomar os devidos cuidados para que a sonda eletrônica esteja em uma única região (região homogênea da amostra). Caso contrário, o sinal gerado corresponderá à média do efeito na área da amostra que está sendo medida. Este é o fato que limita a análise de regiões de amostras que possuam uma microestrutura eutética característica.

Como podemos perceber, a microanálise eletrônica é uma técnica de análise muito importante, pois em um mesmo aparelho temos reunidos vários dispositivos que nos permitem analisar vários efeitos físicos decorrentes da interação de sólidos com elétrons, e ainda é uma técnica de análise não destrutiva, o que é um fator muito importante.

Em nossas amostras fizemos, com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura, a determinação da composição das diversas fases obtidas nas mesmas. As análises foram feitas pela medida de raios-X discretos produzidos pelos átomos excitados da amostra, ou seja, esta medida é feita pela contagem dos fótons de alta energia produzidos. A análise consiste em se medir a intensidade das linhas características de cada elemento que compõe a amostra, no caso Fe, Pr e Nd. Sabemos

que cada elemento possui um espectro de raios-X discreto característico. Assim, podemos comparar a intensidade de raios-X emitidos pela amostra com os padrões de Fe e Pr ou Nd puros e determinar a quantidade relativa de cada elemento na área da amostra que está sendo varrida pelo feixe de elétrons. Tais análises são feitas a vácuo e a resolução espacial do feixe eletrônico é de $1 \mu\text{m}^2$ com uma profundidade da ordem de $1 \mu\text{m}$, para o caso das nossas amostras. Maiores detalhes a respeito do equipamento podem ser obtidos em^[7].

6. *Análise dos resultados experimentais do sistema Fe-Pr*

6.1. *Introdução*

Passaremos agora a discutir os diferentes resultados obtidos para o sistema Fe-Pr a partir de ligas ricas em terra rara. Apresentaremos primeiramente os resultados de análise metalográfica e microanálise eletrônica, seguidos dos resultados de análise térmica diferencial (ATD) e análise calorimétrica obtidos com o calorímetro do tipo Tian-Calvet. Em seguida apresentaremos resultados de análise termomagnética.

Durante a apresentação dos resultados estaremos discutindo as conclusões por nós obtidas no decorrer desse trabalho.

6.2. *Um nova proposta para o Diagrama de Fases do Sistema Binário Fe-Pr*

A solução proposta para o nosso problema, que no fundo é a construção do diagrama de fases do sistema na região rica em terra rara, é o resultado da montagem de uma verdadeiro “quebra-cabeças”, em que as “pistas” para a sua solução são apresentadas pelos resultados das diversas técnicas experimentais, e essas pistas nem sempre são óbvias ou mesmo diretas.

A razão disso é que em ambos os sistemas temos reações metaestáveis acontecendo, como o aparente eutético $L \rightleftharpoons Fe_{17}TR_2 + TR$, que será discutido abaixo. Uma das razões para a situação metaestável é o pequeno intervalo de temperatura em que ocorrem as reações que estamos propondo como estáveis no sistema. Isto faz com que, mesmo resfriando lentamente, como no caso do experimento de solidificação direcional, ou os do calorímetro, obtenhamos microestruturas metaestáveis.

O diagrama que está sendo proposto dá conta da maioria dos dados experimentais. É forçoso, todavia, reconhecer que alguns aspectos dos dados não são explicados por essa proposta. Por isso, é nossa convicção que novos experimentos são necessários para aclarar de vez as relações de fases na região do diagrama que é rico em terra rara.

A figura 14, mostrada abaixo, é um diagrama de fases esquemático, obtido da literatura e dos nossos dados experimentais, para o sistema Fe-Pr. O diagrama proposto mostra a formação peritética da fase $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$, descrita na forma $\text{L} + \text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$, ocorrendo a uma temperatura de 1101°C . Observamos também a formação peritética da fase Fe_2Pr , descrita na forma $\text{L} + \text{Fe}_{17}\text{Pr}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{Pr}$, ocorrendo a uma temperatura de 669°C . No sistema propomos também uma reação eutética descrita na forma $\text{L} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{Pr} + \text{Pr}$, ocorrendo a uma temperatura de 664°C , que é seguida de uma reação de decomposição eutectóide descrita na forma $\text{Fe}_2\text{Pr} \rightleftharpoons \text{Fe}_{17}\text{Pr}_2 + \text{Pr}$, ocorrendo a uma temperatura superior a 640°C .

A formação peritética da fase Fe_2Pr é confirmada através de dados de análise metalográfica, e sua estequiometria foi determinada através de medidas de microanálise eletrônica. Quanto à determinação da temperatura de reação eutectóide, por se tratar de uma reação no estado sólido, não fomos capazes de obter dados suficientes para detectá-la, todavia, acreditamos que essa reação realmente existe, pois, como sabemos da literatura, com tratamentos térmicos curtos à temperatura de 600°C , as únicas fases que permanecem no sistema são $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ e Pr puro. Abaixo estaremos apresentando e discutindo detalhadamente os resultados obtidos de cada técnica de análise utilizada para o estudo desse sistema, e que nos levaram à presente proposta. O objetivo da colocação da nossa solução nesse ponto é permitir acompanhar a análise de cada técnica experimental de modo mais compreensível.

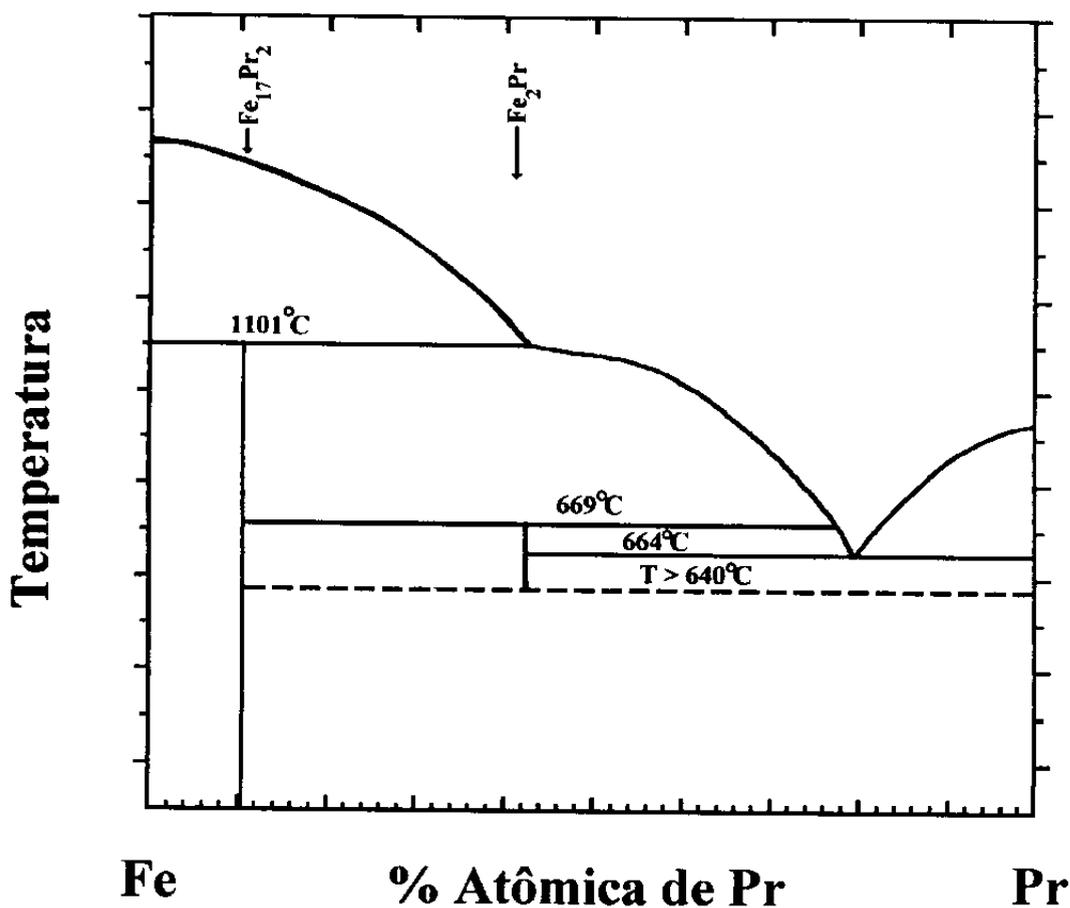


Figura 14-) Diagrama de fases esquemático para o sistema binário Fe-Pr

6.3. Análise Metalográfica e Microanálise Eletrônica

A análise metalográfica realizada no sistema Fe-Pr consistiu fundamentalmente da observação das microestruturas das amostras em um microscópio óptico, como descrito no item 5.6 do capítulo 05.

Nas ligas como fundidas em forno a arco foi observada uma microestrutura composta por uma matriz eutética muito fina. Esta matriz é formada pelas fases $Fe_{17}Pr_2$ e Pr. Nesse sistema ocorre a precipitação primária da fase $Fe_{17}TR_2$ (TR= Pr) nas ligas hipoeutéticas e da fase TR nas ligas hipereutéticas. Nessas amostras verifica-se também uma formação eutética muito fina (na forma de alvéolos), sendo que esta formação contém as fases magnéticas metaestáveis que desaparecem quando fazemos um tratamento térmico nas amostras à temperatura de $600^{\circ}C$ ^[6]. A figura 15 mostra

uma micrografia obtida para a amostra $Fe_{21}Pr_{79}$, como fundida em forno a arco, que corresponde ao valor nominal da composição eutética no sistema. Nessa figura vemos que a microestrutura é composta por uma matriz eutética muito fina, com duas morfologias, uma com formações alveolariformes (1), que possivelmente contém a fase metaestável, e outra com formação globular (2). Observamos também a precipitação da fase $Fe_{17}Pr_2$ na forma de grãos facetados esbranquiçados (3).

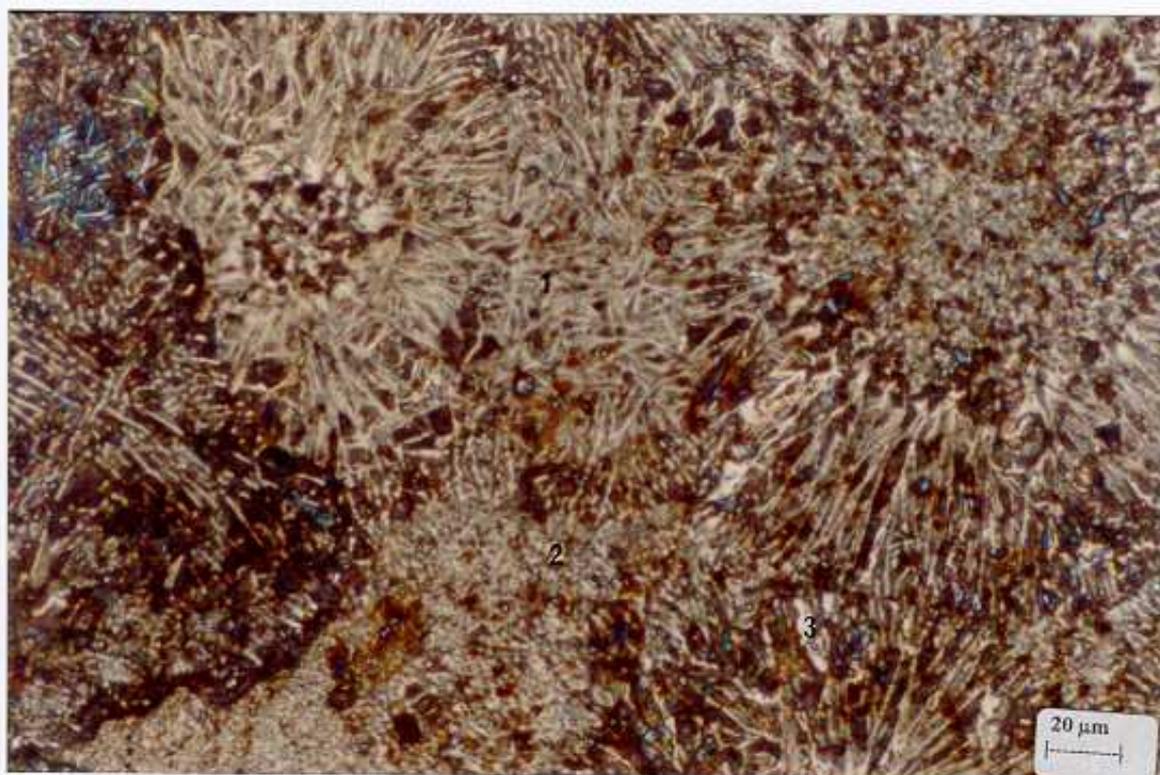


Figura 15-) Micrografia da amostra $Fe_{21}Pr_{79}$ obtida por fusão a arco (Aumento de 500 vezes). Observamos a formação alveolariforme (1), a formação globular (2) e a precipitação da fase $Fe_{17}Pr_2$ (3).

A análise metalográfica das amostras obtidas com a técnica de solidificação direcional revela uma microestrutura muito diferente da microestrutura das amostras como fundidas. Podemos notar que, com a utilização dessa técnica de solidificação direcional, obtivemos amostras cujas microestruturas encontram-se muito bem definidas, isto é, ocorre uma segregação das fases formadas durante o resfriamento do material de carga. Esse resfriamento é muito lento e possibilita um ambiente propício ao aparecimento das fases estáveis do sistema em seqüência espacial, segundo o diagrama de fases. As fases metaestáveis que usualmente se formam em processos de solidificação rápida não aparecem nas amostras solidificadas por essa técnica.

As figuras 16 e 17 mostram as micrografias obtidas para a amostra $Fe_{15}Pr_{85}$ solidificada direcionalmente a uma velocidade de 1 mm/h. A figura 16 mostra a parte inferior e a figura 17 mostra a parte superior da amostra. Podemos ver claramente que, com a utilização dessa técnica, obtivemos uma microestrutura segregada, isto é, houve uma separação espacial de fases, sendo que essa segregação está de acordo com o diagrama proposto na figura 14 da seção 6.2. Em primeiro lugar, temos precipitação da fase Pr, seguido da precipitação do eutético Pr + Fe_2Pr .

Fazemos notar que mesmo nessa baixa velocidade de resfriamento, temos a fase $Fe_{17}Pr_2$ precipitando-se inicialmente, com a posterior formação peritética da fase Fe_2Pr (ver figura 18 a seguir). Essa precipitação inicial de fase $Fe_{17}Pr_2$ é metaestável e só pode ser explicada admitindo-se a dificuldade de nucleação da fase Fe_2Pr .



Figura 16-) Micrografia da amostra $Fe_{15}Pr_{85}$ obtida com a técnica de solidificação direcional a uma velocidade de 1 mm/h (Aumento de 32 vezes). Parte inferior da amostra

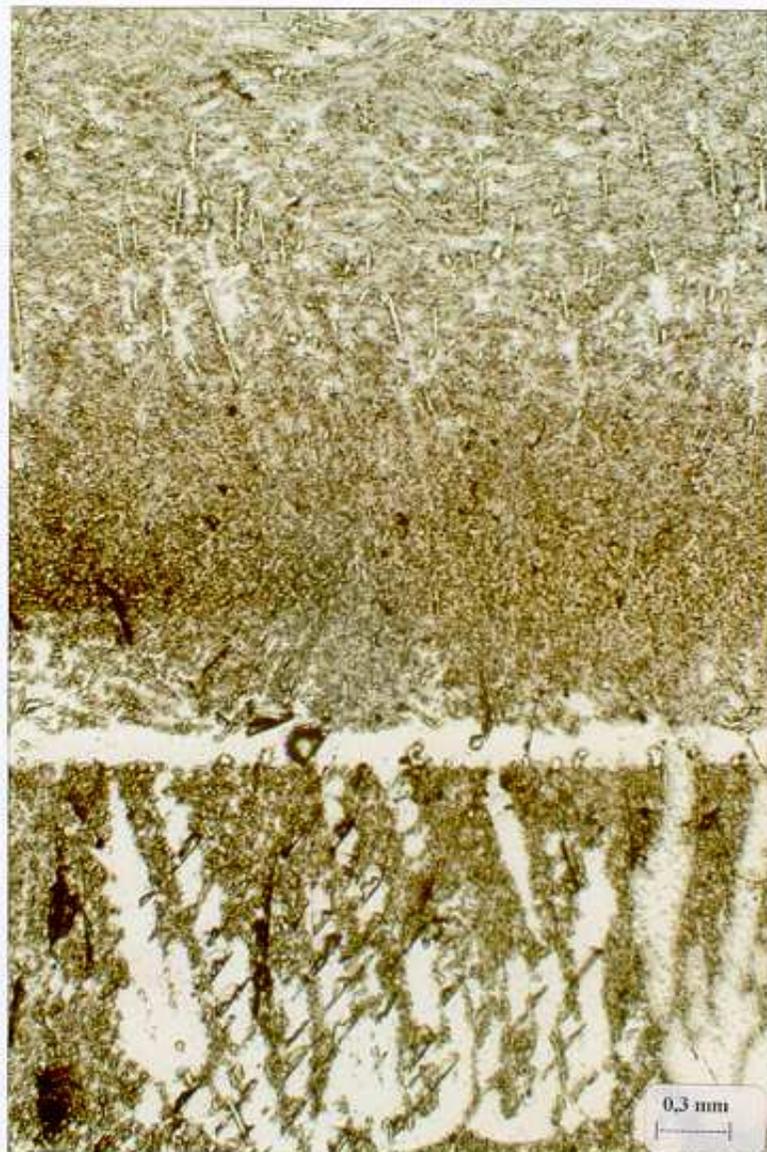


Figura 17-) Micrografia da amostra $Fe_{15}Pr_{85}$ obtida com a técnica de solidificação direcional a uma velocidade de 1 mm/h (Aumento de 32 vezes). Parte superior da amostra

Observamos que a formação eutética fina, observada nas amostras como fundidas, desaparece completamente, e observamos a formação de grãos relativamente grandes das fases $Fe_{17}Pr_2$, Fe_2Pr e Pr. Ressaltamos que nessas amostras identificamos as fases Fe_2Pr com a utilização de luz polarizada.

A figura 18 mostra uma micrografia da amostra $Fe_{15}Pr_{85}$ obtida com a técnica de solidificação direcional a uma velocidade de 1 mm/h. Notamos a formação peritética da fase Fe_2Pr (1), a formação primária da fase Pr (3) e a formação da fase $Fe_{17}Pr_2$ (2). A composição da fase Fe_2Pr foi determinada através da microanálise eletrônica, sendo que obtivemos como resultado $Fe_{67,40}Pr_{32,60}$ (% at), desvio de $\pm 1,0\%$. Esse resultado de microanálise é a média de três medidas realizadas em pontos distintos da amostra.

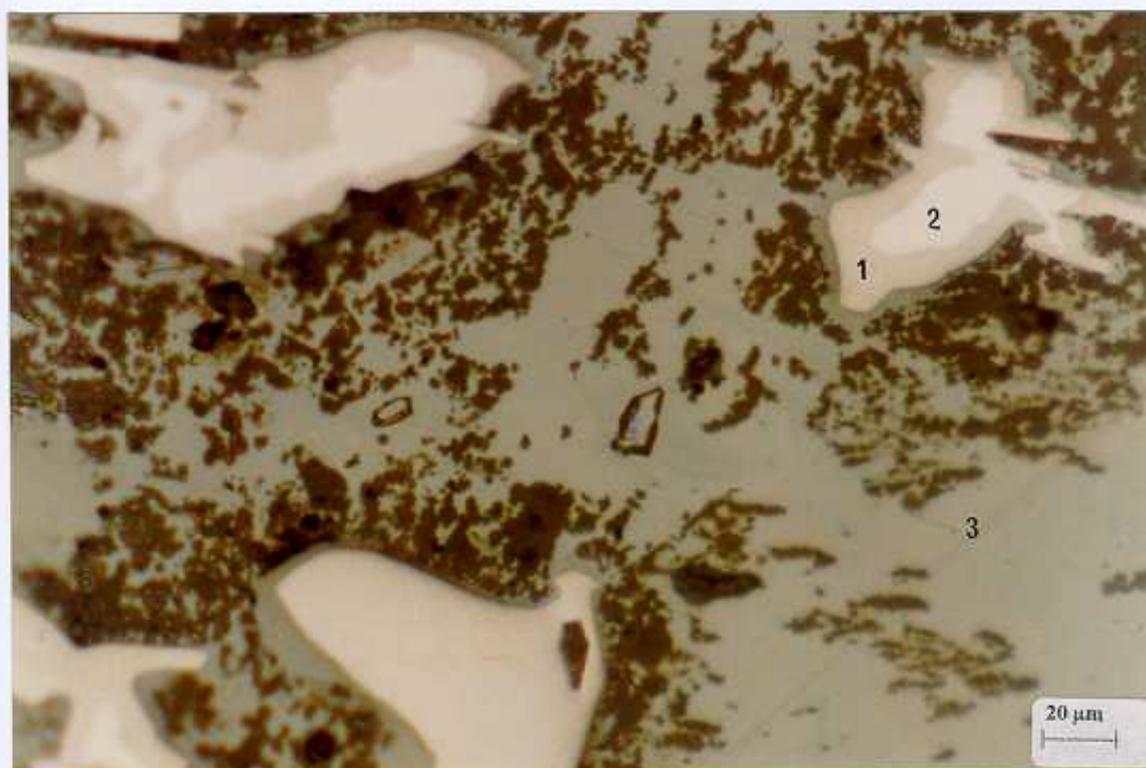


Figura 18-) Micrografia da amostra Fe₁₅Pr₈₅ obtida com a técnica de solidificação direcional a 1 mm/h (Aumento de 500 vezes). Parte superior da amostra. (1) formação peritética da fase Fe₂Pr, (2) fase Fe₁₇Pr₂, (3) precipitação primária da fase Pr

A figura 19 mostra uma micrografia obtida da amostra Fe₁₅Pr₈₅, solidificada direcionalmente a 20 mm/h. Nessa micrografia podemos observar uma microestrutura com características morfológicas semelhantes a uma fase proveniente de uma decomposição tipicamente eutectóide (E), como a citada para a fase Fe₃Pr₁₃^[1]. Todavia, das medidas de microanálise eletrônica, verificamos que esse precipitado é composto por algum tipo de óxido, que não foi determinado em nossos estudos. Nessa micrografia observamos também a formação peritética da fase Fe₂Pr (1), a formação da fase Fe₁₇Pr₂ (2) e a precipitação primária da fase Pr (3).



Figura 19-) Micrografia da amostra Fe₁₅Pr₈₅ solidificada direcionalmente a 20 mm/h (Aumento de 400 vezes). (E) Fase amarela de composição desconhecida, (1) formação peritética da fase Fe₂Pr, (2) formação da fase Fe₁₇Pr, (3) precipitação primária da fase Pr

A figura 20 mostra uma micrografia da amostra Fe₁₅Pr₈₅ obtida de uma amostra analisada com o calorímetro Tian Calvet a uma taxa de aquecimento/resfriamento de 0,05 °C/min. Nessa micrografia também podemos notar a presença da fase Fe₂Pr (1), a formação primária da fase Pr (2) e a formação da fase Fe₁₇Pr₂ (3).

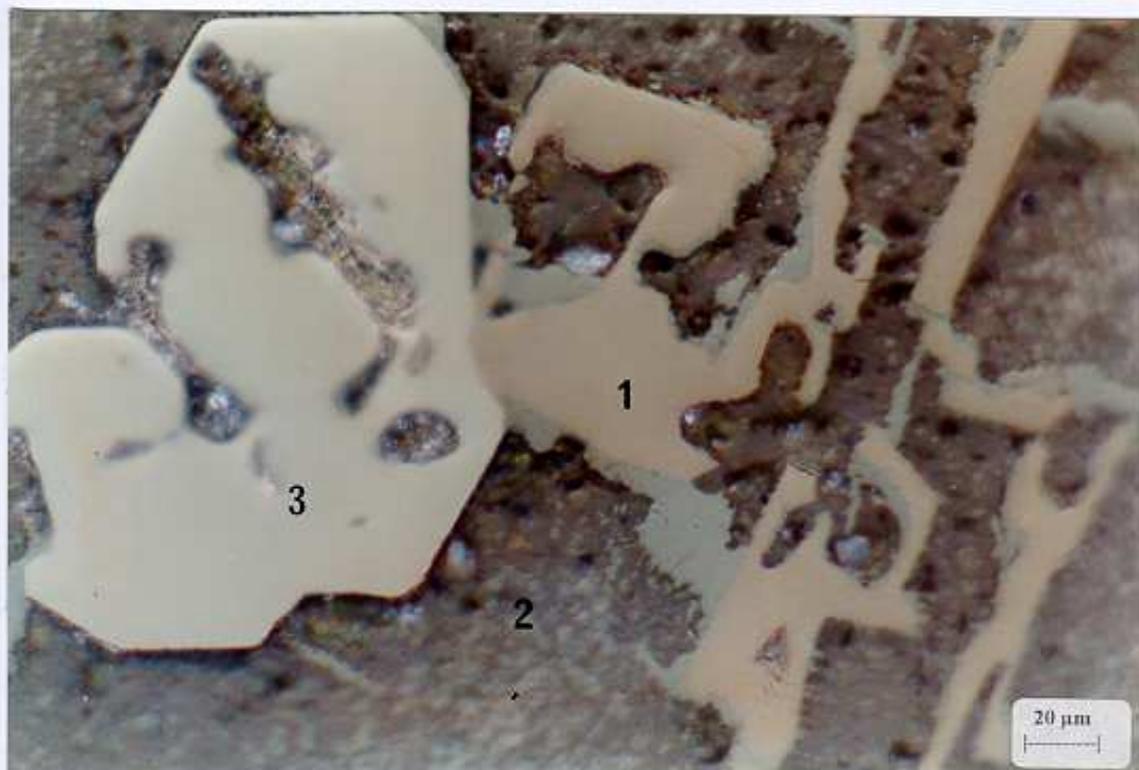


Figura 20-) Micrografia da amostra $Fe_{15}Pr_{85}$ obtida com o Calorímetro Tian Calvet a uma taxa de aquecimento/resfriamento de $0,05^{\circ}C/min$ (Aumento de 500 vezes). (1) formação da fase Fe_2Pr , (2) precipitação primária da fase Pr , (3) formação da fase $Fe_{17}Pr_2$

Observamos nas amostras estudadas a formação de uma fase amarelo-esverdeada, na forma de uma matriz muito fina, ao que parece proveniente de uma reação de decomposição eutectóide. A figura 21 apresenta uma micrografia contendo a microestrutura que corresponde à fase citada para o sistema Fe-Pr (A). Devido às pequenas dimensões dessas estruturas não fomos capazes de determinar suas composições através de microanálise eletrônica. Todavia os resultados de microsonda indicam que essas fases são compostos por algum tipo de óxido de terra rara, os quais ainda não identificamos.

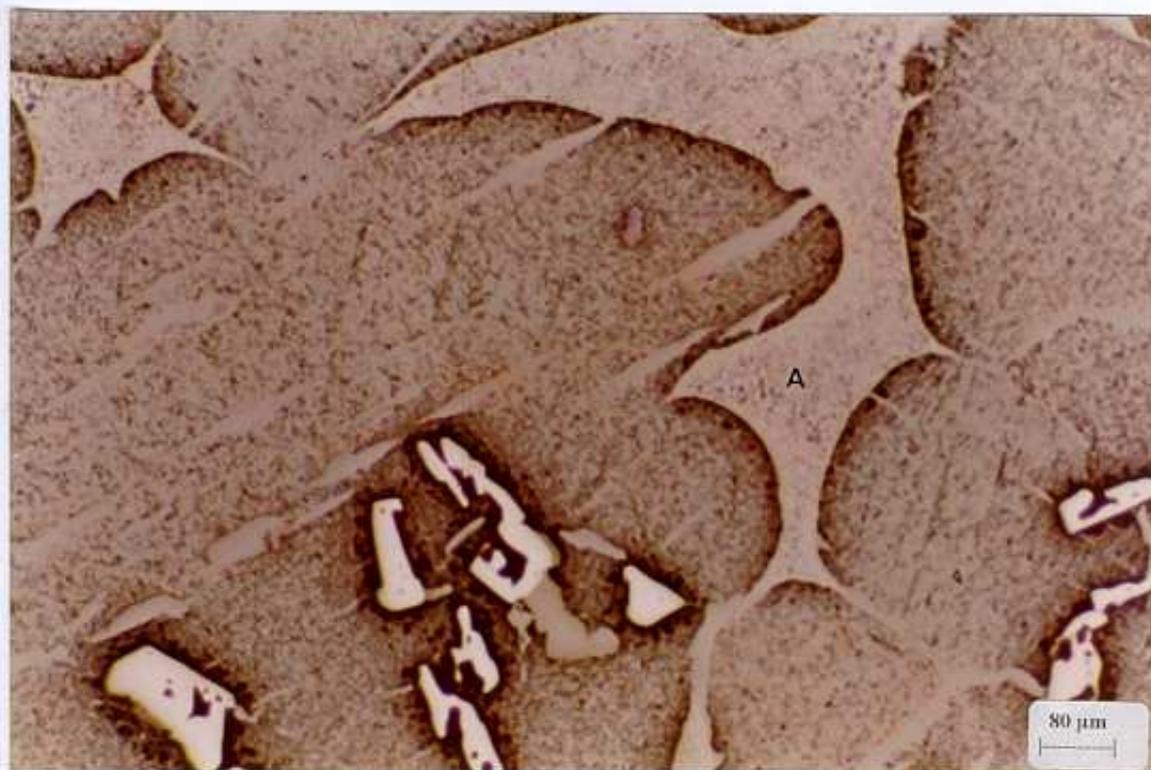


Figura 21-) Micrografia da amostra $Fe_{15}Pr_{85}$ obtida com o calorímetro Tian-Calvet a uma taxa de aquecimento/resfriamento de $0,05\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Aumento de 125 vezes). (A) Fase amarelo-esverdeada de composição desconhecida.

6.3.1. Conclusões

As análises metalográficas das ligas do sistema Fe-Pr como fundidas em forno a arco mostraram microestruturas em tudo similares às já descritas na literatura^[1, 6, 20, 21, 24]. A microestrutura dessas ligas é formada por uma matriz eutética muito fina, composta pela fase $Fe_{17}Pr_2$. Nessas ligas também observa-se a formação de uma estrutura eutética muito fina, de contorno alveolariforme, e nessa formação, acredita-se estarem presentes as fases metaestáveis do sistema.

As análises metalográficas das amostras submetidas à técnica de solidificação direcional mostram uma microestrutura totalmente diferente daquelas das amostras obtidas por fusão a arco. Nessas amostras podemos observar uma segregação de fases. Como as taxas de resfriamento, que variam de $0,03\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a $1,6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, não são muito altas, ocorre a estabilização de fases que, com a fusão a arco, não poderiam se estabilizar devido à sua taxa de resfriamento relativamente alta.

Observamos que nas amostras solidificadas direcionalmente ocorreu a formação peritética da fase Fe_2Pr , que está de acordo com o diagrama de fases proposto na figura 14.

6.4. *Análise Térmica Diferencial do Sistema Fe-Pr*

As amostras do sistema Fe-Pr, todas inicialmente obtidas por fusão a arco, foram analisadas com o auxílio de um equipamento de ATD/ATG da marca SETARAM modelo TAG24, a uma taxa de aquecimento/resfriamento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Nessas análises também utilizamos atmosfera inerte (argônio) e procedemos de maneira semelhante à fusão a arco no que se refere à limpeza do sistema por lavagem de argônio. A câmara de amostra do equipamento foi evacuada com a utilização de uma bomba de vácuo da marca Alcatel, que já vem acoplada ao equipamento, até atingir a pressão de 10^{-2} mbar, sendo feitas então pelo menos três lavagens com argônio. Esse procedimento de lavagem, que consiste em introduzir argônio na câmara de amostra do equipamento até a pressão de 40 mbar e depois evacuá-la novamente, é efetuado para que possamos garantir uma melhor qualidade no que se refere à limpeza da câmara de amostra. Finalmente introduzimos argônio na câmara até a pressão de 950 mbar e efetuamos a medida de ATD em atmosfera inerte.

Os cadinhos utilizados para essas análises foram de alumina. As amostras, devido à sua alta reatividade, foram embrulhadas em finas folhas de tântalo de massa média de 0,060 g. Sabemos que na faixa de temperatura estudada a alumina é inerte frente às reações térmicas do sistema (a reação eutética), todavia há uma necessidade de se preservar o cadinho pois o mesmo não é obtido em nosso laboratório. As massas das amostras analisadas do sistema Fe-Pr, bem como os eventos térmicos ocorridos nas mesmas, são mostrados na tabela V.

Tabela V-) Eventos térmicos observados nas amostras do sistema Fe-Pr através de ATD.

Composição Nominal em % at. de Pr	Massa das amostras (em mg)	Temperaturas dos Eventos Observados	
Fe₂₁Pr₇₉	186	662 ⁰ C	666 ⁰ C
Fe₁₅Pr₈₅	283	659 ⁰ C	702 C*
Fe₂₅Pr₇₅	168	660 ⁰ C	669 ⁰ C
Fe₃₀Pr₇₀	192	662 ⁰ C	668 C

* temperatura de “liquidus” na composição hipereutética correspondente

As composições das ligas estudadas foram tomadas ao redor da composição eutética. Em todas as amostras nós observamos um sinal térmico que, após análise metalográfica, atribuímos a uma reação eutética $L \rightleftharpoons Fe_2Pr + Pr$ ocorrendo à temperatura média de $662^{\circ}C$. Nesse caso, mesmo utilizando uma taxa de aquecimento/resfriamento alta, fomos capazes de observar em nosso equipamento o duplo evento térmico reportado na literatura^[6], todavia esses eventos apareceram sempre como um sinal muito tênue nas curvas de ATD obtidas. Essa reação tênue se deu à temperatura média de $668^{\circ}C$. Na amostra de composição hipereutética $Fe_{15}Pr_{85}$ detectamos a temperatura de “liquidus”, sendo que o valor observado para essa temperatura foi de $702^{\circ}C$.

A figura 22 mostra alguns gráficos típicos de análise térmica diferencial obtidos para as amostras do sistema Fe-Pr. Na curva obtida para a amostra $Fe_{21}Pr_{79}$, (figura 22.b), que é a composição eutética nominal para esse sistema, podemos observar que a temperatura de reação eutética medida foi de $662^{\circ}C$. Observamos também que o sinal térmico duplo que é reportado na literatura aparece nesse gráfico, levantando a hipótese de que o ponto eutético desse sistema esteja um pouco deslocado em relação a essa composição. Podemos observar que o segundo evento térmico é observado de uma maneira muito tênue nessas análises, devido ao fato de que, provavelmente, a quantidade de fase transformada nessa transição é pequena.

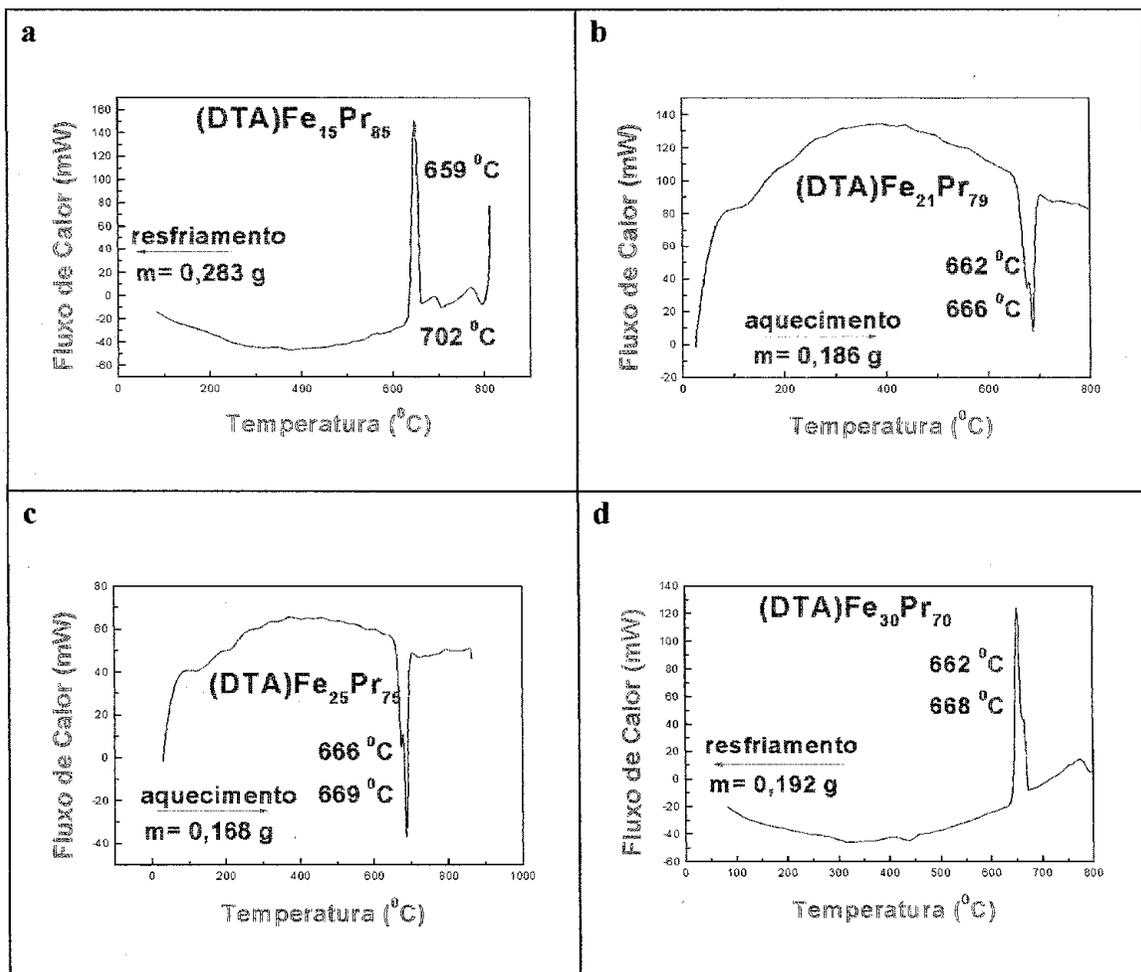


Figura 22-) Curvas de ATD das amostras do sistema Fe-Pr obtidas a uma taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min. (a) Curva de resfriamento da amostra Fe₁₅Pr₈₅, (b) curva de aquecimento da amostra Fe₂₁Pr₇₉, (c) curva de aquecimento da amostra Fe₂₅Pr₇₅, (d) curva de aquecimento da amostra Fe₃₀Pr₇₀.

6.4.1. Conclusões

Com a análise térmica diferencial do sistema Fe-Pr fomos capazes de determinar a temperatura de reação eutética, tendo obtido como resultado a temperatura de 662°C. O outro sinal térmico que é descrito na literatura também foi detectado, cujo valor foi de 668°C. Os dois sinais térmicos obtidos com essas análises estão relacionados às reações $L \rightleftharpoons Fe_2Pr + Pr$ e $L + Fe_{17}Pr_2 \rightleftharpoons Fe_2Pr$, respectivamente, pois ambas as fases são observadas na microestrutura. Essa interpretação é consistente com os resultados de análise metalográfica e de microanálise eletrônica, pois, nessas análises, observamos a presença da fase Fe₂Pr em várias amostras, que foram obtidas das diferentes técnicas utilizadas nesse trabalho.

Esses resultados também estão de acordo com a diagrama de fases proposto para esse sistema.

6.5. Análise calorimétrica do sistema Fe-Pr em torno da região eutética:

As análises calorimétricas foram feitas com um calorímetro tipo Tian-Calvet da marca Setaram modelo HT1000D. Estas análises também foram efetuadas em atmosfera inerte (argônio). Para isso utilizamos o mesmo expediente já descrito nos itens que tratam de obtenção de amostras por fusão a arco e análise térmica diferencial.

Em todas as análises utilizamos os mesmos cadinhos de CaF_2 utilizados na solidificação direcional, visto que, nas temperaturas de trabalho (600°C a 800°C), esse material é inerte frente às reações contidas no sistema, e podemos produzir o cadinho em nosso próprio laboratório.

Na figura 23 apresentamos dois gráficos de análise calorimétrica, contendo as curvas de aquecimento e resfriamento da amostra $\text{Fe}_{21}\text{Pr}_{79}$, que corresponde à composição eutética para esse sistema. A análise foi feita a uma taxa de aquecimento/resfriamento de $0,05^\circ\text{C}/\text{min}$ e com amostra de massa $m = 1,639$ g. Na curva de resfriamento (**23.B**) da amostra, notamos dois picos intensos ocorrendo nas temperaturas de 664°C e 669°C . De acordo com o diagrama proposto, esses picos devem corresponder à reação de formação peritética da fase Fe_2Pr a 669°C e à reação eutética $\text{L} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{Pr} + \text{Pr}$ ocorrendo a 664°C . A curva de aquecimento (**23.A**) mostra somente um pico ocorrendo a uma temperatura de 669°C . Esse sinal deve ser a justaposição dos dois sinais térmicos observados no resfriamento. A tabela VI mostra os valores de temperatura dessas transições obtidos para as diversas corridas efetuadas com essa amostra.

Essas temperaturas foram obtidas através do método de determinação “onset”. Podemos notar que entre uma reação e outra há uma diferença de apenas 5°C , o que indica o motivo de não termos podido detectá-las com clareza utilizando uma taxa de aquecimento/resfriamento típica na análise térmica diferencial. Na análise térmica diferencial há uma superposição desses picos, ou um registro muito fraco do segundo pico, o que muitas vezes resulta em um único evento térmico à temperatura média de

662^oC, o que na verdade está muito próximo à correspondente temperatura de reação eutética obtida pela análise calorimétrica, isto é, 664^oC.

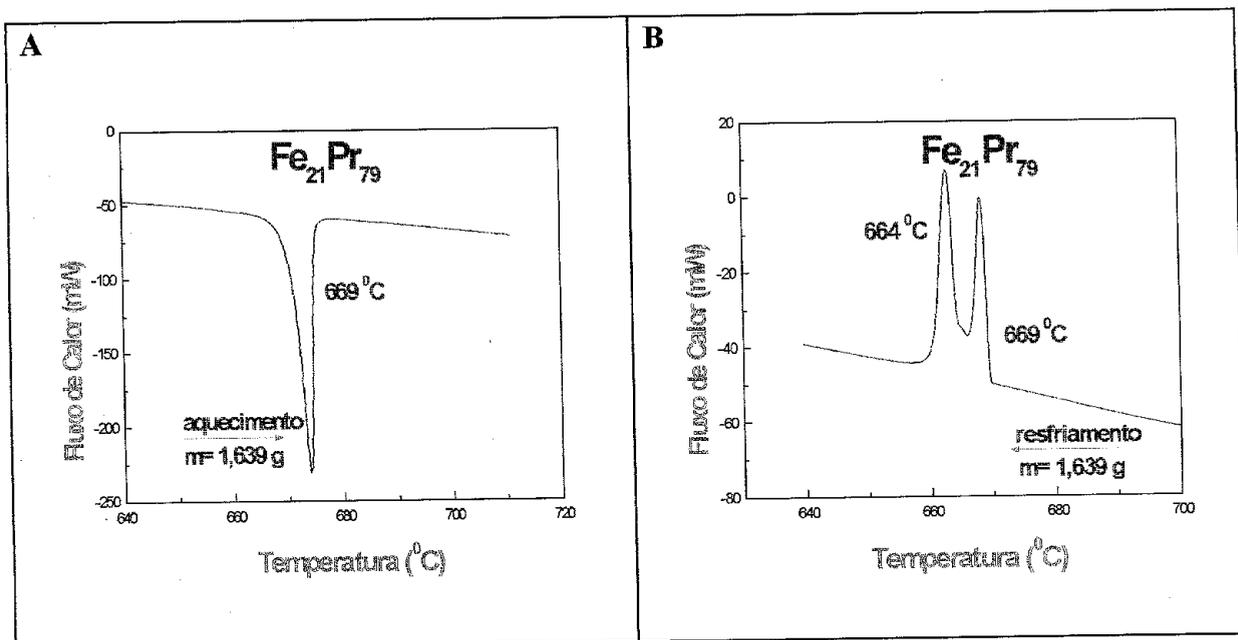


Figura 23-) Amostra Fe₂₁Pr₇₉ obtida por fusão a arco e submetida a análise calorimétrica a uma taxa de 0,05^oC/min

Tabela VI-) Tabela relacionando as medidas calorimétricas na amostra Fe₂₁Pr₇₉ como fundida em forno a arco

Amostra: Fe ₂₁ Pr ₇₉		m = 1,639 g Amostra como fundida em forno a arco		
Relação das ciclagens na amostra	Temp. 01 (°C)	Temp. 02 (°C)	Taxa de resfriamento/ aquecimento	
Corrida 01 (Aquec)	***	669	0,02 °C/min	
Corrida 02 (Resf)	664	669	0,05 °C/min	
Corrida 03 (Aquec)	***	669	0,05 °C/min	
Corrida 04 (Aquec)	***	671	0,05 °C/min	
Corrida 04 (Resf)	665	670	0,05 °C/min	
Corrida 05 (Aquec)	***	672	0,05 °C/min	
Corrida 05 (Resf)	665	671	0,05 °C/min	
Corrida 06 (Aquec)	***	670	0,05 °C/min	
Corrida 06 (Resf)	664	669	0,05 °C/min	
Corrida 07 (Aquec)	***	670	0,05 °C/min	
Corrida 07 (Resf)	663	668	0,05 °C/min	
Temp. Média	664	669		

Na figura 24 apresentamos dois gráficos de análise calorimétrica contendo as curvas de aquecimento e resfriamento da amostra Fe₁₅Pr₈₅. A análise foi feita a uma

taxa de aquecimento/resfriamento de $0,05\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e com amostra de massa $m = 2,005\text{ g}$. Na curva de resfriamento (24.B) da amostra observamos apenas um pico, que, de acordo com o diagrama proposto, deve caracterizar a reação eutética $L \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{Pr} + \text{Pr}$, a uma temperatura de 666°C . Detectamos também um sinal térmico muito menos intenso, que está relacionado à temperatura de “liquidus” na composição $\text{Fe}_{15}\text{Pr}_{85}$. Esse sinal foi obtido a uma temperatura de 702°C . A curva de aquecimento (24.A) mostra somente um pico, que certamente caracteriza a reação eutética $L \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{Pr} + \text{Pr}$, a uma temperatura de 666°C . O fato da curva de aquecimento não registrar o sinal relacionado à temperatura de “liquidus” não é surpreendente, pois esse sinal é muito mais tênue do que o sinal relacionado à reação eutética e, como sabemos, em análise térmica as curvas de aquecimento são geralmente menos sensíveis do que as curvas de resfriamento. A tabela VII mostra os valores de temperatura dessas transições obtidos para as diversas corridas efetuadas com essa amostra.

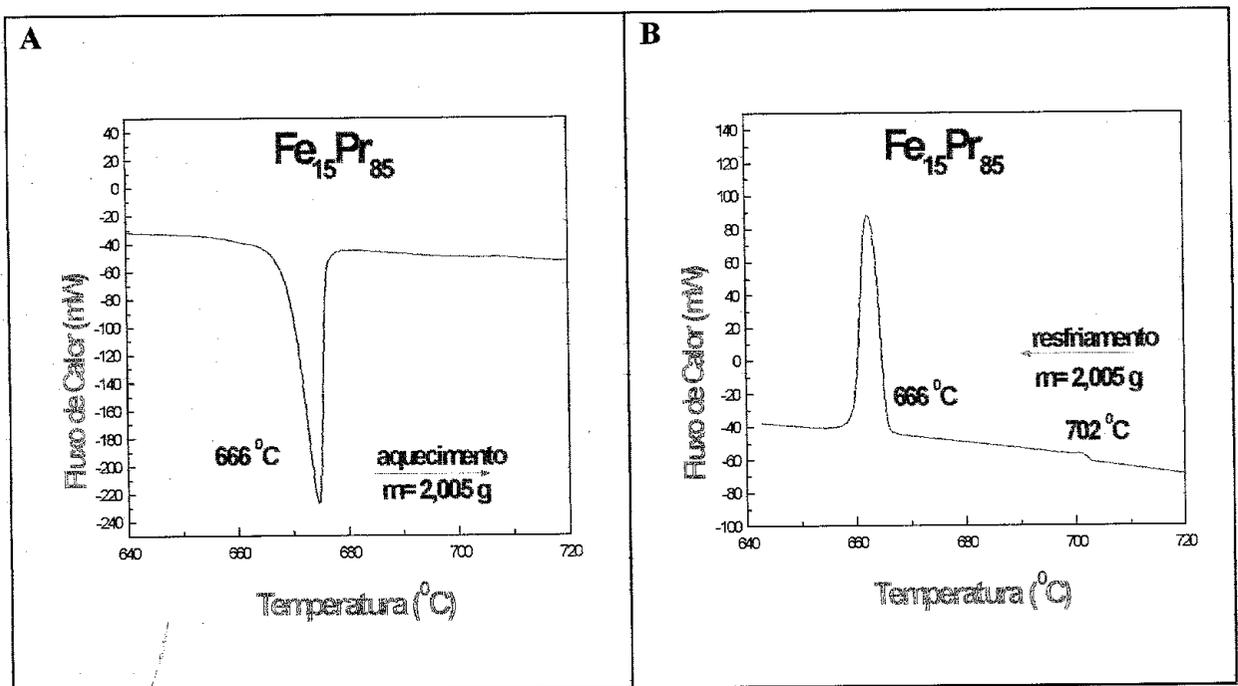


Figura 24-) Amostra $\text{Fe}_{15}\text{Pr}_{85}$ obtida por fusão a arco e submetida a análise calorimétrica a uma taxa de $0,05\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Tabela VII-) Tabela relacionando as medidas calorimétricas na amostra Fe₁₅Pr₈₅ como fundida em forno a arco

Amostra: Fe ₁₅ Pr ₈₅	m = 2,005 g Amostra como fundida em forno a arco		
Relação das ciclagens na amostra	Temp. 01 (°C)	Temp. 02 (°C)	Taxa de resfriamento/ aquecimento
Corrida 01 (Aquec)	666	***	0,02 °C/min
Corrida 02 (Resf)	666	702	0,05 °C/min
Corrida 03 (Aquec)	669		0,05 °C/min
Corrida 04 (Aquec)	669		0,05 °C/min
Corrida 05 (Resf)	664		0,05 °C/min
Corrida 06 (Aquec)	668		0,05 °C/min
Temp. Média	665	702	

Na figura 25 apresentamos dois gráficos de análise calorimétrica contendo as curvas de aquecimento e resfriamento da amostra Fe₃₀Pr₇₀. A análise foi feita a uma taxa de aquecimento/resfriamento de 0,05 °C/min e com amostra de massa m = 1,667 g. Na curva de resfriamento (25.B) notamos a presença de duas reações a 663°C e 668°C. A primeira reação está relacionada à reação eutética $L \rightleftharpoons Fe_2Pr + Pr$, a uma temperatura de 663°C. A segunda reação está relacionada à reação de formação peritética da fase Fe₂Pr, descrita na forma $L + Fe_{17}Pr_2 \rightleftharpoons Fe_2Pr$. Esse tipo de formação está explicitado na figura 20 da seção 6.3. Na curva de aquecimento (25.A) notamos somente a presença de uma reação ocorrendo à temperatura de 669°C. Novamente interpretamos este pico como sendo a superposição dos dois picos medidos na curva de resfriamento da amostra. A tabela VIII mostra os valores de temperatura dessas transições obtidos para as diversas corridas efetuadas com essa amostra.

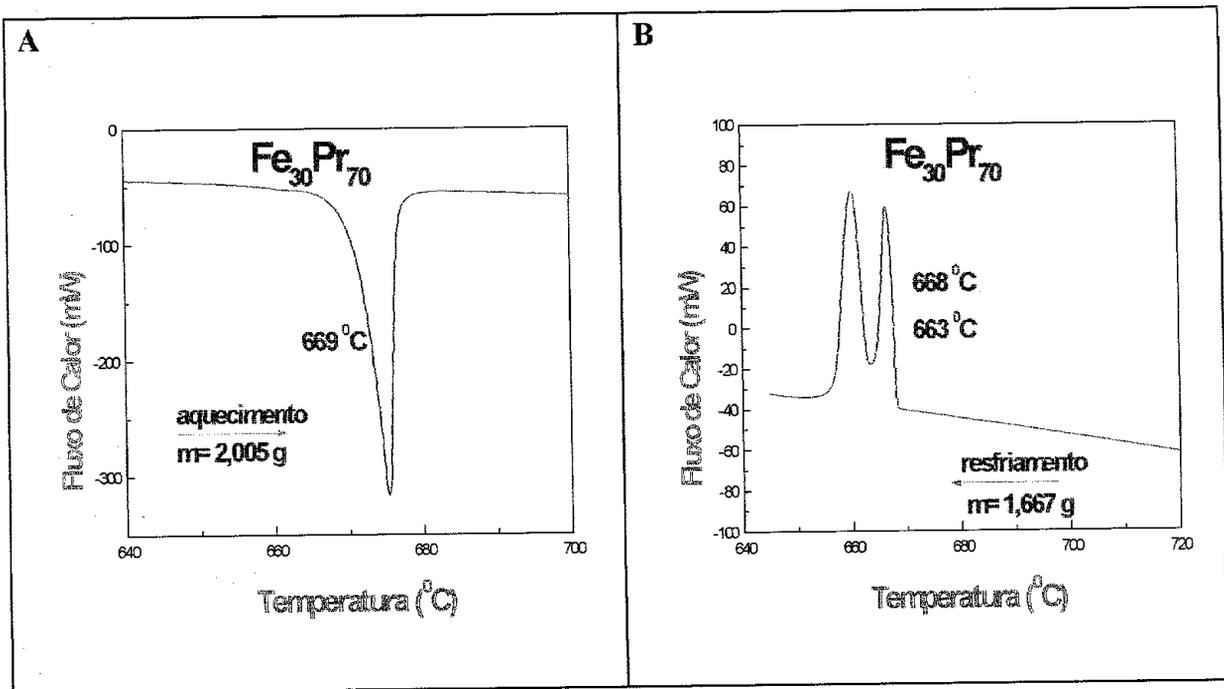


Figura 25-) Amostra $Fe_{30}Pr_{70}$ obtida por fusão a arco e submetida a análise calorimétrica a uma taxa de $0,05\text{ }^{\circ}C/min$

Tabela VIII-) Tabela relacionando as medidas calorimétricas na amostra $Fe_{15}Pr_{85}$ como fundida em forno a arco

Amostra: $Fe_{30}Pr_{70}$		$m = 1,667\text{ g}$ Amostra como fundida em forno a arco		
Relação das ciclagens na amostra	Temp. 01 ($^{\circ}C$)	Temp. 02 ($^{\circ}C$)	Taxa de resfriamento/ aquecimento	
Corrida 01 (Aquec)	***	669	$0,02\text{ }^{\circ}C/min$	
Corrida 02 (Resf)	663	668	$0,05\text{ }^{\circ}C/min$	
Corrida 03 (Aquec)	***	668	$0,05\text{ }^{\circ}C/min$	
Corrida 04 (Resf)	666	671	$0,05\text{ }^{\circ}C/min$	
Corrida 05 (Aquec)	***	671	$0,05\text{ }^{\circ}C/min$	
Corrida 06 (Resf)	665	670	$0,05\text{ }^{\circ}C/min$	
Temp. Média	664	669		

6.5.1. Conclusões

Das análises calorimétricas do sistema Fe-Pr concluímos que o eutético está um pouco deslocado em relação à composição $Fe_{21}Pr_{79}$. A análise da amostra nessa

composição, que seria a composição eutética nominal, apresentou, na curva de resfriamento, dois picos separados por 5^oC. Relacionamos o primeiro pico à reação eutética do sistema, descrita na forma $L \rightleftharpoons Fe_2Pr + Pr$, ocorrendo à temperatura de 664^oC; e o segundo pico à reação de formação peritética da fase Fe₂Pr, descrita na forma $L + Fe_{17}Pr_2 \rightleftharpoons Fe_2Pr$, ocorrendo à temperatura de 669^oC.

Na análise da amostra hipereutética, de composição Fe₁₅Pr₈₅, detectamos a temperatura do eutético a 666^oC e a de “liquidus”, que foi de 702^oC. Na análise da amostra hipoeutética, de composição Fe₃₀Pr₇₀, obtivemos em todas as corridas o duplo sinal térmico proveniente das duas reações já citadas, nas mesmas temperaturas.

Como podemos perceber, os dados de análise calorimétrica estão de acordo com o diagrama de fases proposto para o sistema. Observamos também que os dados de análise calorimétrica estão de acordo com os dados de análise metalográfica obtidos das amostras provenientes do calorímetro.

6.6. *Análise Termomagnética do sistema Fe-Pr*

As análises termomagnéticas das amostras de Fe-Pr foram feitas pela medida de susceptibilidade AC em função da temperatura. O método e o equipamento utilizados foram descritos no item 4.5. O intervalo de temperatura de análise para essas amostras foi de -30^oC até 600^oC. Este limite superior de temperatura está associado ao fato que a(s) reação(ões) eutética(s) neste sistema ocorrem logo acima de 650^oC.

Os resultados da identificação das fases presentes nas amostras estudadas estão coletados nas tabelas IX e X. Tomamos como procedimento atribuir a cada transição uma fase denominada com uma letra grega. A literatura apenas reconhece a existência da fase Fe₁₇Pr₂, com T_c ~10^oC^[6,11]. Hoyos^[11], em nosso laboratório, identificou as fases Fe₂Pr e Fe₃Pr₁₃, que, se for ordenada, deve possuir T_c abaixo da temperatura ambiente.

A figura 26 apresenta o gráfico obtido para a amostra Fe₃₀Pr₇₀ como fundida em forno a arco. No caso esta amostra não alcançou o equilíbrio termodinâmico e por isso aparecem várias transições de fase correspondentes a fases ordenadas formadas durante o resfriamento relativamente rápido da liga. As temperaturas e as fases correspondentes às transições apresentadas são dadas pela tabela IX.

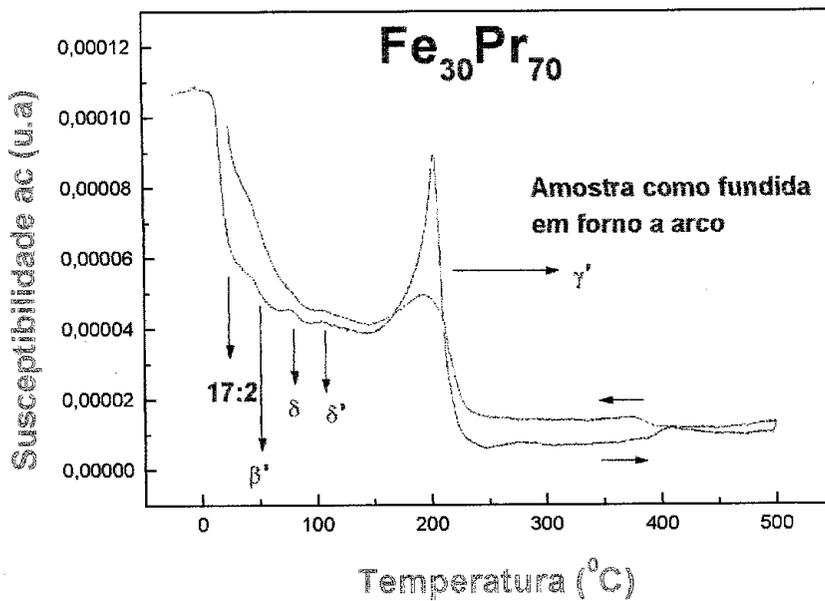


Figura 26-) ATM da amostra $Fe_{30}Pr_{70}$ como fundida em forno a arco

Tabela IX-) Amostra de $Fe_{30}Pr_{70}$ como fundida em forno a arco

Amostra:	$m = 0,076 \text{ g}$				
$Fe_{30}Pr_{70}$	prep: como fundida em forno a arco				
Fases	17:2	β'	γ'	δ	δ'
Corrida 01	17°C	46°C	207°C	167°C	187°C
Corrida 02	16°C	48°C	207°C	***	***
Corrida 03	16°C	45°C	204°C	***	184°C
Corrida 04	16°C	49°C	201°C	168°C	***
Corrida 05	18°C	52°C	204°C	***	185°C
Temp. Média	16°C	48°C	204°C	168°C	184°C

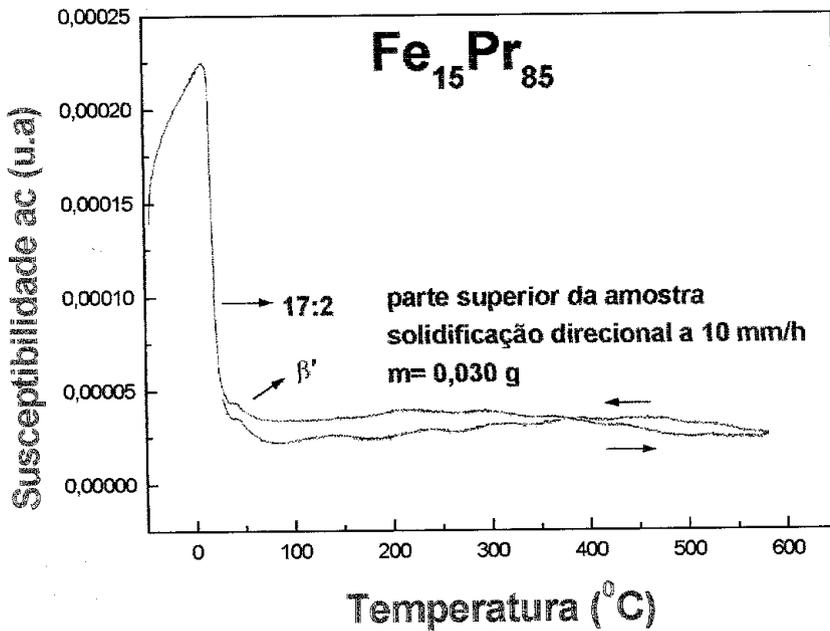
As figuras 27, 28 e 29 mostram alguns gráficos obtidos para as amostras de composição $Fe_{15}Pr_{85}$ como fundidas em forno a arco e depois submetidas à técnica de solidificação direcional as velocidades de 1 mm/h e 10 mm/h. Os gráficos apresentados correspondem às partes superior, mediana e inferior de cada amostra originada da solidificação direcional.

Podemos observar que todas as amostras obtidas com a técnica de solidificação direcional, para esse sistema, apresentaram resultados consistentes, isto é, em todas as amostras, bem como em todas as partes analisadas, verificou-se sempre a presença das transições magnéticas correspondentes às fases $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$, com T_c de 16°C , e β' , com T_c de 44°C . Para a determinação dessas temperaturas foram feitas no mínimo três corridas com cada amostra, de modo que a temperatura citada corresponde à temperatura média obtida para cada transição em todas as partes da amostra.

Se compararmos os resultados relacionados à amostra como fundida com os resultados relacionados às amostras solidificadas direcionalmente, notamos uma grande diferença entre os dois métodos de obtenção de amostras, no que diz respeito às transições magnéticas no sistema. As amostras obtidas da fusão a arco provavelmente não alcançaram o equilíbrio termodinâmico, resultando na formação de fases metaestáveis no sistema.

A tabela X mostra os valores de temperatura dessas transições e as fases correspondentes às mesmas.

1



2

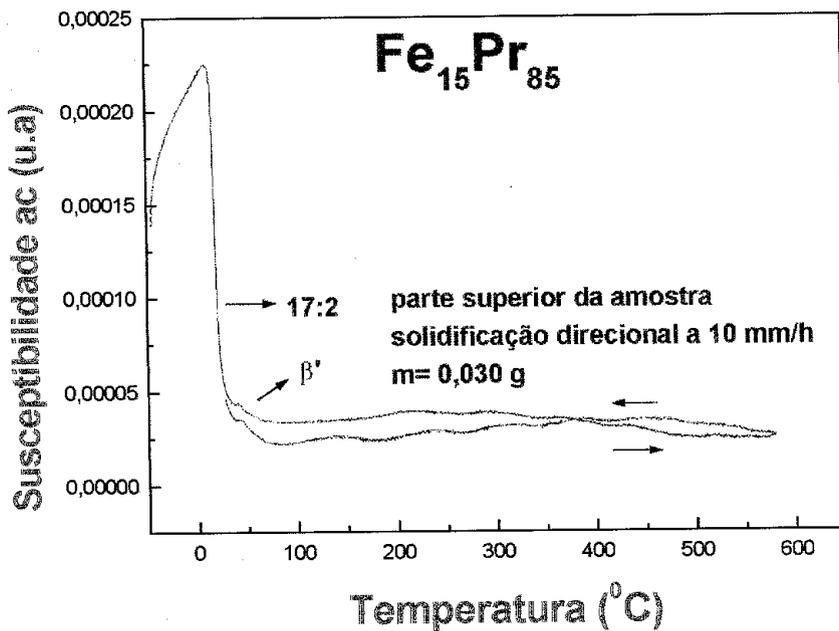
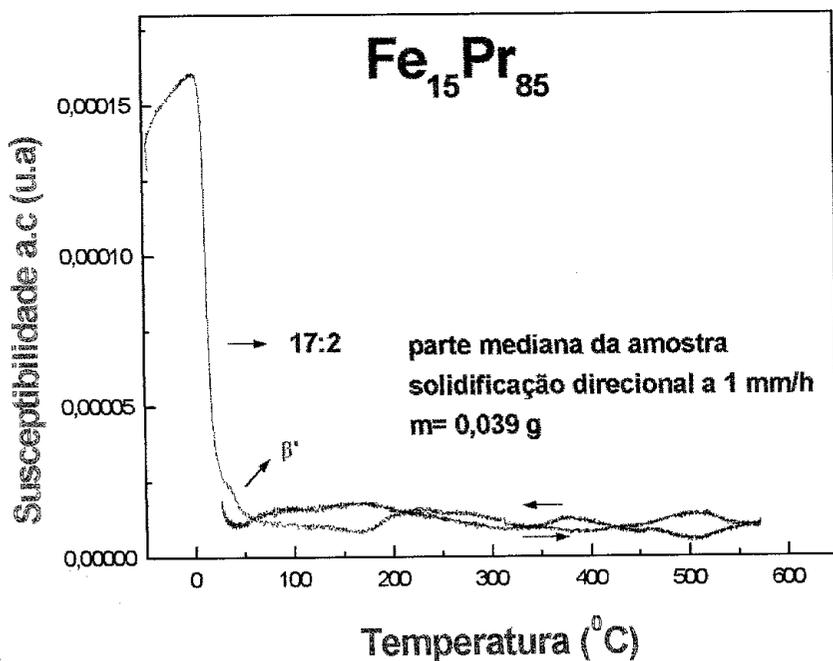


Figura 27-) ATM das amostras de composição $Fe_{15}Pr_{85}$ obtidas com a técnica de solidificação direcional as velocidades de 1 mm/h e 10 mm/h. (1) Parte superior da amostra solidificada a 1 mm/h. (2) Parte superior da amostra solidificada a 10 mm/h.

1



2

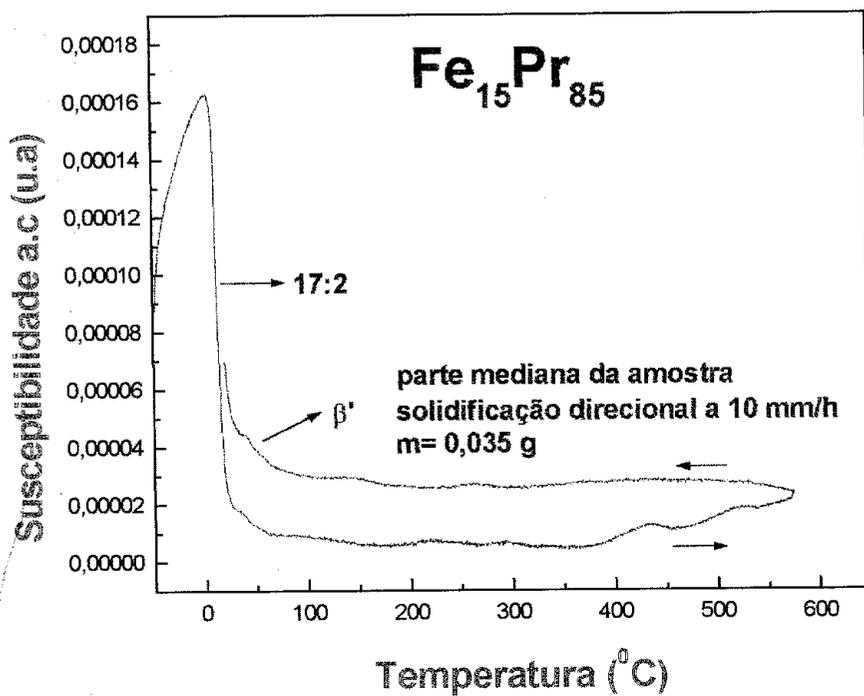
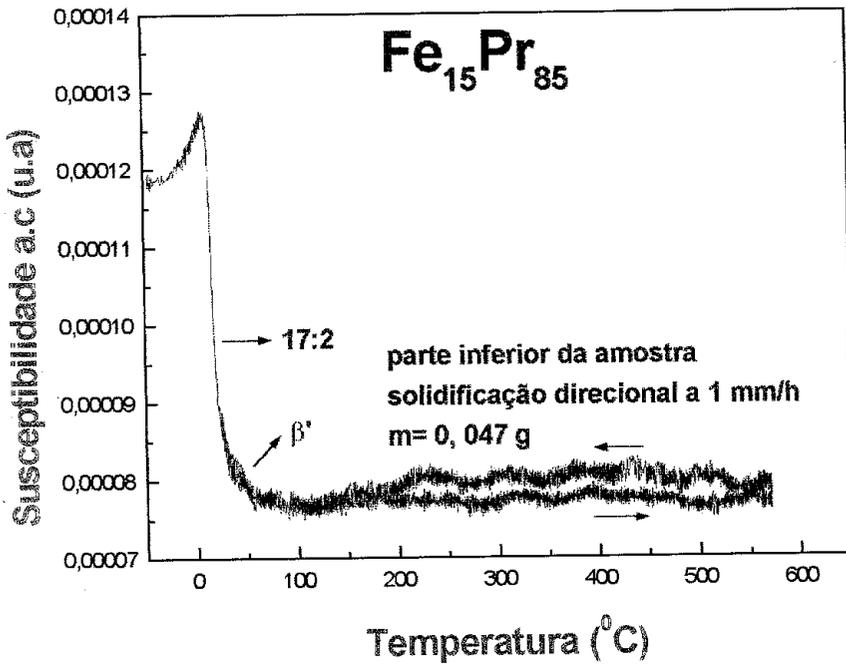


Figura 28-) ATM das amostras de composição $Fe_{15}Pr_{85}$ obtidas com a técnica de solidificação direcional as velocidades de 1 mm/h e 10 mm/h. (3) Parte mediana da amostra solidificada a 1 mm/h. (4) Parte mediana da amostra solidificada a 10 mm/h.

1



2

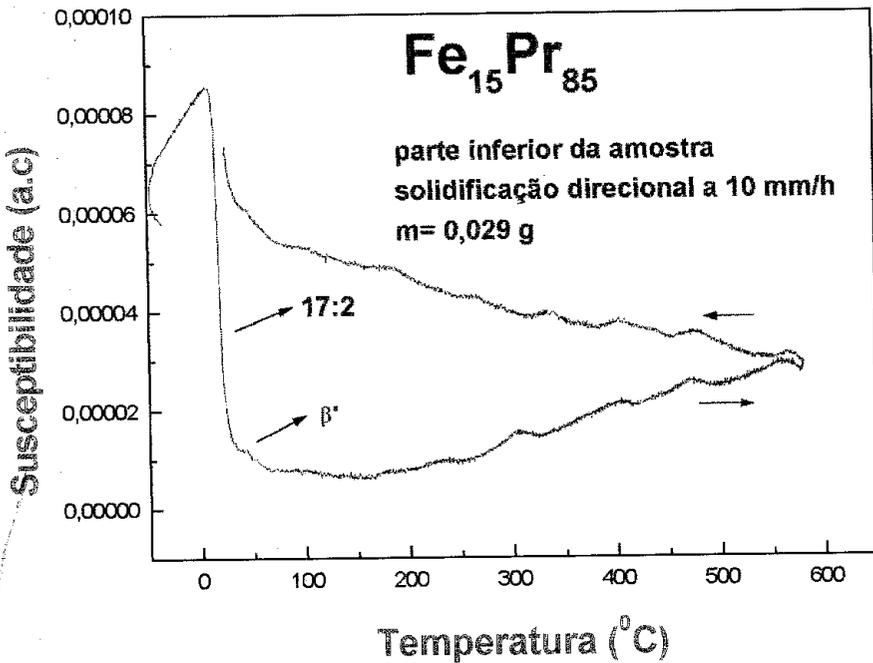


Figura 29-) ATM das amostras de composição $Fe_{15}Pr_{85}$ obtidas com a técnica de solidificação direcional as velocidades de 1 mm/h e 10 mm/h. (5) Parte inferior da amostra solidificada a 1 mm/h. (6) Parte inferior da amostra solidificada a 10 mm/h.

Tabela X-) Resultados de análise termomagnética das amostras de composição $Fe_{15}Pr_{85}$ obtidas com a técnica de solidificação direcional as velocidades de 1 mm/h e 10 mm/h.

Amostra: Fe₁₅Pr₈₅	Parte superior da amostra		parte mediana da amostra		parte inferior da amostra	
	Fases	17:2	β'	17:2	β'	17:2
Solidificação direcional a 1 mm/h	13 ⁰ C	46 ⁰ C	16 ⁰ C	46 ⁰ C	17 ⁰ C	46 ⁰ C
Solidificação direcional a 10 mm/h	17 ⁰ C	44 ⁰ C	16 ⁰ C	42 ⁰ C	17 ⁰ C	42 ⁰ C
Temperatura média	15 ⁰ C	45 ⁰ C	16 ⁰ C	44 ⁰ C	17 ⁰ C	44 ⁰ C

6.6.1. Conclusões

As amostras desse sistema, que foram obtidas por fusão a arco, provavelmente não alcançaram o equilíbrio termodinâmico, o que resultou no aparecimento de pelo menos quatro transições magnéticas nas mesmas quando submetidas à análise termomagnética, sem identificação de compostos correspondentes. Estas transições estão relacionadas às fases metaestáveis, que se formam no sistema, se o mesmo é resfriado a uma taxa relativamente alta, como no caso do forno a arco.

Nas amostras provenientes da solidificação direcional, observamos duas transições magnéticas acontecendo às temperaturas médias de 16⁰C e 44⁰C, respectivamente. Esses resultados persistiram tanto para as amostras solidificadas à velocidade de 1 mm/h, quanto para as amostras solidificadas à velocidade de 10 mm/h.

A figura 30 mostra uma micrografia da amostra $Fe_{15}Pr_{85}$ solidificada direcionalmente a uma velocidade de 10 mm/h. Nessa micrografia notamos a presença da formação peritética da fase Fe_2Pr (1), a formação da fase $Fe_{17}Pr_2$ (2) e a formação primária da fase Pr (3). Recordamos que a figura 18 da seção 6.3 também traz uma micrografia da amostra $Fe_{15}Pr_{85}$, agora solidificada a uma velocidade de 1 mm/h. Nesta micrografia também notamos a formação peritética da fase Fe_2Pr . Essas amostras foram analisadas por microsonda eletrônica, resultando na estequiometria sugerida para essa fase.

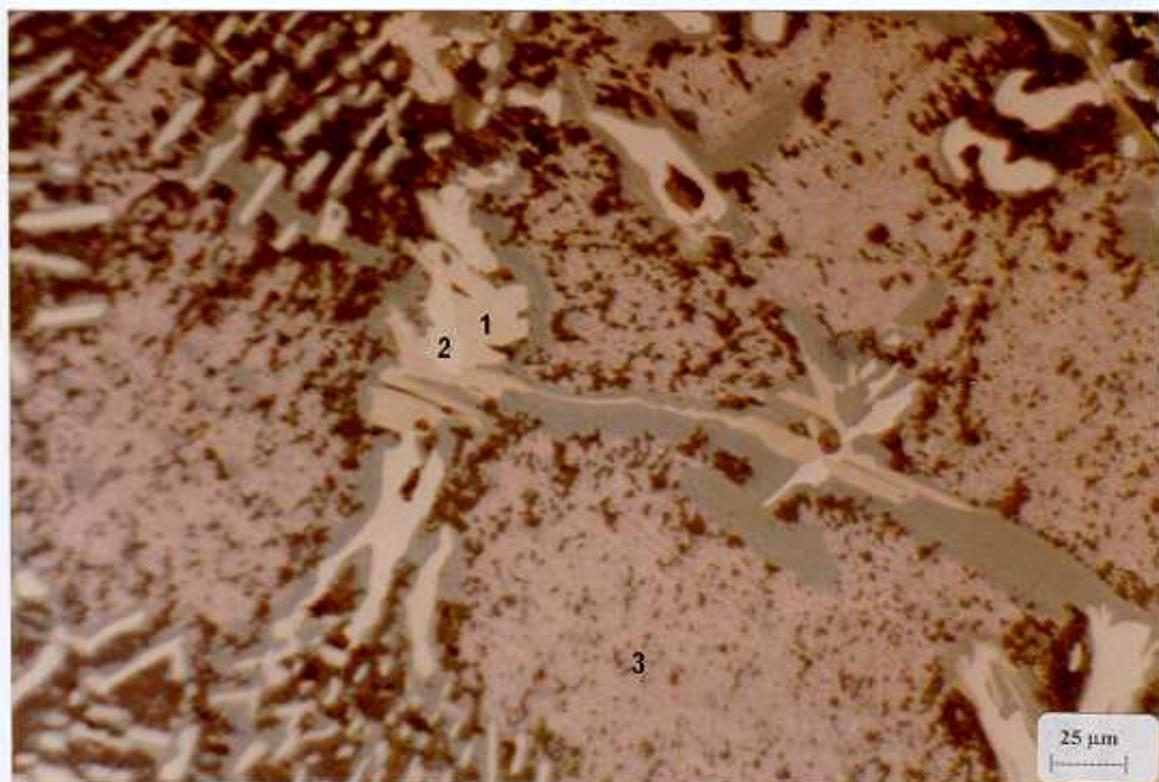


Figura 30-) Micrografia da amostra $Fe_{15}Pr_{85}$ solidificada direcionalmente à velocidade de 10 mm/h (Aumento de 400 vezes). Parte superior da amostra. (1) formação peritética da fase Fe_2Pr , (2) formação da fase $Fe_{17}Pr_2$, (3) formação primária da fase Pr

Relacionando os resultados obtidos da análise termomagnética com os resultados obtidos da análise metalográfica, concluímos que a fase Fe_2Pr possui uma temperatura de Curie de $44^{\circ}C$. Assim, a fase à qual atribuímos a letra grega β' , pode ser identificada como sendo essa fase. Ressaltamos aqui que essa fase é observada em todas as amostras do sistema Fe-Pr solidificadas direcionalmente e submetidas à análise calorimétrica, mais uma vez, estando de acordo com o diagrama de fases proposto para esse sistema.

7. *Análise dos resultados experimentais do sistema Fe-Nd*

7.1. *Introdução*

Passaremos agora a discutir os diferentes resultados obtidos para o sistema Fe-Nd a partir de ligas ricas em terra rara. Seguiremos o mesmo procedimento aplicado à análise dos resultados experimentais obtidos para o sistema Fe-Pr. Durante a apresentação dos resultados estaremos novamente discutindo as conclusões por nós obtidas do decorrer desse trabalho.

7.2. *Uma nova proposta para o Diagrama de Fases do Sistema Binário Fe-Nd*

Como no caso do sistema Fe-Pr, começaremos a analisar os resultados experimentais obtidos para o sistema Fe-Nd através de uma nova proposta para o diagrama de equilíbrio de fases do sistema. As mesmas considerações, relevantes à interpretação dos dados experimentais obtidos, são mais uma vez utilizadas aqui. Todavia, para o sistema Fe-Nd, o diagrama proposto como base para a discussão dos dados experimentais a serem expostos não está correto, pois a fase $Fe_{17}Nd_5$, que é estável no sistema, será desconsiderada, pois possui grandes dificuldades de nucleação e por isso acaba não participando das reações na esmagadora maioria dos nossos experimentos.

A figura 31 é um diagrama de fases esquemático, obtido da literatura e dos nossos dados experimentais, para o sistema Fe-Nd. O diagrama proposto mostra a formação peritética da fase $Fe_{17}Nd_2$, descrita na forma $L + Fe \rightleftharpoons Fe_{17}Nd_2$, ocorrendo a uma temperatura de $1208^{\circ}C$. Observamos também a formação peritética da fase Fe_2Nd , descrita na forma $L + Fe_{17}Nd_2 \rightleftharpoons Fe_2Nd$, ocorrendo a uma temperatura de $688^{\circ}C$. Propomos também uma reação eutética descrita na forma $L \rightleftharpoons Fe_2Nd + Nd$, ocorrendo a uma temperatura de $682^{\circ}C$, seguida de uma reação de decomposição eutectóide descrita na forma $Fe_2Nd \rightleftharpoons Fe_{17}Nd_2 + Nd$, ocorrendo a uma temperatura de $659^{\circ}C$. Note que esse diagrama é idêntico ao proposto para o sistema Fe-Pr.

A formação peritética da fase Fe_2Nd é confirmada através de dados de análise metalográfica, e sua estequiometria foi determinada através das medidas de microsonda eletrônica. Quanto à determinação da temperatura de reação eutectóide, ela foi claramente observada apenas nas medidas calorimétricas da amostra $\text{Fe}_{30}\text{Nd}_{70}$. Sua existência, porém, é confirmada pelo fato de que, quando amostras nessa região de composição são tratadas a 600°C , as únicas fases que permanecem no sistema são a $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ e Nd puro^[6,46]. Abaixo estaremos apresentando e discutindo detalhadamente os resultados obtidos de cada técnica de análise utilizada para o estudo desse sistema.

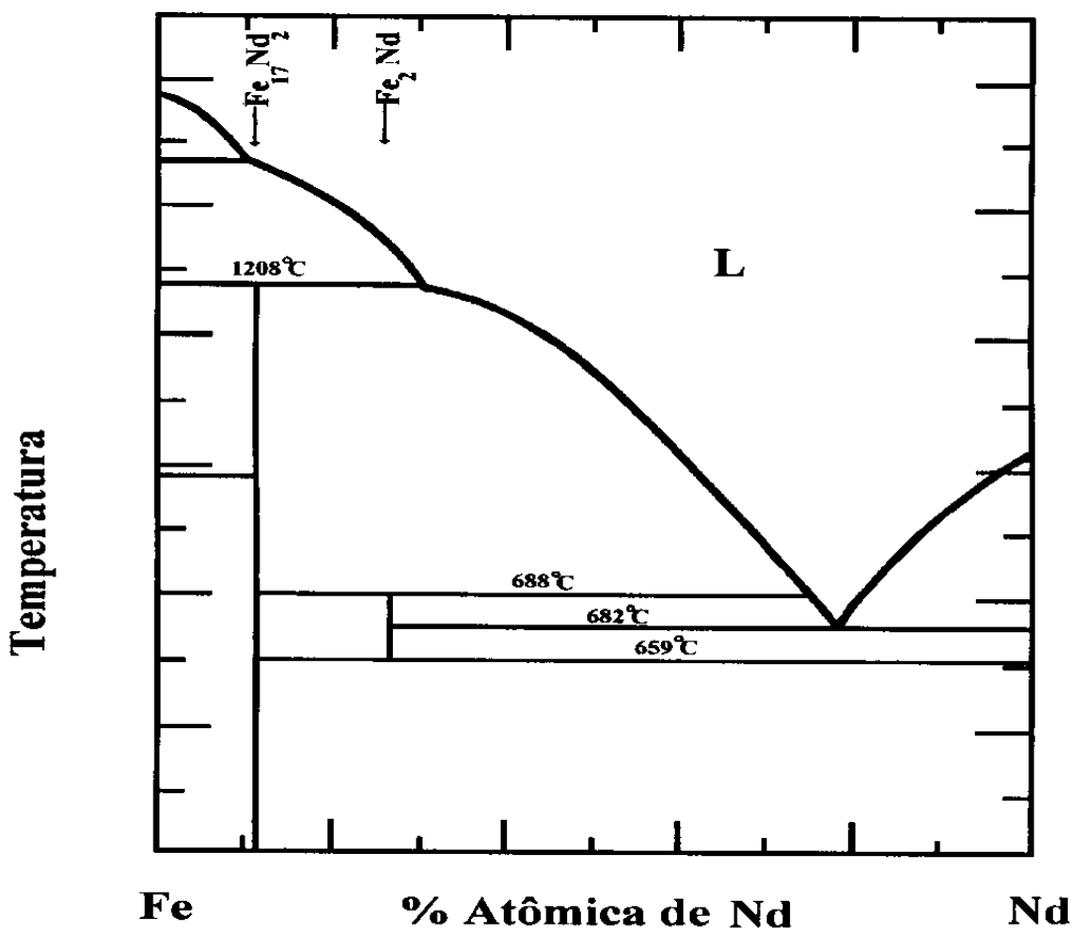


Figura 31-) Diagrama de fases esquemático do sistema binário Fe-Nd

7.3. Análise Metalográfica e Microanálise Eletrônica

Nas ligas como fundidas em forno a arco foi observada uma microestrutura composta por uma matriz eutética muito fina. Esta matriz é formada pelas fases $Fe_{17}Nd_2$ e Nd. Nesse sistema ocorre a precipitação primária da fase $Fe_{17}TR_2$ ($TR = Nd$) nas ligas hipoeutéticas e da fase TR nas ligas hipereutéticas. Nessas amostras verifica-se também uma segunda formação eutética muito fina (na forma de alvéolos), sendo que esta formação provavelmente contém as fases magnéticas metaestáveis que desaparecem quando fazemos um tratamento térmico nas amostras à temperatura de $600^{\circ}C$ ^[6,46]. A figura 32 apresenta uma micrografia obtida da amostra $Fe_{25}Nd_{75}$, que corresponde à composição eutética nominal, como fundida em forno a arco. Observamos que a microestrutura é composta por uma matriz eutética muito fina, com duas morfologias, uma com formações alveolariformes (1), que possivelmente contém a fase metaestável para esse sistema, outra tipo globular (2), e a precipitação, que pode ser primária, da fase $Fe_{17}Nd_2$ na forma de grãos facetados esbranquiçados (3).

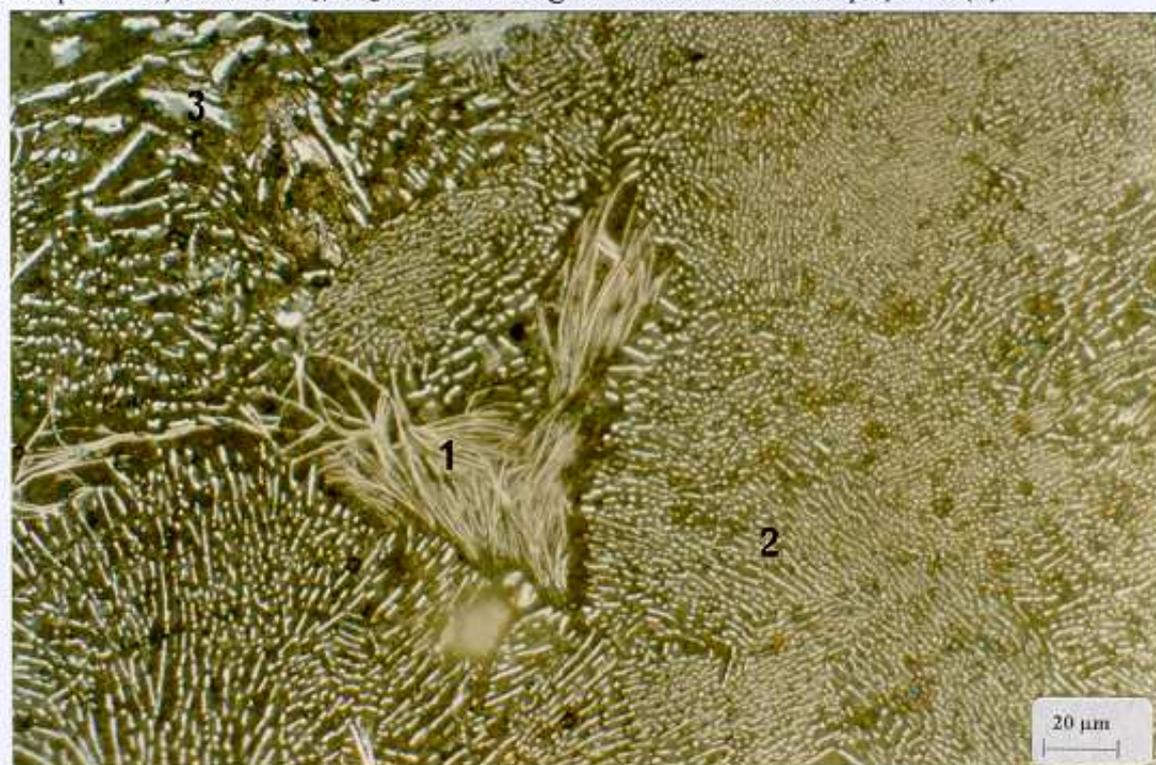


Figura 32-) Micrografia da amostra $Fe_{25}Nd_{75}$ obtida por fusão a arco (Aumento de 500 vezes). (1) formação alveolariforme, (2) formação globular, (3) formação da fase $Fe_{17}Nd_2$.

A análise metalográfica das amostras obtidas com a técnica de solidificação direcional revela uma microestrutura muito diferente da microestrutura das amostras

como fundidas. Podemos notar que, com a utilização dessa técnica de solidificação direcional, obtivemos amostras onde suas microestruturas encontram-se muito bem definidas, isto é, ocorre uma segregação das fases formadas durante o resfriamento do material de carga. Esse resfriamento é lento e possibilita um ambiente propício ao aparecimento das fases estáveis do sistema em seqüência espacial, segundo o diagrama de fases. As fases metaestáveis que usualmente se formam em processos de solidificação rápida não aparecem nas amostras solidificadas por essa técnica.

A figura 33 apresenta uma micrografia da amostra $Fe_{20}Nd_{80}$ obtida com a técnica de solidificação direcional à velocidade de 1 mm/h. Notamos que a microestrutura muito fina obtida para a amostra fundida a arco não aparece nessa amostra. Observamos a formação peritética da fase Fe_2Nd (1) e a formação primária da fase Nd (3) e a formação da fase $Fe_{17}Nd_2$ (2). A composição da fase Fe_2Nd foi determinada através da microanálise eletrônica, sendo que obtivemos como resultado $Fe_{67,88}Nd_{32,12}$ (% at), com desvio de $\pm 1,0\%$. Esse resultado de microanálise é na verdade a média de três medidas realizadas em pontos distintos da amostra. Como vemos, essa composição sugere fortemente a estequiometria Fe_2Nd .

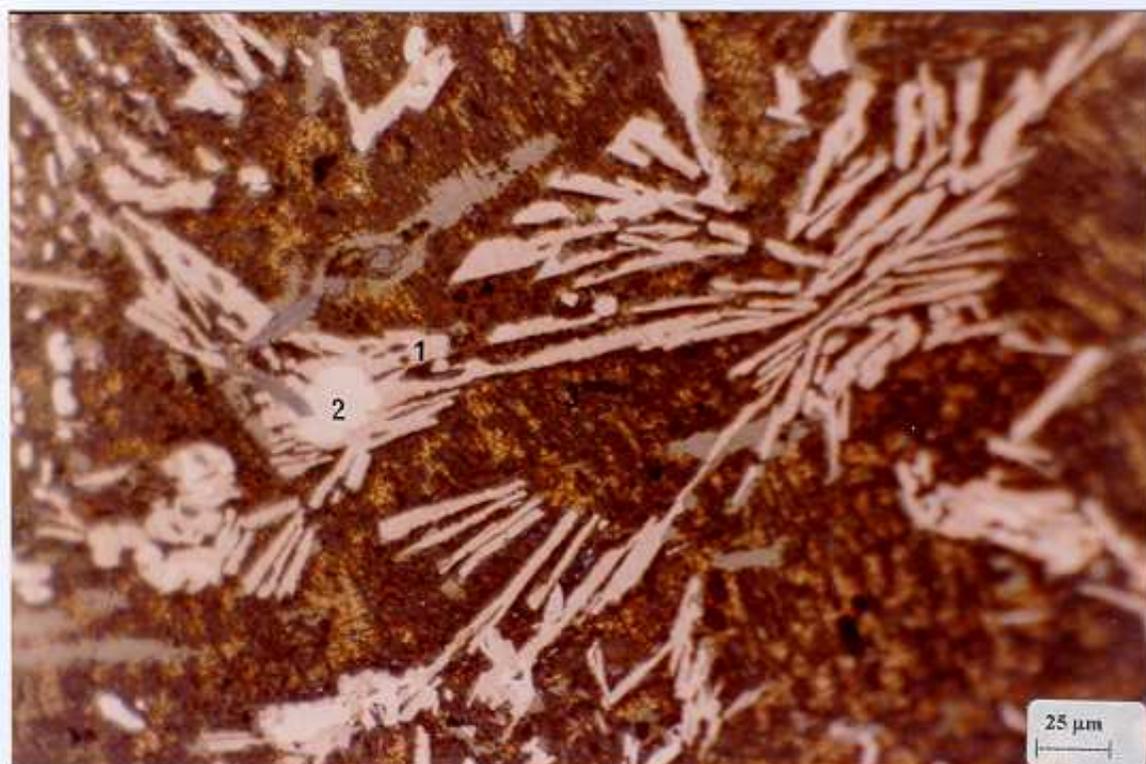


Figura 33-) Micrografia da amostra $Fe_{20}Nd_{80}$ obtida com a técnica de solidificação direcional a uma velocidade de 20 mm/h (Aumento de 400 vezes). Parte superior da amostra. (1) formação peritética da fase Fe_2Nd , (2) formação da fase $Fe_{17}Pr_2$, (3) precipitação primária da fase Nd.

A figura 34 mostra uma micrografia da amostra $Fe_{20}Nd_{80}$ obtida com a técnica de solidificação direcional a uma velocidade de 20 mm/h. Nessa micrografia também podemos notar a presença da formação peritética da fase Fe_2Nd (1), e a formação primária da fase Nd (3) e a formação da fase $Fe_{17}Nd_2$ (2), e ainda a presença de uma fase amarelada, composta por algum tipo de óxido não determinado em nossos estudos (4). Fazemos notar que para essa velocidade de resfriamento, a fase Fe_2Nd mostra claramente a morfologia tipo alveolar, que é a mesma observada na amostra como fundida a arco (embora nesse caso a morfologia seja muito mais fina). Isto permite concluir que das duas morfologias eutéticas observadas nas amostras fundidas a arco, a em forma alveolar corresponde ao eutético com a fase Fe_2Nd (ver 1 na figura 32). Aparentemente, na solidificação relativamente rápida da amostra eutética, forma-se primeiro o eutético $L \rightleftharpoons Fe_{17}Nd_2 + Nd$, que corresponde à estrutura globular, e na seqüência forma-se a segunda estrutura eutética, denominada alveolariforme, que é o eutético estável $L \rightleftharpoons Fe_2Nd + Nd$, e que é descrito pela nossa proposta de diagrama de fases. Embora essa seqüência não seja tão nítida como no caso do sistema Fe-Pr, acreditamos que a análise acima aplica-se igualmente bem a esse sistema.

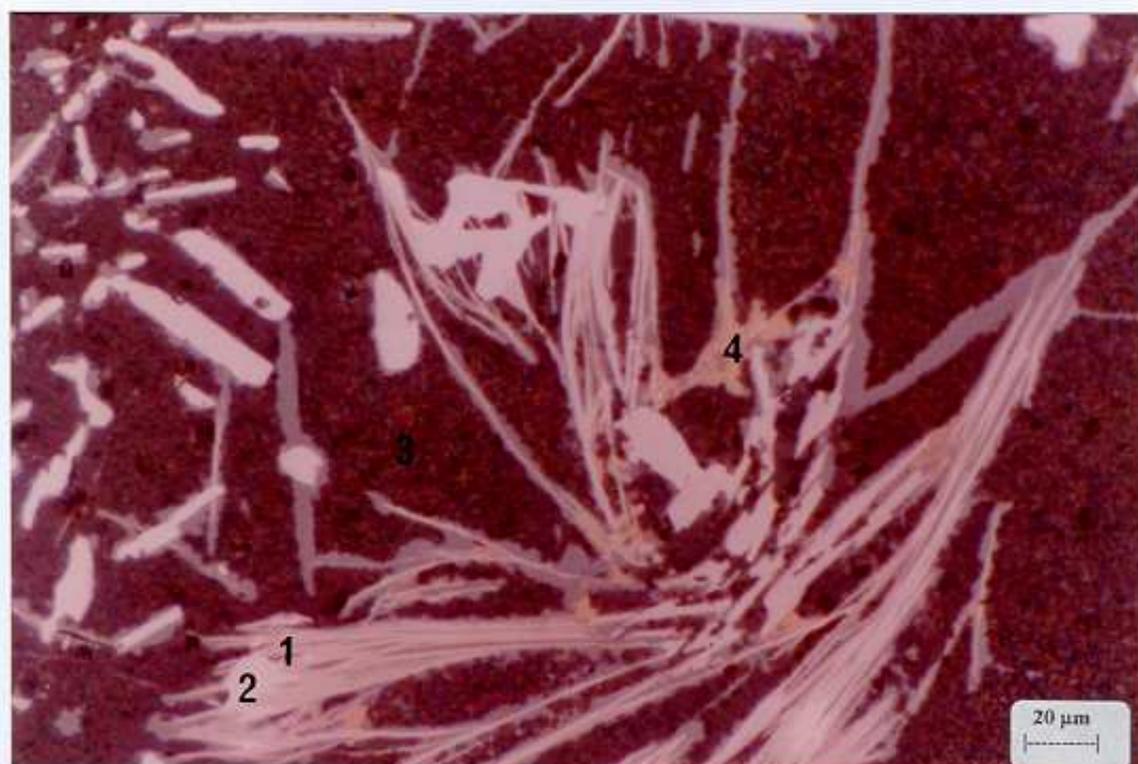


Figura 34-) Micrografia da amostra $Fe_{20}Nd_{80}$ solidificada direcionalmente à velocidade de 20 mm/h. (Aumento de 500 vezes) 1) formação peritética da fase Fe_2Nd , 2) formação da fase $Fe_{17}Nd_2$, 3) precipitação primária da fase Pr, 4) fase amarelada composta por algum tipo de óxido

Em nosso trabalho não foi observada a presença da fase $Fe_{17}Nd_5$, esperada do diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Nd, muito provavelmente devido a problemas de nucleação dessa fase.

Como no sistema Fe-Pr, observamos nas amostras estudadas a formação de uma fase amarelada, que é composta por algum tipo de óxido, que não foi determinado em nossos estudos. A figura 35 apresenta uma micrografia contendo a microestrutura que corresponde a esta fase (A) para o sistema Fe-Nd.

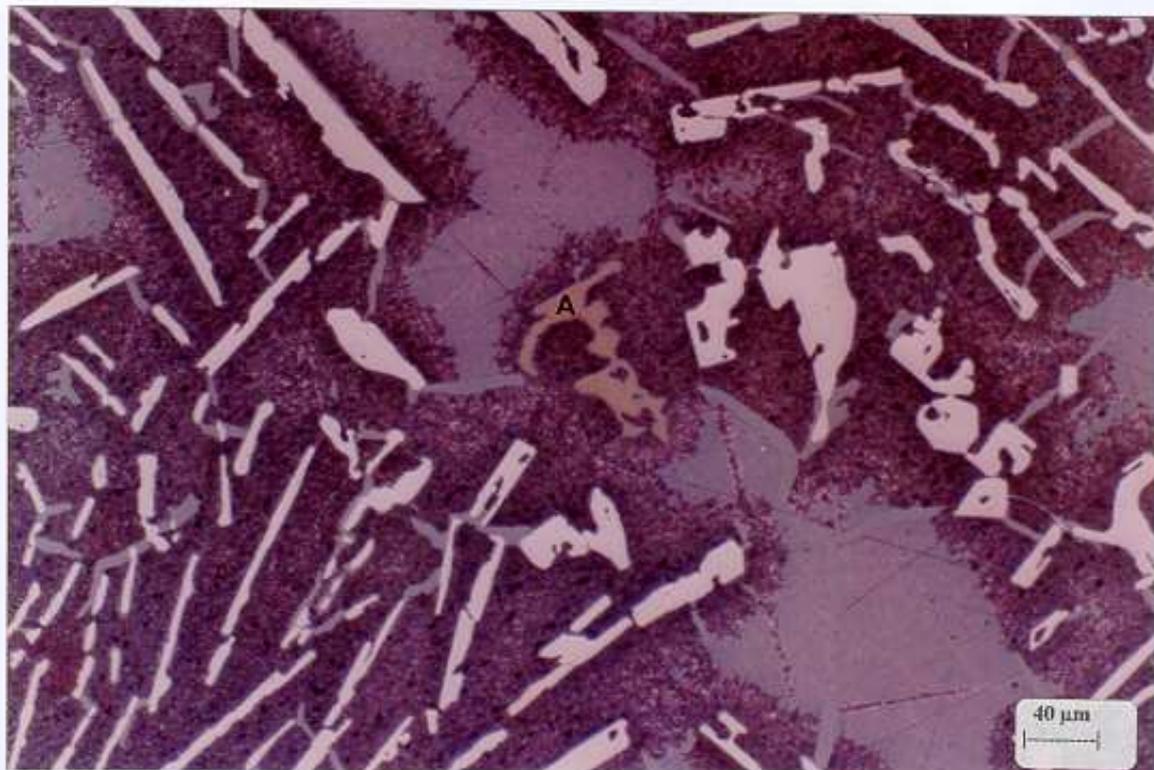


Figura 35-) Micrografia da amostra $Fe_{30}Nd_{70}$ obtida com o calorímetro Tian-Calvet a uma taxa de aquecimento/resfriamento de $0,05^{\circ}C/min$ (Aumento de 250 vezes). (A) fase amarelada de composição desconhecida

7.3.1. Conclusões

As análises metalográficas das ligas do sistema Fe-Nd como fundidas em forno a arco mostraram microestruturas em tudo similares às já descritas na literatura^[6, 11, 20, 21, 24]. A microestrutura dessas ligas é formada por uma matriz eutética muito fina, de morfologia globular, composta pela fase $Fe_{17}Nd_2$. Nessas ligas também observa-se a formação de uma estrutura eutética muito fina, de morfologia alveolariforme, formada pela fase Fe_2Nd e outras fases metaestáveis do sistema.

As análises metalográficas das amostras submetidas à técnica de solidificação direcional mostram uma microestrutura totalmente diferente das amostras obtidas por fusão a arco. Não mais observamos as duas morfologias eutéticas finas e nem a presença de fases metaestáveis. Observa-se claramente a formação peritética da fase Fe₂Nd, e sua morfologia permite identificá-la sem ambigüidade como a formadora da morfologia alveolariforme nas amostras fundidas a arco. Sua composição determinada por microsonda eletrônica é Fe_{67,88}Nd_{32,12} (% at), com desvio de $\pm 1,0\%$. Observamos outras fases, mas medidas de microsonda eletrônica indicam que possivelmente estas sejam compostas por óxidos.

7.4. *Análise Térmica Diferencial do Sistema Fe-Nd*

As amostras do sistema Fe-Nd, que também foram obtidas por fusão a arco, foram analisadas no mesmo equipamento de ATD/ATG da marca SETARAM modelo TAG24, a uma taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min, com um procedimento idêntico ao aplicado ao sistema Fe-Pr. As massas das amostras analisadas do sistema Fe-Nd, bem como os eventos térmicos ocorridos nas mesmas, são mostrados na tabela XI.

Tabela XI-) Eventos térmicos observados nas amostras do sistema Fe-Nd através de ATD

Composição Nominal em % at. de Pr	Massa das amostras (em mg)	Temperaturas dos Eventos Observados	
Fe₁₅Nd₈₅	127	685 ⁰ C	***
Fe₂₅Nd₇₅	193	683 ⁰ C	***
Fe₂₀Nd₈₀	248	683 ⁰ C	712 ⁰ C*
Fe₃₀Nd₇₀	240	685 ⁰ C	691 ⁰ C

* temperatura de "liquidus" na composição hipereutética correspondente

As composições das ligas estudadas foram tomadas ao redor da composição eutética. Em todas as amostras nós observamos um evento térmico que, após análise metalográfica, atribuímos a uma reação eutética $L \rightleftharpoons Fe_2Nd + Nd$, ocorrendo à temperatura média de 683⁰C. Como, nesse caso, utilizamos uma taxa de aquecimento/resfriamento muito alta, 10 °C/min, não fomos capazes de observar em todas as amostras o duplo evento térmico reportado na literatura^[6, 46], todavia, esses

eventos, quando são observados, apareceram sempre como um sinal muito tênue nas curvas de ATD obtidas. Essa reação tênue se deu à temperatura média de 691°C na amostra de composição hipoeutética $\text{Fe}_{30}\text{Nd}_{70}$. Na amostra de composição hipereutética $\text{Fe}_{20}\text{Nd}_{80}$ detectamos a temperatura de “liquidus” (figura 36.b), e o valor observado para essa temperatura foi de 712°C .

A figura 36 mostra alguns gráficos típicos de análise térmica diferencial das amostras com as composições tomadas em torno da região eutética. Na curva obtida para a amostra $\text{Fe}_{25}\text{Nd}_{75}$ (figura 36.c), que é a composição eutética para esse sistema, podemos observar que a temperatura de reação eutética medida foi de 682°C . Observamos também que o sinal térmico duplo, reportado na literatura, não aparece nesse gráfico, como já era esperado, pois, como estamos sobre o ponto eutético, deve existir somente o sinal relacionado ao mesmo.

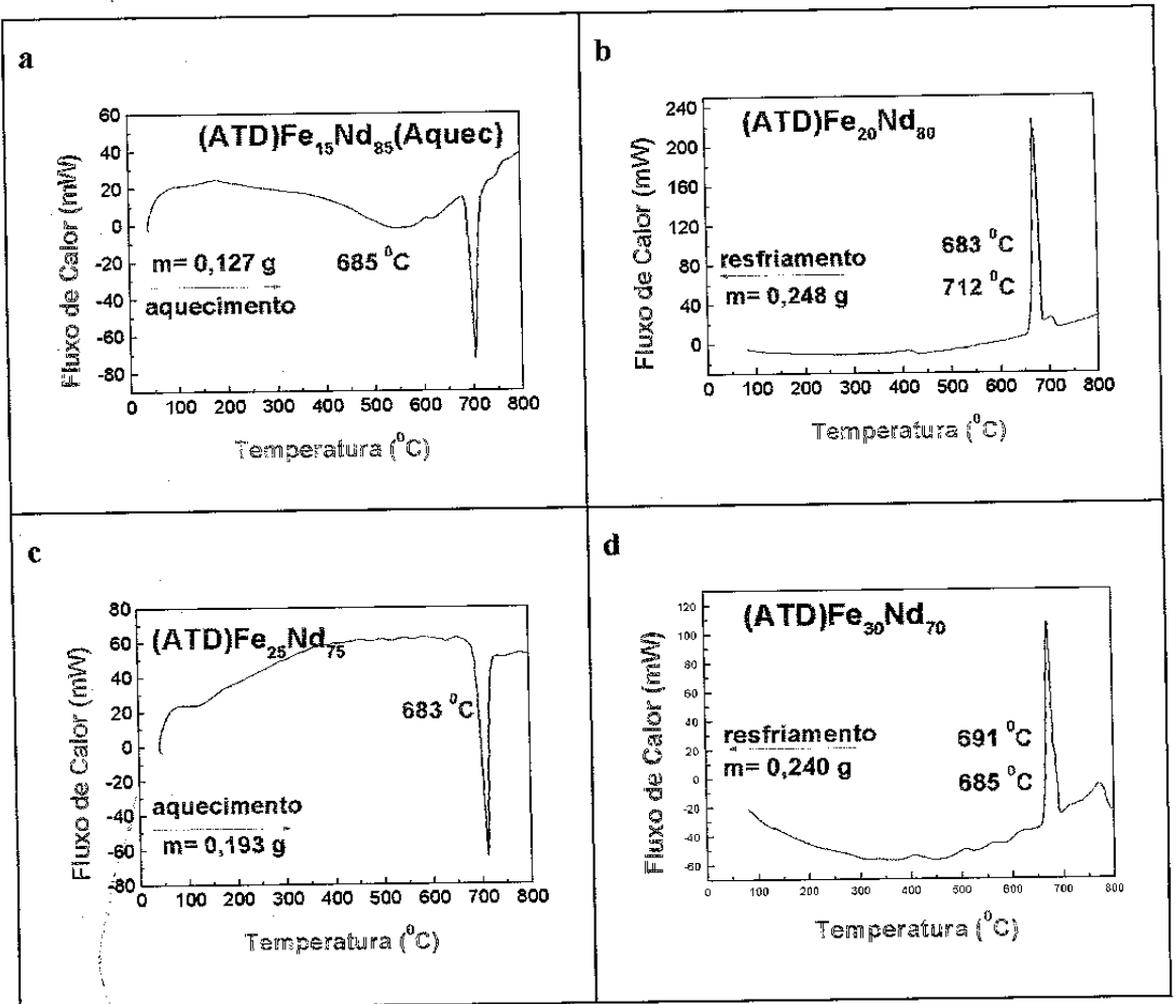


Figura 36-) Curvas de ATD das amostras do sistema Fe-Nd obtidas a uma taxa de aquecimento/resfriamento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (a) Curva de aquecimento da amostra $\text{Fe}_{15}\text{Nd}_{85}$, (b) curva de resfriamento da amostra $\text{Fe}_{20}\text{Nd}_{80}$, (c) curva de aquecimento da amostra $\text{Fe}_{25}\text{Nd}_{75}$, (d) curva de resfriamento da amostra $\text{Fe}_{30}\text{Nd}_{70}$.

7.4.1. Conclusões

Com a análise térmica diferencial do sistema Fe-Nd fomos capazes de detectar a temperatura de reação eutética, tendo obtido como resultado a temperatura de 683°C. O outro sinal térmico que é descrito na literatura também foi detectado, cujo valor foi de 689°C. Os dois sinais térmicos obtidos com essas análises estão relacionados às reações $L \rightleftharpoons Fe_2Nd + Nd$ e $L + Fe_{17}Nd_2 \rightleftharpoons Fe_2Nd$, respectivamente, pois ambas estas fases são observadas metalograficamente na microestrutura. Essa interpretação é consistente com os resultados de análise metalográfica e de microanálise eletrônica, pois, nessas análises, como no caso do sistema Fe-Pr, observamos a presença da fase Fe_2Nd em várias amostras, que foram obtidas das diferentes técnicas utilizadas nesse trabalho. Esses resultados também estão de acordo com a diagrama de fases proposto para esse sistema.

7.5. *Análise calorimétrica do sistema Fe-Nd em torno da região eutética:*

Na figura 37 apresentamos dois gráficos de análise calorimétrica contendo as curvas de aquecimento e resfriamento da amostra $Fe_{30}Nd_{70}$. A análise foi feita a uma taxa de aquecimento/resfriamento de 0,05 °C/min e com amostra de massa $m = 1,802$ g.

Na curva de resfriamento (37.B) da amostra notamos dois picos intensos ocorrendo nas temperaturas de 681°C e 686°C. De acordo com o diagrama proposto, esses picos devem corresponder à reação de formação peritética da fase Fe_2Nd a 686°C e à reação eutética $L \rightleftharpoons Fe_2Nd + Nd$ ocorrendo a 681°C.

Notamos também a presença de um terceiro pico (área ampliada do gráfico), registrado na forma de uma reação muito tênue à temperatura de 663°C. Esta reação apareceu consistentemente em todas as corridas com esta amostra e certamente está relacionada com a reação de decomposição eutectóide da fase Fe_2Nd , descrita como: $Fe_2Nd \rightleftharpoons Fe_{17}Nd_2 + Nd$. Na curva de aquecimento (37.A) da amostra notamos a presença de somente um evento ocorrendo a temperatura de 686°C, que corresponde a uma superposição dos picos das reações citadas acima. Nessa curva não detectamos a

reação mais tênue. A tabela XII mostra os valores de temperatura dessas transições obtidos para as diversas corridas efetuadas com essa amostra.

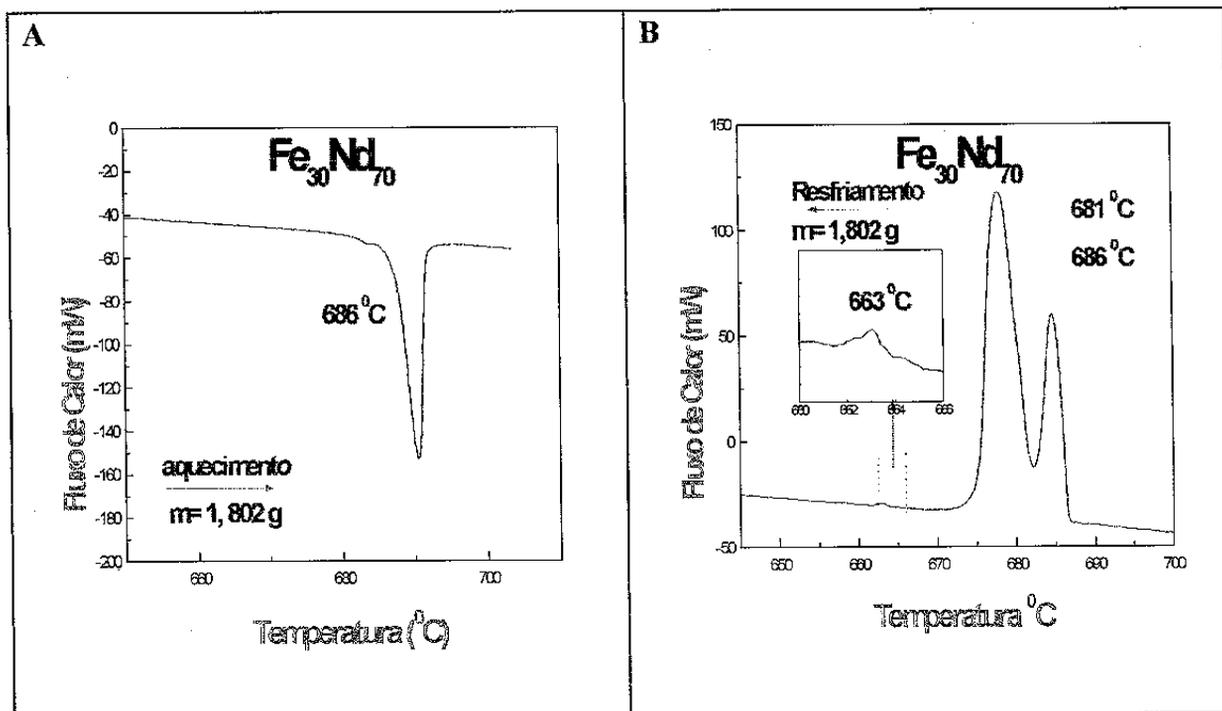


Figura 37-) Amostra $Fe_{30}Nd_{70}$ obtida por fusão a arco e submetida a análise calorimétrica a uma taxa de $0,05\text{ }^{\circ}C/min$

Tabela XII-) Tabela relacionando as medidas calorimétricas na amostra $Fe_{30}Nd_{70}$ como fundida em forno a arco

Amostra:	$m = 1,802$		
$Fe_{30}Nd_{70}$	Amostra como fundida em forno a arco		
Relação das ciclagens na amostra	Temp. 01 ($^{\circ}C$)	Temp. 02 ($^{\circ}C$)	Taxa de resfriamento/ aquecimento
Corrida 01 (Aquec)	***	686	$0,02\text{ }^{\circ}C/min$
Corrida 02 (Resf)	663 - 681	686	$0,05\text{ }^{\circ}C/min$
Corrida 03 (Aquec)	662 - 678	689	$0,05\text{ }^{\circ}C/min$
Corrida 04 (Resf)	681 - 682	689	$0,05\text{ }^{\circ}C/min$
Corrida 05 (Aquec)	684	687	$0,05\text{ }^{\circ}C/min$
Corrida 06 (Resf)	653 - 683	689	$0,05\text{ }^{\circ}C/min$
Corrida 07 (Aquec)	***	688	$0,05\text{ }^{\circ}C/min$
Temp. Média	659 - 682	688	

Essas temperaturas foram obtidas através do método de determinação “onset”. Podemos notar que entre as duas reações mais intensas também há uma diferença de apenas $5\text{ }^{\circ}C$, como no caso do sistema Fe-Pr, o que indica o motivo de não termos

podido detectá-los com clareza em nosso equipamento de ATD. Na análise térmica diferencial, observamos uma superposição desses picos, resultando em um único evento térmico à temperatura média de 683°C , o que na verdade está muito próximo à correspondente temperatura de reação eutética obtida pela análise calorimétrica, isto é, 682°C .

Na figura 38 apresentamos dois gráficos de análise calorimétrica contendo as curvas de aquecimento e resfriamento da amostra $\text{Fe}_{15}\text{Nd}_{85}$. A análise foi feita a uma taxa de aquecimento/resfriamento de $0,05^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e com amostra de massa $m = 1,402$ g. Na curva de resfriamento (38.B) podemos observar apenas uma reação acontecendo a 687°C . Este resultado está de acordo com o diagrama de equilíbrio de fases do sistema por nós proposto, pois, nessa composição, devemos medir somente o sinal térmico relacionado à reação eutética e à temperatura de “liquidus” da composição. Na curva de aquecimento (38.A) temos um comportamento muito similar à curva de resfriamento, isto é, observamos somente um pico relacionado à reação eutética $\text{L} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{Nd} + \text{Nd}$, à temperatura de 688°C . Todavia, o pico relacionado à temperatura de “liquidus” não aparece nas duas curvas citadas. A tabela XIII mostra os valores de temperatura dessas transições obtidos para as diversas corridas efetuadas com essa amostra.

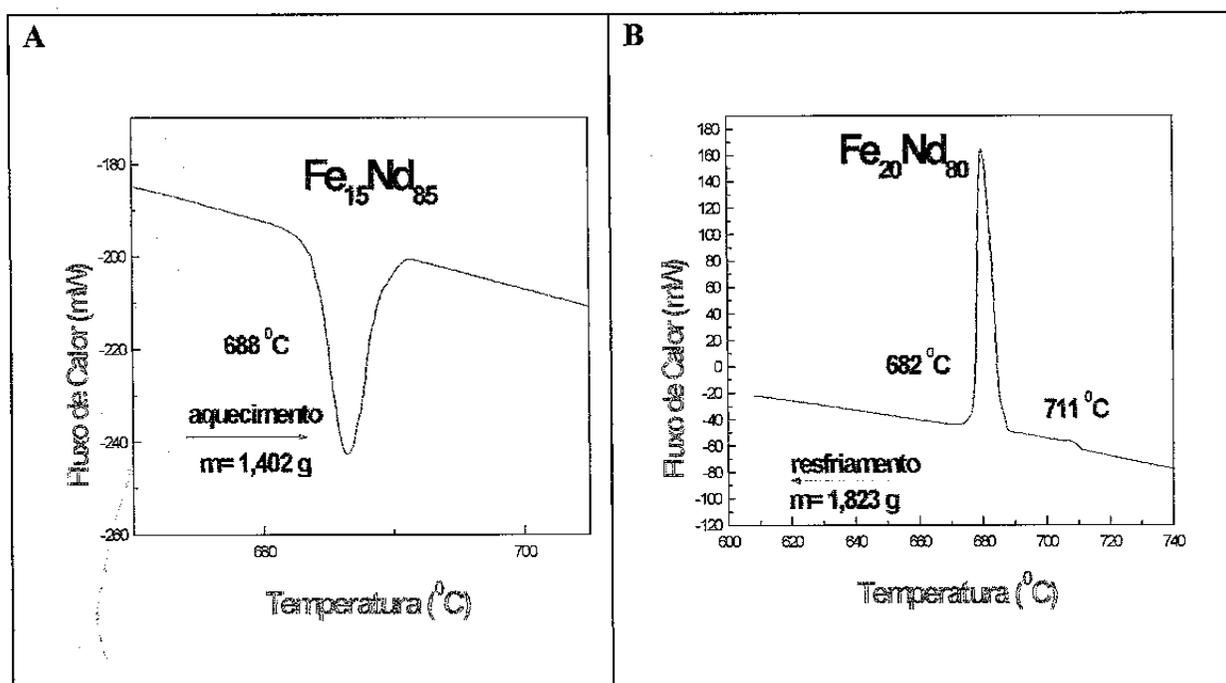


Figura 38-) Amostra $\text{Fe}_{15}\text{Nd}_{85}$ obtida por fusão a arco e submetida a análise calorimétrica a uma taxa de $0,05^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Tabela XIII-) Tabela relacionando as medidas calorimétricas na amostra $Fe_{15}Nd_{85}$ como fundida em forno a arco

Amostra: $Fe_{15}Nd_{85}$	m = 1,402 g Amostra como fundida em forno a arco		
Relação das ciclagens na amostra	Temp. 01 ($^{\circ}C$)	Temp. 02 ($^{\circ}C$)	Taxa de resfriamento/ aquecimento
Corrida 01 (Aquec)	***	688	0,02 $^{\circ}C/min$
Corrida 02 (Resf)	***	685	0,05 $^{\circ}C/min$
Corrida 03 (Aquec)	***	684	0,05 $^{\circ}C/min$
Corrida 04 (Resf)	***	687	0,05 $^{\circ}C/min$
Corrida 05 (Aquec)	***	687	0,05 $^{\circ}C/min$
Corrida 06 (Resf)	***	690	0,05 $^{\circ}C/min$
Corrida 07 (Aquec)	***	688	0,05 $^{\circ}C/min$
Temp. Média	***	687	

Figura 39) Curvas de aquecimento e resfriamento da amostra $Fe_{20}Nd_{80}$ em forno a arco

Na figura 39 apresentamos dois gráficos de análise calorimétrica contendo as curvas de aquecimento e resfriamento da amostra $Fe_{20}Nd_{80}$. A análise foi feita a uma taxa de aquecimento/resfriamento de 0,2 $^{\circ}C/min$ e com amostra de massa $m = 1,823$ g. Na curva de resfriamento (39.B) observamos uma reação acontecendo a 682 $^{\circ}C$, que é a reação eutética desse sistema. Notamos também um evento ocorrendo à temperatura de 711 $^{\circ}C$, que corresponde à temperatura da curva “liquidus” desta composição. Na curva de aquecimento (39.A) notamos somente a presença da reação mais intensa, a temperatura de 682 $^{\circ}C$, novamente associada à reação eutética do sistema. A tabela XIV mostra os valores de temperatura dessas transições obtidos para as diversas corridas efetuadas com essa amostra.

Temp. 01 ($^{\circ}C$)	Temp. 02 ($^{\circ}C$)	Taxa de resfriamento/ aquecimento
688	685	0,02 $^{\circ}C/min$
684	687	0,05 $^{\circ}C/min$
687	687	0,05 $^{\circ}C/min$
690	688	0,05 $^{\circ}C/min$
688		

A figura 40 mostra uma análise calorimétrica da amostra $Fe_{15}Nd_{85}$, feita de acordo com a metodologia descrita no capítulo 2. Na curva de aquecimento (I) podemos observar a formação primária da fase Fe-Ni, a formação da fase Fe-Ni₂ (II) e a transformação peritética da fase Ni₂ (III).

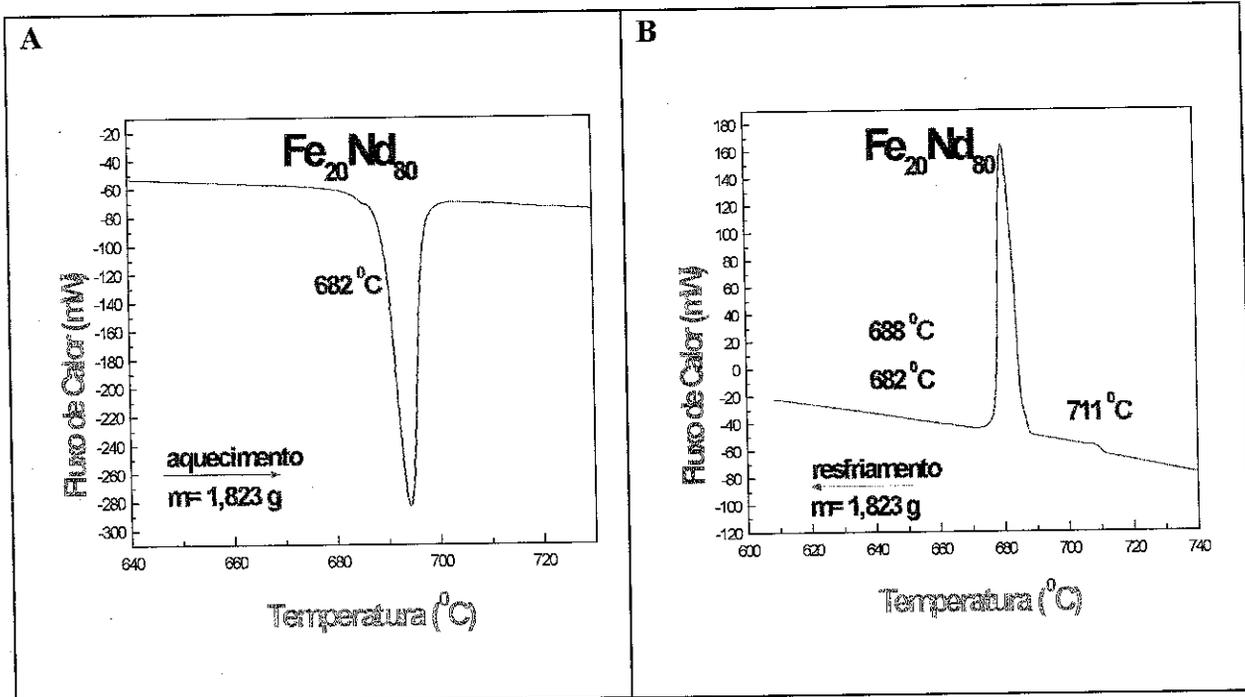


Figura 39-) Amostra $Fe_{20}Nd_{80}$ obtida por fusão a arco e submetida a análise calorimétrica a uma taxa de $0,2\text{ }^{\circ}C/min$

Tabela XIV-) Tabela relacionando as medidas calorimétricas na amostra $Fe_{20}Nd_{80}$ como fundida em forno a arco

Amostra:	$m = 1,823\text{ g}$ Amostra como fundida em forno a arco		
$Fe_{20}Nd_{80}$	Temp. 01 ($^{\circ}C$)	Temp. 02 ($^{\circ}C$)	Taxa de resfriamento/ aquecimento
Relação das ciclagens na amostra			
Corrida 02 (Aquec)	682	***	$0,05\text{ }^{\circ}C/min$
Corrida 03 (Resf)	682	688 - 711	$0,05\text{ }^{\circ}C/min$
Corrida 04 (Aquec)	683	***	$0,05\text{ }^{\circ}C/min$
Corrida 05 (Resf)	685	687 - 712	$0,05\text{ }^{\circ}C/min$
Corrida 06 (Aquec)	681	***	$0,05\text{ }^{\circ}C/min$
Corrida 07 (Resf)	681	689 - 710	$0,05\text{ }^{\circ}C/min$
Temp. Média	683	688 - 711	

A figura 40 mostra uma micrografia obtida da amostra $Fe_{30}Nd_{70}$, obtida do calorímetro. No centro dessa micrografia (1) podemos observar a formação peritética da fase Fe_2Nd , a formação da fase $Fe_{17}Nd_2$ (2) e a precipitação primária da fase Nd (3).



Figura 40-) Micrografia da amostra Fe₃₀Nd₇₀ obtida do calorímetro Calvet (Aumento de 500 vezes) (1) formação peritética da fase Fe₂Nd, (2) formação da fase Fe₁₇Nd₂, (3) precipitação primária da fase Nd.

7.5.1. Conclusões

Das análises calorimétricas do sistema Fe-Nd chegamos a conclusões muito similares às obtidas para o sistema Fe-Pr. Na amostra de composição hipereutética Fe₁₅Nd₈₅, detectamos um pico, que está relacionado à reação eutética $L \rightleftharpoons Fe_2Nd + Nd$, que, de acordo com o diagrama por nós proposto, é a reação estável do sistema, ocorrendo a 682°C. Na amostra, de composição também hipereutética Fe₂₀Nd₈₀, obtivemos um pico, relacionado à reação $L \rightleftharpoons Fe_2Nd + Nd$, acontecendo a temperatura de 682°C, e um segundo pico, relacionado a temperatura de “liquidus” da composição, medido a 711°C.

Na análise da amostra de composição hipoeutética Fe₃₀Nd₇₀, além dos picos relacionados às reações envolvendo líquido no sistema, detectamos também, na curva de resfriamento, um evento muito tênue à temperatura média de 659°C, que relacionamos à reação de decomposição eutectóide contida no diagrama de fases proposto para o sistema.

Como podemos perceber, os dados de análise calorimétrica estão de acordo com o diagrama de fases proposto para o sistema. Observamos também que esses

dados estão de acordo com os dados de análise metalográfica obtidos das amostras provenientes do calorímetro.

7.6. *Análise Termomagnética do sistema Fe-Nd*

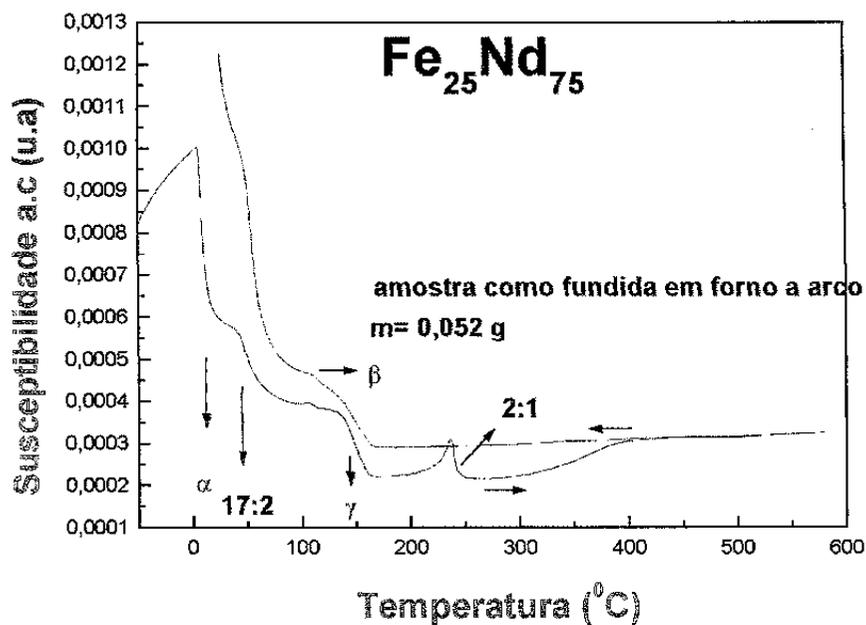
O intervalo de temperatura de análise para essas amostras também foi de -30°C até 600°C . Este limite superior de temperatura está associado, como no caso do sistema Fe-Pr, ao fato de que a(s) reação(ões) eutética(s) neste sistema também ocorrem logo acima de 650°C .

Os resultados da identificação das fases presentes nas amostras estão coletados na tabela XV. Tomamos como procedimento atribuir a cada transição uma fase denominada com uma letra grega. A literatura apenas reconhece a existência das fases $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ e $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$, com temperaturas de Curie de 54°C e 230°C , respectivamente^[11,22].

A figura 41 apresenta os gráficos obtidos para as amostras $\text{Fe}_{25}\text{Nd}_{75}$, que é a composição eutética nominal, e $\text{Fe}_{20}\text{Nd}_{80}$, ambas como fundidas em forno a arco. Em (41.1) observamos que a amostra também não alcançou o equilíbrio termodinâmico e por isso aparecem várias transições de fase. As temperaturas e as fases correspondentes às transições apresentadas nas duas amostras são dadas pela tabela XV. É fácil perceber do gráfico que durante o primeiro aquecimento ocorrem transformações irreversíveis na amostra. O primeiro sinal disso é o ligeiro aumento da susceptibilidade magnética a partir de 300°C . O segundo sinal é que a fase Fe_2Nd não aparece na curva de resfriamento. A fase que denominamos γ fica menos nítida na descida e aumenta consideravelmente a quantidade da fase $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$. Fazemos notar que a fase α continua presente no resfriamento.

Para a amostra hipereutética $\text{Fe}_{20}\text{Nd}_{80}$, mostrada em (41.2), observamos que não houve a formação das fases metaestáveis β e γ . Observamos nesse gráfico que no primeiro aquecimento, a fase Fe_2Nd não desaparece completamente, como para a amostra $\text{Fe}_{25}\text{Nd}_{75}$. No resfriamento também há um considerável aumento da fase $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$, e a fase α ainda continua presente.

1



2

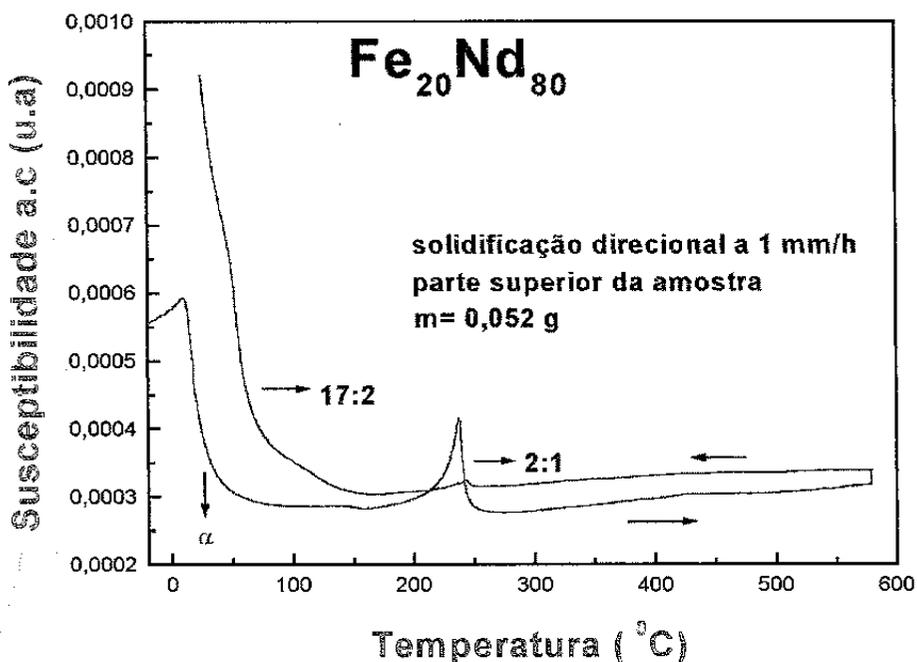


Figura 41-) ATM das amostras Fe₂₅Nd₇₅ e Fe₂₀Nd₈₀ como fundidas em forno a arco. (1) amostra Fe₂₅Nd₇₅, composição eutética nominal (2) amostra Fe₂₀Nd₈₀ que não contém as fases β e γ.

Tabela XV-) Amostra $Fe_{25}Nd_{75}$ como fundida em forno a arco

	m = 0,052 g				
	prep: como fundida em forno a arco				
Fases	α	17:2	β	γ	2:1
Amostra $Fe_{20}Nd_{80}$	17 ⁰ C	54 ⁰ C	***	***	242 ⁰ C
Amostra $Fe_{25}Nd_{75}$	12 ⁰ C	53 ⁰ C	106 ⁰ C	150 ⁰ C	243 ⁰ C
Temperatura média da transição de fase	14 ⁰ C	53 ⁰ C	106 ⁰ C	150 ⁰ C	242 ⁰ C

As figuras 42, 43 e 44 mostram alguns gráficos obtidos para as amostras de composição $Fe_{20}Nd_{80}$ como fundidas em forno a arco e depois submetidas à técnica de solidificação direcional às velocidades de 1 mm/h e 10 mm/h. Os gráficos apresentados correspondem às partes superior, mediana e inferior de cada amostra originada da solidificação direcional. Nesses gráficos identificamos os picos correspondentes às transições magnéticas sofridas pelas amostras no intervalo de temperatura medido.

Comparando os resultados obtidos das amostras retiradas das partes distintas do tarugo proveniente da solidificação direcional, podemos observar que, para as partes superiores das amostras solidificadas com as velocidades de 1 mm/h e 10 mm/h, ocorrem as transições relacionadas às fases $Fe_{17}Nd_2$, γ e Fe_2Nd , com T_c 's de 52⁰C, 166⁰C e 251⁰C, respectivamente. Para as partes medianas das amostras obtivemos as transições relacionadas às fases $Fe_{17}Nd_2$, γ e Fe_2Nd , com T_c 's de 52⁰C, 166⁰C e 253⁰C, respectivamente. Para a parte inferior da amostra de 1mm/h obtivemos as transições relacionadas à fase $Fe_{17}Nd_2$, com T_c de 52⁰C. No caso da amostra solidificada à 10 mm/h, detectamos somente as fases $Fe_{17}Nd_2$ e β , com T_c de 54⁰C e 105⁰C, respectivamente. Observamos indícios da fase β na amostra $Fe_{25}Nd_{75}$ como fundida, mas não na amostra $Fe_{20}Nd_{80}$, que deu origem às amostras solidificadas direcionalmente.

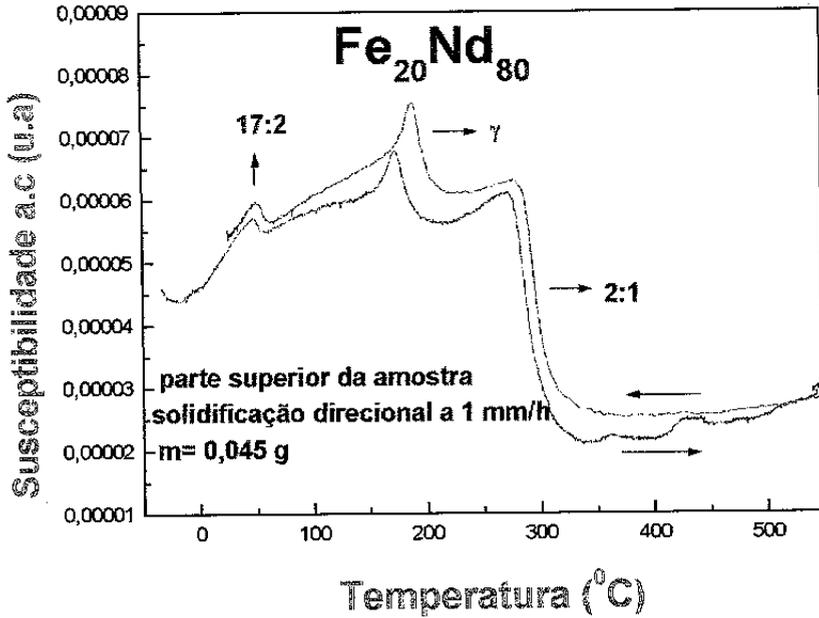
Como no caso do sistema Fe-Pr, se compararmos os resultados relacionados à amostra como fundida com os resultados relacionados às amostras solidificadas direcionalmente, notamos uma grande diferença entre os dois métodos de obtenção de

amostras, principalmente no que diz respeito às transições magnéticas no sistema. As amostras obtidas da fusão a arco provavelmente não alcançaram o equilíbrio termodinâmico, resultando na formação de fases metaestáveis no sistema.

As amostras obtidas com a técnica de solidificação direcional apresentaram um comportamento muito uniforme, isto é, notamos que as fases obtidas aparecem em todas as amostras solidificadas direcionalmente, com exceção da fase β , que aparece somente na parte inferior da amostra solidificada à velocidade de 10 mm/h, todavia, há um indicio da formação desta fase na parte superior da amostra, como podemos observar na figura 42.2. Este comportamento provavelmente está relacionado a essa velocidade de solidificação, que ainda seria alta em relação à nucleação das fases existentes no sistema.

A tabela XVI mostra os valores de temperatura dessas transições e as fases correspondentes às mesmas.

1



2

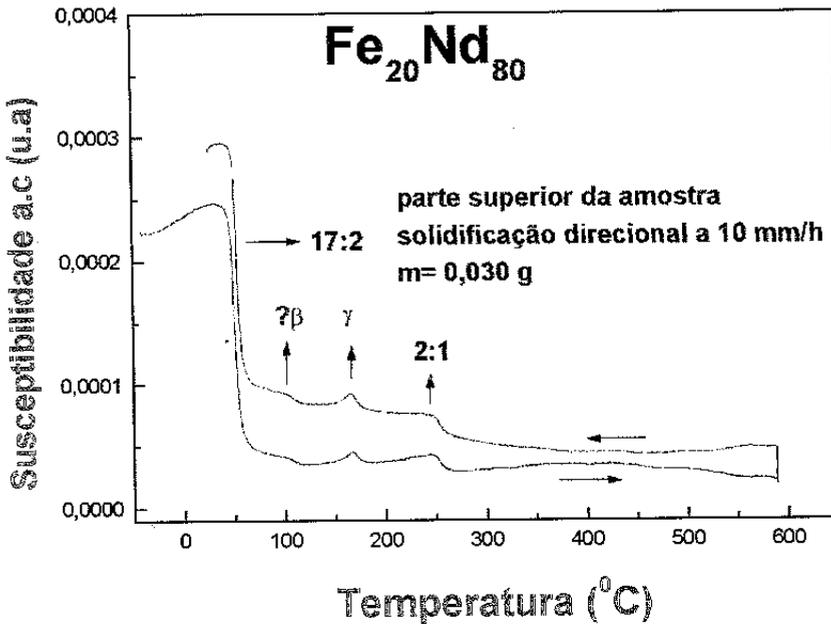
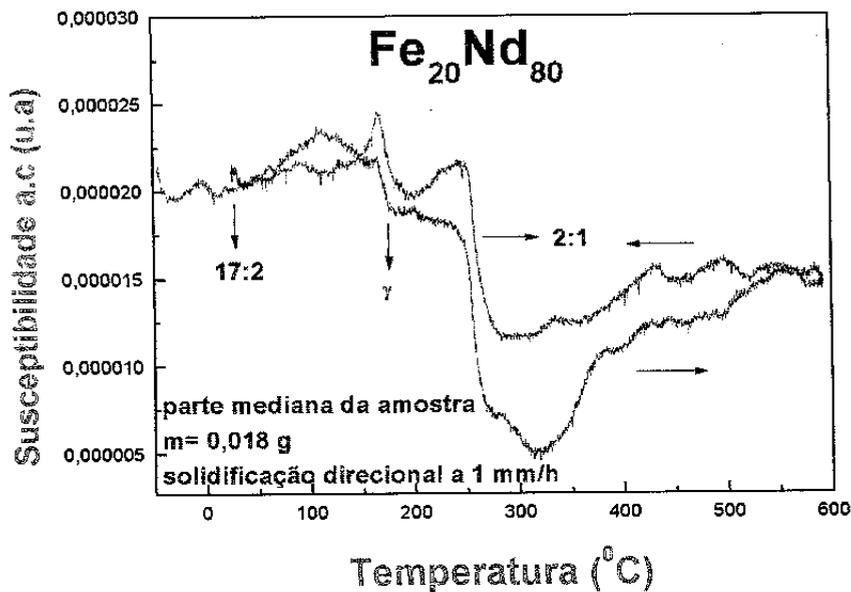


Figura 42-) ATM das amostras de composição $Fe_{20}Nd_{80}$ obtidas com a técnica de solidificação direcional as velocidades de 1 mm/h e 10 mm/h. (1) Parte superior da amostra solidificada a 1 mm/h. (2) Parte superior da amostra solidificada a 10 mm/h.

1



2

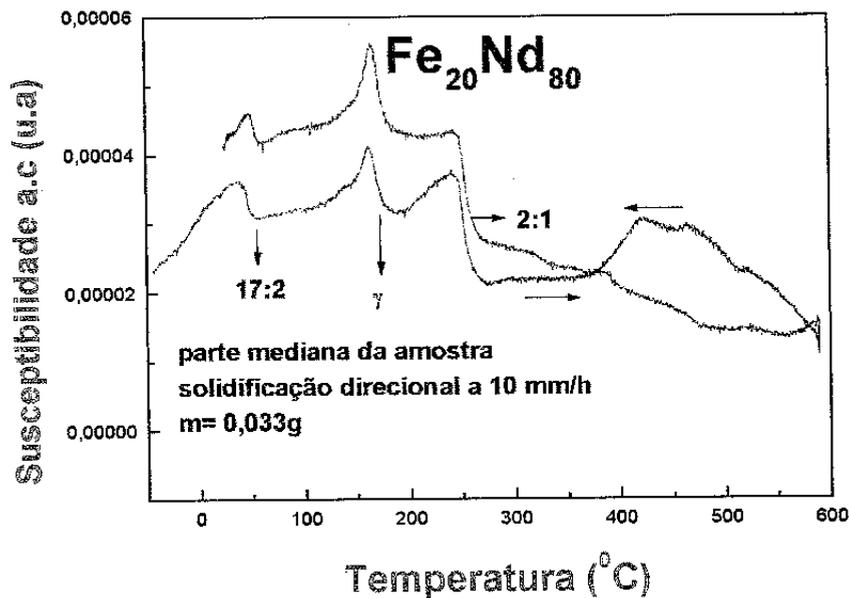
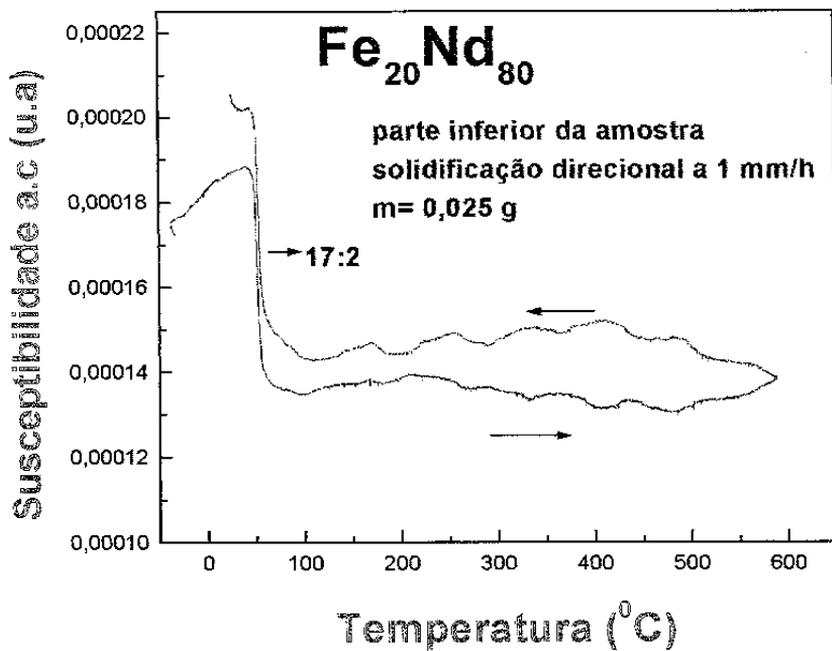


Figura 43-) ATM das amostras de composição $Fe_{20}Nd_{80}$ obtidas com a técnica de solidificação direcional as velocidades de 1 mm/h e 10 mm/h. (3) Parte mediana da amostra solidificada a 1 mm/h. (4) Parte mediana da amostra solidificada a 10 mm/h.

1



2

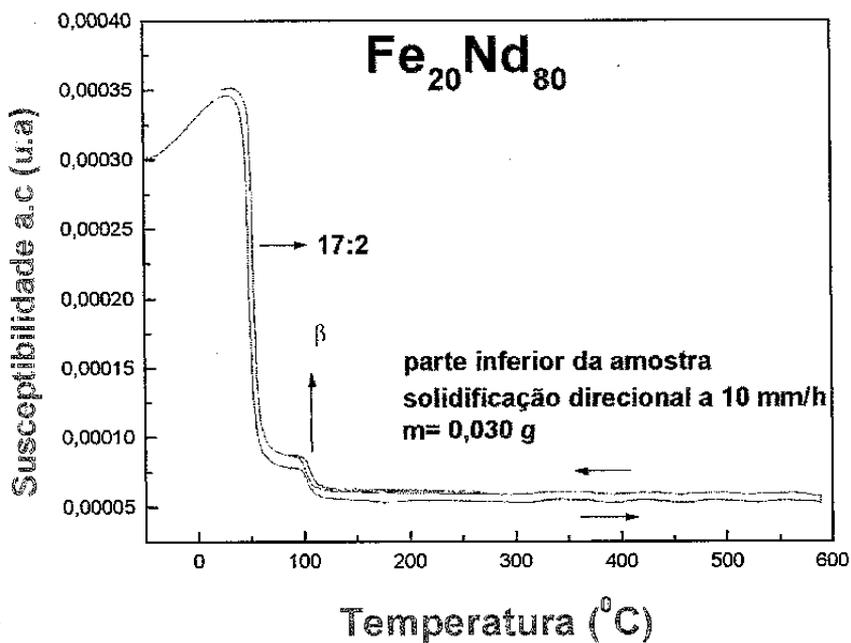


Figura 44-) ATM das amostras de composição Fe₂₀Nd₈₀ obtidas com a técnica de solidificação direcional as velocidades de 1 mm/h e 10 mm/h. (5) Parte inferior da amostra solidificada a 1 mm/h. (6) Parte inferior da amostra solidificada a 10 mm/h.

Tabela XVI-) Resultados de análise termomagnética das amostras de composição $Fe_{20}Nd_{80}$ obtidas com a técnica de solidificação direcional as velocidades de 1 mm/h e 10 mm/h.

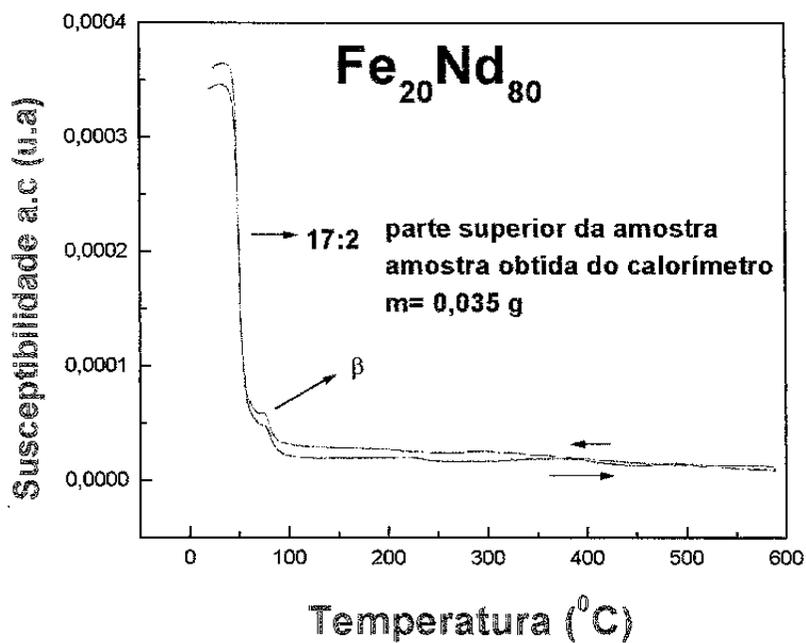
Amostra: $Fe_{20}Nd_{80}$	Parte superior da amostra				parte mediana da amostra				parte inferior da amostra			
	Fases	17:2	β	γ	2:1	17:2	β	γ	2:1	17:2	β	γ
Solidificação direcional a 1 mm/h	52°C	***	166°C	251°C	52°C	*	170°C	256°C	52°C	***	170°C	*
Solidificação direcional a 10 mm/h	52°C	***	167°C	251°C	52°C	*	162°C	251°C	54°C	105°C		*
Temperatura média	52°C	***	166°C	251°C	52°C	*	166°C	253°C	53°C	105°C	170°C	*

A figura 45 mostra dois gráficos obtidos para a amostra de composição $Fe_{20}Nd_{80}$ como fundida em forno a arco e depois submetida à análise calorimétrica no calorímetro Calvet. Os gráficos apresentados correspondem aos resultados obtidos das partes superior e inferior da amostra originada do calorímetro. Podemos identificar nessa amostra a formação das fases $Fe_{17}Nd_2$ e β , com temperaturas de Curie de 50°C e 80°C, respectivamente.

Embora o T_c medido para esta última fase seja 80°C, significativamente diferente do medido anteriormente para a fase β , que foi 105°C, é nossa opinião que trata-se da mesma fase. A alteração do T_c medido deve estar associada ao método de preparação das amostras.

Como podemos observar, as partes superior e inferior da amostra apresentam as mesmas fases. No calorímetro a amostra está numa região de temperatura uniforme, que varia muito lentamente, portanto, esse efeito já era esperado. A tabela XVII mostra os valores de temperatura dessas transições e as fases correspondentes às mesmas.

1



2

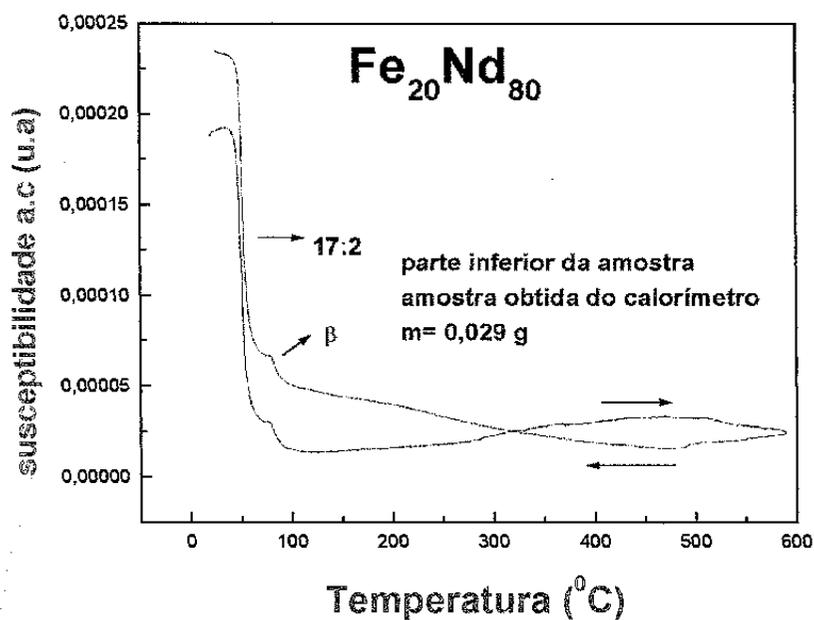


Figura 45-) ATM das amostras de composição $\text{Fe}_{20}\text{Nd}_{80}$ obtidas com o calorímetro Tian Calvet. (1) Parte superior da amostra (2) Parte inferior da amostra.

Tabela XVII-) Resultados de análise termomagnética das amostras de composição $Fe_{20}Nd_{80}$ obtidas com o calorímetro Tian-Calvet.

Amostra: $Fe_{20}Nd_{80}$	Amostra obtida do Calorímetro Tian-Calvet	
Fases	17:2	β
Parte superior da amostra	50 ^o C	79 ^o C
Parte inferior da amostra	50 ^o C	81 ^o C
Temp. Média	50 ^o C	80 ^o C

7.6.1. Conclusões

As amostras como fundidas desse sistema, não alcançaram o equilíbrio termodinâmico durante o resfriamento, o que resultou no aparecimento de muitas transições magnéticas nas mesmas quando submetidas à análise termomagnética. Estas transições estão relacionadas às fases metaestáveis que se formam no sistema, se o mesmo é resfriado a uma taxa relativamente alta, como no caso do forno a arco.

Para as amostras provenientes da solidificação direcional, há, como já dissemos, uma segregação de fases nas amostras. As medidas de ATM são consistentes com essas observações.

Para as amostras solidificadas direcionalmente à velocidade de 1 mm/h, nas partes superior e mediana da amostra, ocorrem as transições correspondentes às fases $Fe_{17}Nd_2$, à temperatura média de 52^oC, Fe_2Nd , à temperatura média de 251^oC e γ , à temperatura média de 166^oC. Todavia, na parte inferior da amostra não detectamos a transição relacionada à fase Fe_2Nd .

A figura 46 mostra uma micrografia obtida da amostra $Fe_{20}Nd_{80}$, solidificada direcionalmente à velocidade de 1 mm/h. Nessa micrografia vemos a formação de domínios magnéticos (D). Como sabemos, se um material possui ordenamento magnético a uma temperatura próxima à temperatura ambiente, no mesmo não há a possibilidade de se micrografar domínios magnéticos. Como nossa amostra apresenta domínios à temperatura ambiente, acreditamos que a sua temperatura de ordenamento magnético seja relativamente muito superior à temperatura ambiente. Assim concluímos que essa fase, de estequiometria Fe_2Nd , determinada por microsonda eletrônica, possui uma temperatura de Curie de 252^oC, visto que podemos relacionar

os dados de metalografia óptica e análise termomagnética, estando dessa maneira de acordo com a nossa proposta de diagrama de fases para o sistema Fe-Nd.

A fase γ , persistente nesse sistema, do ponto de vista da análise termomagnética, não pôde ser identificada por metalografia, em nossas amostras, nas microestruturas correspondentes.

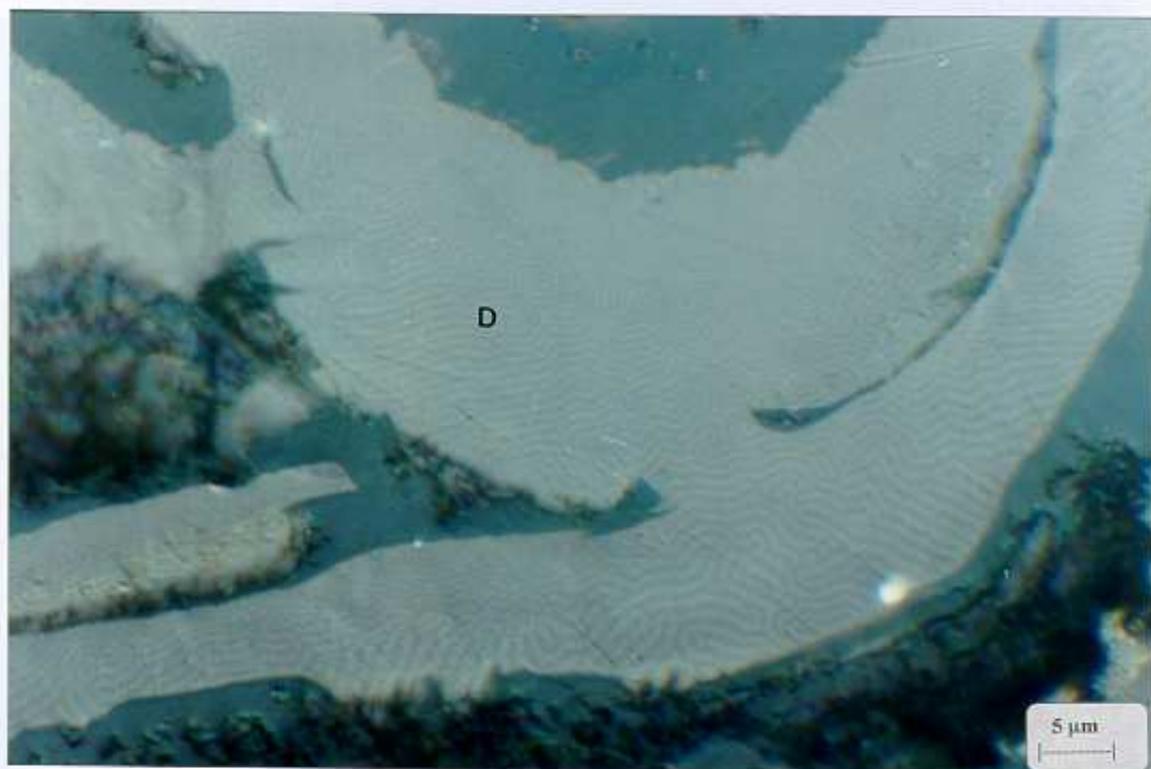


Figura 46-) Micrografia da amostra $Fe_{20}Nd_{80}$ solidificada direcionalmente à velocidade de 1 mm/h (Aumento de 2000 vezes). Parte superior da amostra. (D) domínios magnéticos

Para as amostras solidificadas direcionalmente a uma velocidade de 10 mm/h, notamos que aparece uma nova fase designada por β , que possui temperatura de Curie de 105^oC. Essa mesma fase aparece nas amostras submetidas à análise calorimétrica, todavia, com transição a 80^oC. Embora tenhamos designado as fases com essas temperaturas de Curie com o mesmo nome, sabemos que podem ser fases diferentes. Como não temos nenhuma indicação disso a partir das demais técnicas de análise, preferimos dizer que se trata de uma fase em que o T_c pode variar com as condições de preparação. Notamos que não observamos isso com nenhuma outra fase.

A solidificação direcional é ainda menos propícia à estabilização de fases do que o calorímetro, assim, podemos supor que a fase β da solidificação direcional poderia ser uma fase metaestável; enquanto a fase β , agora obtida no calorímetro, seria

uma fase estável no sistema. Todavia, não identificamos um correspondente metalográfico para essas fases, o que nos leva a concluir que novos experimentos ainda necessitam ser feitos.

Ressaltamos também que na parte inferior das amostras solidificadas direcionalmente não aparecem as fases Fe_2Nd e γ (ver as figuras 44.1 e 44.2), persistindo somente as transições relacionadas às fases $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ e β para a amostra solidificada à 10 mm/h. Esses resultados estão de acordo com o diagrama de fases proposto para o sistema.

8. Conclusões

O objetivo de nosso trabalho, como já mencionamos, é propor um novo diagrama de equilíbrio de fases para os sistemas Fe-Pr e Fe-Nd. Vamos então apresentar as novas propostas para os diagramas de ambos os sistemas.

8.1. O sistema Fe-Pr:

Com o objetivo de entender melhor as relações de fases existentes no sistema Fe-Pr, na região rica em terra rara do diagrama de fases, utilizamos várias técnicas experimentais, como análise térmica, análise metalográfica, microsonda eletrônica e a técnica de solidificação direcional. Baseando-se nessas análises, propomos o novo diagrama de fases do sistema Fe-Pr, que é mostrado na figura abaixo:

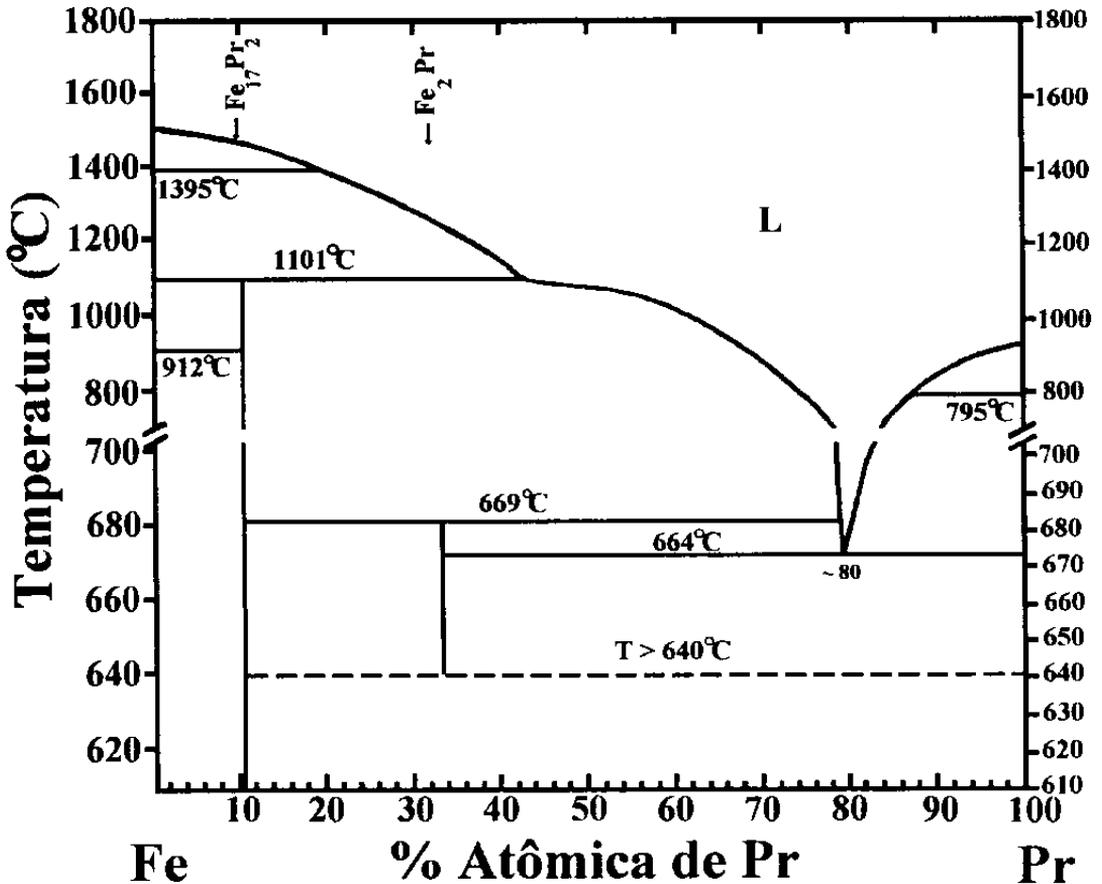


Figura 47-) Proposta de um novo diagrama de fases para o sistema binário Fe-Pr

Nesse diagrama, que é muito semelhante ao proposto por Hoyos^[1], retiramos a fase de estequiometria $\text{Fe}_3\text{Pr}_{13}$, pois não a detectamos em nossas análises, como já temos afirmado. Ressaltamos que a região em torno da temperatura de reação eutética, na parte inferior do diagrama, está ampliada por um fator de dez em relação à parte superior. Nele estão desenhadas as isotermas relacionadas às reações citadas acima.

Este diagrama é composto por uma reação peritética para a formação da fase $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$, à temperatura de 1101°C . Essa fase possui temperatura de Curie de 16°C , que é um valor um pouco mais elevado do que o valor obtido por outros autores^[1,6,20,21]. Temos também uma outra reação peritética, à temperatura de 669°C , que é a temperatura de formação da fase Fe_2Pr , que possui temperatura de Curie de 44°C , e não 231°C , como citado na literatura^[1,6].

As análises termomagnéticas efetuadas nesse sistema revelaram as duas transições relacionadas às fases citadas acima, e os dados de análise metalográfica também revelaram somente a existência dessas fases, juntamente com a fase Pr puro. Esses resultados nos levaram a concluir que a fase Fe_2Pr possui o T_c de 44°C , que é muito inferior do T_c obtido para a fase Fe_2Nd , que será apresentada a seguir. Considerando todas as semelhanças entre os dois sistemas, seria de se esperar que a transição magnética das fases de estequiometria Fe_2TR ($\text{Tr} = \text{Pr}$ ou Nd) fossem muito próximas, todavia, os nossos dados mostram que, com relação a essas fases, isso não é observado.

A temperatura da reação eutética está indicada como sendo 664°C . Notamos que a reação eutética se dá com a fase Fe_2Pr , e é descrita na forma $\text{L} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{Pr} + \text{Pr}$. O ponto eutético é indicado como estando aproximadamente na composição $\text{Fe}_{20}\text{Pr}_{80}$. Acreditamos que o ponto eutético tem composição ligeiramente mais rica em terra rara, uma vez que as medidas calorimétricas indicam a ocorrência de duas reações para a estequiometria $\text{Fe}_{21}\text{Pr}_{79}$, enquanto se espera, do diagrama proposto, que para a composição eutética observe-se uma única reação.

Observamos também uma isoterma, ainda não identificada completamente, para a reação de decomposição eutectóide da fase Fe_2Pr proposta para o sistema. Essa reação ocorre a uma temperatura superior a 640°C e é descrita na forma $\text{Fe}_2\text{Pr} \rightleftharpoons \text{Fe}_{17}\text{Pr}_2 + \text{Pr}$.

8.2. O Sistema Fe-Nd:

O estudo do sistema Fe-Nd deu-se de maneira semelhante ao do Fe-Pr. Os resultados obtidos das diversas técnicas de análise nos proporcionaram subsídios para propor uma nova configuração para o diagrama de fases desse sistema. Fazemos notar que esse diagrama é muito parecido com o diagrama proposto para o sistema Fe-Pr. O novo diagrama de fases para o sistema Fe-Nd está ilustrado na figura abaixo.

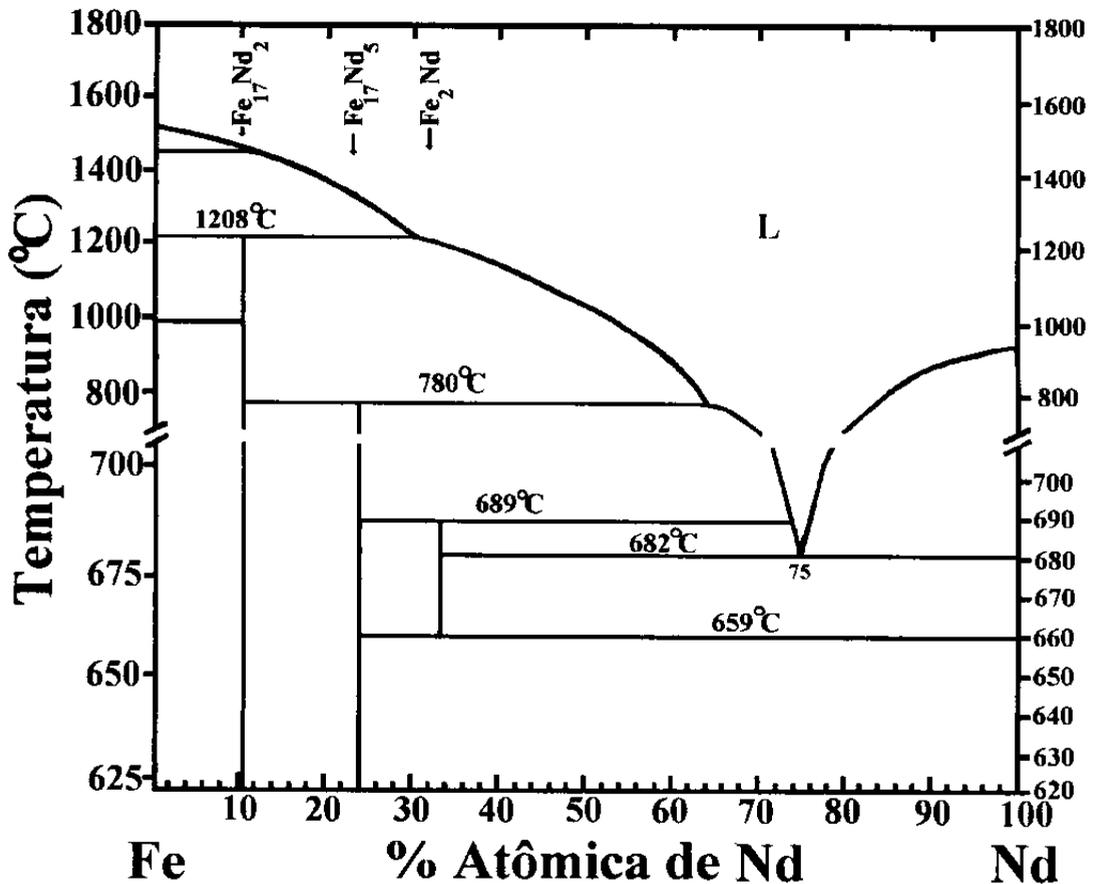


Figura 48-)Proposta de um novo diagrama de fases para o sistema binário Fe-Nd

Nesse diagrama podemos observar três isotermas relacionadas à reações peritéticas do sistema. Observamos uma reação peritética para a formação da fase Fe₁₇Nd₂, à temperatura de 1208^oC, que possui temperatura de Curie de 52^oC. Uma segunda reação peritética, ocorrendo à temperatura de 780^oC, que é a reação de

formação da fase $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$, que possui um T_c de 230°C , e finalmente uma terceira reação peritética, à temperatura de 688°C , que é a temperatura de formação da fase Fe_2Nd , que possui temperatura de Curie de 252°C . Ressaltamos que essa fase à temperatura ambiente é magneticamente anisotrópica, pois domínios magnéticos são observados. A reação eutética é descrita na forma $L \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{Nd} + \text{Nd}$, à temperatura de 682°C . O ponto eutético está indicado na composição $\text{Fe}_{25}\text{Nd}_{75}$. Observamos uma isoterma à temperatura de 659°C , que está relacionada à reação de decomposição eutectóide da fase Fe_2Nd , descrita na forma $\text{Fe}_2\text{Nd} \rightleftharpoons \text{Fe}_{17}\text{Nd}_5 + \text{Nd}$. Os dados obtidos da análise termomagnética revelam a existência de outras fases ferromagnéticas nesse sistema, todavia, não observamos constituintes microestruturais que pudessem ser relacionados às mesmas. Ressaltamos, porém, que o diagrama apresentado está de acordo com a maioria dos dados coletados nesse trabalho, e é a configuração mais apropriada no presente momento.

8.3. *Conclusões Gerais*

Podemos dizer que na região do eutético ambos os sistemas apresentam o mesmo comportamento, com três reações ocorrendo em um pequeno intervalo de temperatura (30°C para o caso do Fe-Nd).

Podemos dizer também que esse é o principal motivo da grande dificuldade experimental do estudo desses sistemas nessa região de composição e temperatura. Neste contexto, a análise calorimétrica e a técnica de solidificação direcional, com suas inerentemente baixas taxas de variação de temperatura, são essenciais para ajudar a elucidar as relações de fases destes sistemas.

8.4. Perspectivas Futuras

É nossa convicção que novas análises ainda precisam ser realizadas nesses sistemas, para que possamos aclarar melhor as relações de fases existentes nos mesmos. No caso do sistema Fe-Pr, serão necessárias medidas de análise termomagnética em baixas temperaturas, para que possamos verificar se não há fases no sistema que possuam ordenamento magnético nessas condições. O equipamento para tais análises já se encontra em funcionamento em nosso laboratório. Relembramos que fases compostas por óxidos foram observadas, e por isso medidas detalhadas de microsonda eletrônica não necessárias para que se possa esclarecer quais fases são essas, bem como determinar suas estequiometrias. Por último, novas análises calorimétricas precisam ser feitas no sistema Fe-Pr, pois, a temperatura citada para a reação eutectóide do sistema precisa ser detectada para que se possa dar uma configuração definitiva para o diagrama de fases do sistema.

Para o sistema Fe-Nd ainda fazem-se necessárias a solidificação direcional de ligas de composição hipoeutética, bem como um estudo calorimétrico da amostra de composição eutética do sistema. É necessário também que se façam medidas de análise termomagnética em baixas temperaturas.

9. *Referências Bibliográficas*

[1] F.H. Hoyos,

“Construção de um Forno de Lâmpadas para a Análise Térmica de Smith e a sua Aplicação ao Estudo do Sistema Fe-Pr”. Tese de Mestrado. IFGW-Unicamp. Campinas. Sp. Brasil. 1996

[2] P.W. Bridgman,

Proc. Amer. Acad. Arts. Sci., **60**, 305 (1925)

[3] A.A. Coelho,

“Preparação e Caracterização de Monocristais das Fases Fe₁₇TR₂(TR= Terras Raras)”. Tese de Doutorado. IFGW-Unicamp. Campinas. SP. Brasil. 1997

[4] F.N. Rhines,

“Phase Diagram in Metallurgy”. McGraw-Hill Book Company. New York. 1956

[5] F.A.O. Cabral e S. Gama

“Phase Coexistence and Coercivity in the Fe-Nd and Fe-Pr Systems”. Journal of the Less-Common Metals, 167(1990)31-43

[6] F.A.O. Cabral,

“Relações de Fases e Propriedades Magnéticas nos Sistemas Fe-R e Fe-R-B (R=Nd,Pr)”. Tese de Doutorado. IFGW-Unicamp. Campinas. SP. Brasil. 1991

[7] E.J Ramirez Plaza,

“Aplicação da Microanálise Eletrônica ao Estudo da Difusão de Elementos Ultraleves em Matrizes Intermetálicas”. Tese de Mestrado. IFGW-Unicamp. Campinas. SP. Brasil. 1994

[8] C.C. Colucci,

“Características Estruturais e Magnéticas de Compostos TR₂Fe₁₇N_x (TR=terra-rara)”. Tese de Doutorado. IFGW-Unicamp. Campinas. SP. Brasil. 1990

[9] E. Morais, e S. Gama,

“Microfurnace Thermomagnetic Analyser for the -30 °C to 1000 °C”. Submetido à publicação. IFGW-Unicamp. Campinas. Brasil. 1996.

[10] A.C. Neiva, T. Yonamine, F.J.G. Landgraf, F.P.Missel,

Sixth Inter. Symp. On Magnetic. Anisotropy and Coercivity im Rare-Eath - Transition Metal Alloys, vol.2, p.236, Pittsburg, USA. 1992

[11] A.C. Neiva,

“Diagrama de Fases de Interesse para a Produção de Imãs Permanentes Pr-Fe-B e Sm-Ti-Fe”. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da USP. São Paulo. S.P. Brasil. 1993

[12] H.R. Kirchmayer, E. Burzo

“Magnetic Properties of Rare-Earth Elements, Alloys and Compounds”. Landolt-Bernstein. 1990. vol19. subvol. d1 (Springer)

[13] O. Kubaschewki,

“Iron Binary Phase Diagrams”. Spriger-Verlag. Berlim. 1982

[14] R.C. Mackenzie,

“Differential Thermal Analysis”. Academic Press Inc. Londres. 1970

[15] C.S. Smith,

“A Simple Method of Thermal Analysis Permitting Quantitative Measurements of Specific and Latent Heats”. Trans. Am. Inst. Min. Metall. Engrs. vol-137(236-244)

- [16] P.W. Atkins,
“Physical Chemistry”. Oxford University Press. Oxford. GRB. 1995
- [18] J.M.D. Coey, H. Sum,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Vol. 87. P.251-254. 1990
- [19] J.J Croat, J.F. Herbst, R.W. Lee, F.E. Pinkerton,
Journal Applied Physics, vol.55. p.2078. 1984
- [20] F.A.O. Cabral, S. Gama,
“Evolution of Stable and Metaestable Phases and Coercivity in Rare-Earth-Rich Alloys of the Nd-Fe and Pr-Fe systems”. IEEE Transaction on Magnetics. Vol.26. n°.5 .p.2662. 1990
- [21] F.A O. Cabral, S. Gama, R.S. Turtelli, F.L.A. Machado,
“Magnetic Behavior Of the Rare-Earth Binary R-Fe Alloys”.IEEE Transaction on Magnetics. Vol.25. n°.5. p.3318. 1989
- [22] G. Schneider, F.J Landgraf, F.P. Missel,
J. Less-Common Metals. vol.153. p.169. 1989
- [23] A.E. Ray,
“The Iron Praseodymium Phase Diagram”. Technical Report APML-TR-69-239. Force Air Material Lab. Wright-Patterson Air Force Base. Ohio. USA. 1969
- [24] J.L. Sánchez Llamazares, F. Caderon, F. Bolzoni, F. Leccabue, X.R. Hua, J.P. Nozières,
“Magnetic Analysis of Rare-Earth-Rich $Re_{100-x}Fe_x$ (Re= Pr, Nd; $2.5 \leq x \leq 40$) As-Cast Binary Alloys”.Journal of Magnetism and Magnetic Materials. vol.86. p.307-314. North Holland. 1990
- [25] David Jiles,

[26] B. D. Cullity,

Introduction to Magnetic Materials - Addison-Wesley Publishing Co. 1972

[27] F.A.O. Cabral, S., E. de Moraes, N. L. Sanjurjo e C. A. Ribeiro,

Intermag'96 (abril 1996); e 14Th Internat. Workshop Rare-Earth Magnets and Their Applications. 1996

[28] E.V. Obrucheva, B.V. Jalnin, V.P. Menushenkov, A.M. Gabay,

“The Phases Formation and Crystalization in Rapidly Quenched Fe-Nd-Based Alloys”. Magnetic Anisotropy and Coercivity In Rare-earth Transition Metal Alloys. 9th Internacionl Symposium. vol.2. p.136-141. 1996

[29] E.V. Obrucheva, B.V. Jalnin, V.P. Menushenkov, A.M. Gabay,

“The Phases and Grain Structure Formation at Nonequilibrium Solidification of the Fe-Nd-Based Alloys. Magnetic Anisotropy and Coercivity In Rare-earth Transition Metal Alloys. 9th Internacionl Symposium. vol.2. p.142-151. 1996

[30] F.J.G. Landgraf, G.S. Schneider, V. Villas-Boas, F. J. Missel,

Journal of the Less-Common Metals. P.163. 1990

[31] H. Sun, J.M.D. Coey, Y. Otani, D.F.P. Hurley,

J. Phys. Conden. Matter 2. p.6465-6470. 1990

[32] J.M.D. Coey, H. Sun, J.F. Lawler, J.E.M. Allan

J. Appl. Phys. 69. 5. p.3007. 1991

[34] E. Calvet, H. Prat, “Récents Progrès en Microcalorimétrie”. Dunod. Paris. 1959

[35] E. Calvet, J. Chim. Phys. vol 59. P. 319-323. 1962

- [36] K. H. J. **Buschow**, Rep. Prog. Phys. 54. 1123-1213. 1991
- [37] H. **Gleiter**, Prog. Mat. Science, 33, 323.1989
- [38] A. **Coelho**, I. Santos, S. Gama. "Obtenção e Caracterização de Cadinhos Cerâmicos para Fusão de Fases Fe-R (R= terra rara), XVIII CBRAVIC. Petrópolis - RJ. 1997
- [39] I. A. **Santos**, A. Coelho, S. Gama, C. Ribeiro. "Utilização da Técnica de Solidificação Direcional no Estudo do Sistema Binário Fe-Pr".. XVIII CBRAVIC Petrópolis - RJ. 1997
- [40] I. A. **Santos**, E. Moraes, S. Gama, C. Ribeiro. "Utilização da Técnica de Solidificação Direcional no Estudo dos Sistemas Fe-Pr e Fe-Nd". XX ENFMC. Caxambú-MG. 1997
- [41] M. **Sagawa**, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, Y. Mitsuura, "New Material for Permanent Magnets on a Base of Nd and Fe". J. Applied Phys.. vol. 55. 1984
- [42] J. **Ormerod**. "The Physical Metallurgy and Processing of Sintered Rare-Earth Permanent Magnets". J. Less-Common Metals. vol. 111. 1985
- [43] F. Z. **Lian**, F. Pourian, S. Simizu, S. G. Sankar, W. R. Wallace. J. Applied Phys. vol. 75. 1994
- [44] K. J. **Strnat**, "Ferromagnetic Materials". vol. 4. 1988
- [45] R. **Grössinger**, X. C. Chou, J. Phisique. Vol. 49. 1988
- [46] F. J. **Landgraf**, "Transformações de fase no sistema Fe-Nd-B". Tese de Doutorado. Poli-USP. 1992