

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

RELAÇÕES DE FASES E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS
NOS SISTEMAS Fe-R e Fe-R-B (R = Nd, Pr)

Autor : Francisco de Assis Olimpio Cabral *autor*
Orientador: Prof. Dr. Sergio Gama *rit*

data
04/91

Trabalho apresentado à Comissão
de Pós Graduação da Faculdade de
Engenharia Mecânica como parte dos
requisitos para obtenção do Título de
Doutor em Engenharia Mecânica

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL
DA TESE DEFENDIDA POR _____
E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM _____

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

ORIENTADOR

Biblioteca FFF FFM FFO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

RELAÇÕES DE FASES E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS NOS
SISTEMAS Fe-R e Fe-R-B (R = Nd, Pr)

Autor: Francisco de Assis Olimpio Cabral

Orientador: Prof. Dr. Sergio Gama

Aprovado por:

Prof. Dr. Sergio Gama

Presidente

Prof. Dr. Paulo Roberto Mei

Prof. Dr. Roberto de Toledo Assumpção

Prof. Dr. Frank Patrick Missell

Prof. Dr. Aba Israel Cohen Persiano

Campinas, 03 de abril de 1991

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

RELAÇÕES DE FASES E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS
NOS SISTEMAS Fe-R e Fe-R-B (R = Nd, Pr)

Trabalho apresentado à comissão
de Pós-Graduação da Faculdade
de Engenharia Mecânica como
parte dos requisitos para
obtenção do título de Doutor em
Engenharia Mecânica.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos ao Prof. Sérgio Gama que além da dedicação e excelente orientação prestada a este trabalho, revelou-se grande amigo e colega. Também ao Prof. Paulo Mei, que como orientador de programa, prestou todo o apoio necessário à execução do mesmo.

Aos professores, técnicos e colegas do Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas do Instituto de Física Gleb Wataghin, onde foi realizado este trabalho, pelo incentivo, humanismo e espírito científico. Particularmente agradeço aos técnicos Sr. Orival, Sr. Valter pela confecção de peças e montagem dos arranjos experimentais, e a Srta. Cleusa pelo excelente trabalho na preparação de amostras para análise metalográfica.

DEDICATÓRIA

A
Fátima, Thiago, Tiara e André
pela incrível compreensão,
apoio e alegrias vividas

RESUMO

As relações de fases e propriedades magnéticas dos sistemas Fe-R e Fe-R-B (R = Nd e Pr), foram estudadas através de Metalografia Óptica, Análise Térmica Diferencial, Análise Termomagnética AC, Microsonda Eletrônica, Difração de Raio-X e Medidas de Coercividade.

No sistema Fe-Nd é encontrada uma nova fase estável, ferromagnética, com Tc de 231°C e composição 22,7 % at.Nd. Ligas binárias Fe-Nd e Fe-Pr, ricas em Nd ou Pr, solidificam-se através de uma reação eutética metaestável que resulta na precipitação de uma fase metaestável, ferromagnética, finamente distribuída na matriz de Nd ou Pr, e que confere à essas ligas altos valores de coercividade. Em ligas hipereutéticas, de ambos os sistemas, as fases metaestáveis suprimem a formação do composto $Fe_{17}R_2$.

Em ligas Fe-Pr ricas em Fe, a contaminação por oxigênio tem o efeito de decompor o composto $Fe_{17}Pr_2$ em Fe e Pr_2O_3 . Também neste sistema, é encontrada uma fase com razão Fe:Pr de 2:3, em ligas ricas em Pr, que interpretamos ser estabilizada por oxigênio.

No sistema ternário Fe-Nd-B o estudo da solidificação próxima ao composto $Fe_{14}Nd_2B$ concorda bem com os dados da literatura, exceto a observação de uma nova fase ferromagnética, com Tc de $287 \pm 3^\circ C$ detectada nas análises termomagnética de algumas dessas ligas ricas em Fe. Também é proposta para este sistema uma secção isotérmica a $700^\circ C$, na região pobre em Boro, que inclui a convivência da nova fase binária com 22,7 % at.Nd.

Em ligas ternárias Fe-Nd-B e Fe-Pr-B ricas em Nd ou Pr, na condição como fundidas, as análises magnéticas mostram duas fases ferromagnéticas com Tc = 246 e $287^\circ C$ para o sistema com Nd, e duas com Tc = 223 e $268^\circ C$ para ligas com Pr. Em ambos os casos, essas fases são formadas através de uma solidificação eutética do líquido rico em Nd ou Pr, e suprime a formação do $Fe_{14}RB$ nas ligas mais ricas em R. Na

condição com fundidas, ligas com 80 % at.Nd apresentam uma coercividade de 4,5 KOe e com 80 % at.Pr apresentam uma coercividade tão alta quanto 15,5 KOe. No sistema com Nd, um recozimento a 600°C dissolve a fase com $T_c = 246^\circ\text{C}$ e precipita o composto $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$, que passa a conviver com a fase de $T_c = 287^\circ\text{C}$. No sistema com Pr, esse recozimento dissolve a fase com $T_c = 223^\circ\text{C}$ e precipita o $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}$, que passa a conviver com a fase ferromagnética de $T_c = 268^\circ\text{C}$. Em ambos os casos essa modificação na microestrutura é acompanhada de um aumento na coercividade. Isto sugere que a dissolução de fases metaestáveis e a presença de uma outra fase ferromagnética adicional na região intergranular dos magnetos sinterizados de Fe-Nd-B e Fe-Pr-B, sejam os fatores requeridos para se obter os altos valores de coercividade nesses materiais.

ABSTRACT

The phase relations and magnetic properties of the Fe-R and Fe-R-B (R = Nd, Pr) were studied by metallography, Differential Thermal Analysis, Micro-analysis, X-Ray Diffractions and Coercivity Measurements.

In the Fe-Nd system a new stable ferromagnetic phase with 22,7 % at.Nd and $T_c = 231^\circ\text{C}$ is found. Rich-Nd Fe-Nd alloys and rich-Pr Fe-Pr alloys, solidify through a metastable eutectic reaction with ferromagnetic metastable phases precipitation which results in high coercivities. The oxygen contamination in the rich-Fe Fe-Pr alloys decomposes the $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ compound into Fe and Pr_2O_3 . Also, in the Fe-Pr system a new phase with 2:3 ratio Fe:Pr, possibility stabilized by oxygen, is found.

In the Fe-Nd-B ternary system the solidification in the neighborhood of the $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ was studied. A new ferromagnetic phase with $T_c = 287 \pm 3^\circ\text{C}$ is observed in the TMA measurements. A 700°C isothermal section included the new binary phase was determined.

Magnetic analysis shows two ferromagnetic phases with $T_c = 246$ and 287°C in as-cast Nd-rich Fe-Nd-B alloys. Also, in the Fe-Pr-B system, magnetic analysis shows two ferromagnetic phases with $T_c = 223$ and 268°C in as-cast Pr-rich alloys. For both ternary systems an annealing at 600°C dissolves the phases with $T_c = 246$ or 223°C and precipitates $\text{Fe}_{14}\text{R}_2\text{B}$. This results in an H_c increase from 4,5 KOe in the as-cast to annealing condition for an $\text{Fe}_{15}\text{Nd}_{80}\text{B}_5$ alloy, and from 15,5 KOe in the as-cast to above 18 KOe annealing condition for an $\text{Fe}_{15}\text{Pr}_{80}\text{B}_5$ alloy. This suggests that the dissolution of the metastable phases and the presence of additional ferromagnetic phases in the intergranular regions of sintered Fe-R-B magnets might be the key factors in obtaining the high coercivities.

INDICE

	página
1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Considerações Gerais.....	1
1.2 - Interesse nas relações de fases dos sistemas Fe-R-B (R = Nd, Pr).....	4
1.3 - Objetivos deste trabalho.....	6
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 - Os sistemas binários.....	7
2.1.1 - Ferro-Neodímio.....	7
2.1.2 - Ferro-Praseodímio.....	10
2.1.3 - Ferro-Boro.....	14
2.1.4 - Neodímio-Boro.....	15
2.2 - O sistema ternário Ferro-Neodímio-Boro....	17
2.2.1 - Relações de fases.....	17
2.2.2 - Os compostos $Fe_{14}R_2B$ (R = Elemento Terra Rara).....	21
2.2.3 - Microestrutura e propriedades magnéticas.....	24
3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
3.1 - Preparação de amostras.....	28
3.1.1 - Fusão.....	28
3.1.2 - Pares de difusão.....	29
3.1.3 - Tratamento térmico.....	29

3.2 - Métodos de análises.....	30
3.2.1 - Metalografia ótica e microdureza.....	30
3.2.2 - Análise Térmica Diferencial.....	32
3.2.3 - Análise Termomagnética AC.....	38
3.2.4 - Microsonda eletrônica, Raio-X e medi- das de coercividade.....	43
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1 - O sistema binário Ferro-Neodímio.....	45
4.1.1 - Microestrutura.....	45
4.1.2 - Uma nova fase estável no sistema Fe-Nd	48
4.1.3 - Análise Térmica diferencial.....	53
4.2 - O sistema binário Ferro-Praseodímio.....	59
4.2.1 - Microestrutura.....	59
4.2.2 - Oxidação no sistema Fe-Pr.....	65
4.2.3 - Medidas de ATD.....	68
4.2.4 - Otimização do sistema Fe-Pr.....	72
4.3- Microestrutura e coercividade de ligas bi- nária Fe-Nd e Fe-Pr ricas em Nd e Pr.....	77
4.3.1 - Ligas Fe-Nd ricas em Nd.....	77
4.3.2 - Ligas Fe-Pr ricas em Pr.....	85
4.4 - O sistema ternário Fe-Nd-B.....	93
4.4.1 - Solidificação próxima ao composto Fe ₁₄ Nd ₂ B.....	93
4.4.2 - Secção isotérmica a 700°C incluindo a nova fase binária.....	98

4.5 - Microestrutura e coercividade em ligas ternárias Fe-Nd-B e Fe-Pr-B ricas em Nd e Pr.....	104
4.5.1 - Ligas Fe-Nd-B ricas em Nd.....	105
4.5.2 - Ligas Fe-Pr-B ricas em Pr.....	109
4.5.3 - Convivência da nova fase "M" nos sistemas ternários.....	116
5. CONCLUSÕES.....	119
5.1 - Dos sistemas binários.....	119
5.1.1 - Ferro-Neodímio.....	119
5.1.2 - Ferro-Praseodímio.....	120
5.2 - Dos sistemas ternários.....	122
5.2.1 - Ligas Fe-Nd-B próximas ao composto $Fe_{14}Nd_2B$	122
5.2.2 - Microestrutura e coercividade de ligas Fe-Nd-B e Fe-Pr-B ricas em Nd e Pr....	123
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	125

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Considerações gerais

Os materiais inicialmente usados como magnetos permanentes foram os aços carbono com pequenas adições de Tungstênio, com ou sem Cobalto, e seu uso permaneceu até os anos 30 quando foram introduzidas as ligas conhecidas como ALNICOS. Essas ligas são endurecidas por precipitação e o segredo de sua performance superior é o conjunto de finos precipitados dispersos na matriz servindo como centros ancoradouros de paredes de domínios magnéticos. Os alnicos foram sucedidos, em termos de produto-energia $(BH)_{\max}$, por outros materiais, como ferrita hexagonal de Bário, ligas de Ferro e Cobalto com Platina e ligas de Alumínio e Níquel com ou sem Cobalto.

A introdução de ligas de terras raras com elementos ferromagnéticos de transição, nos anos 60, levou a um grande incremento nas figuras de mérito $(BH)_{\max}$. A Figura 1.1 mostra esse desenvolvimento descrito, colocando o valor de $(BH)_{\max}$ em função do tempo, apresentando os principais materiais usados desde o início do século (1). Desses materiais, o de maior importância é o Samário-Cobalto. Por exemplo, os ímãs permanentes de SmCo_5 sinterizados e o de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ apresentam um produto-energia $(BH)_{\max}$ duas a três vezes maior que os magnetos de Platina-Cobalto e os alnicos, e cinco a vinte vezes maior resistência a demagnetização (1).

Mais recentemente, a descoberta por Sagawa et al. (2) de uma liga sinterizada de Ferro-Neodímio-Boro baseada no composto $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ tem atraído a atenção de muitos pesquisadores como material de uso potencial como magneto permanente. Um produto-energia $(BH)_{\max}$ recorde é alcançado a uma composição de $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$, com excesso de Neodímio e Boro comparada com a composição estequiométrica do composto $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$.

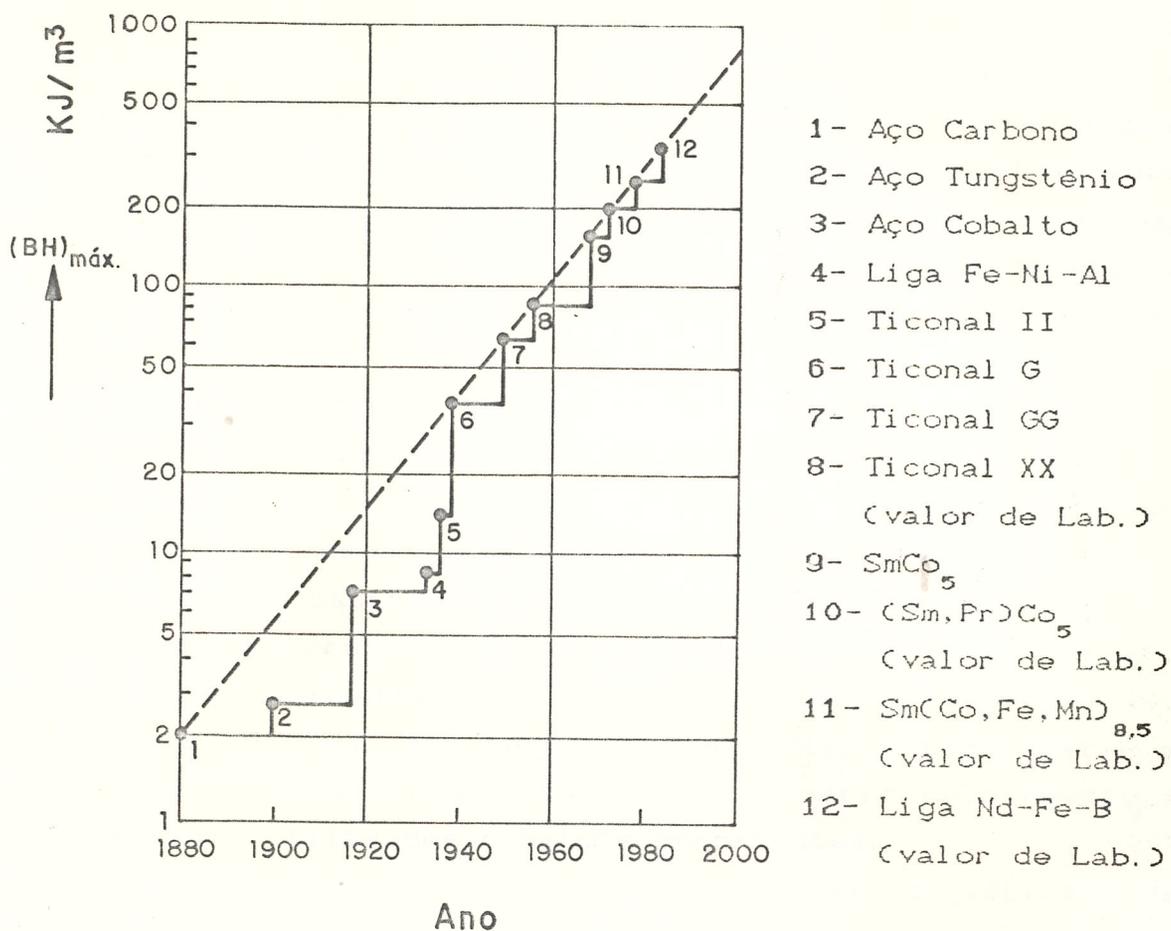


Figura 1.1 - Performance dos magnetos permanentes. Mostra os valores alcançados do máximo produto-energia $(BH)_{\text{máx.}}$ durante este século.

A grande vantagem desse material frente ao Samário-Cobalto reside no preço e disponibilidade dos elementos componentes. O Cobalto, considerado um material estratégico, uma vez que as maiores reservas minerais desse elemento se encontram no sul da África, região em permanente conflito político, pode agora ser substituído pelo Ferro, o metal mais abundante na crosta terrestre. O Neodímio, um metal terra rara leve, ocorre sempre combinado com outros elementos de terra rara como La, Ce, Pr, Sm e elementos do grupo do ítrio, sendo que o teor de Neodímio no minério, é mais alto que o teor das outras terras raras. Atualmente as indústrias de terras raras trabalham essencialmente com dois tipos de minérios: a monazita e a bastnasita. A monazita é um

subproduto da mineração de minérios de Titânio e Zircônio como Rutilo, Ilmenita e Zircônia. A ocorrência de monazita nesses minérios é menor que 1%, de forma que ela é sempre extraída como um subproduto. A bastnasita é atualmente minerada pela Molycorp nos USA. Essa mina está operando somente para a produção de terras raras. Na China a bastnasita é um subproduto da magnetita na mineração de minério de Ferro.

Não existem problemas de reservas de depósitos minerais de terras raras. A Tabela 1.1 mostra a reserva mundial de terras raras e sua abundância relativa a metais conhecidos na crosta terrestre (3). A monazita contém mais Neodímio que a bastnasita. A quantidade de Neodímio nesses minérios é em torno de 15% do teor total das terras raras. Isso é aproximadamente sete vezes a percentagem do Samário, que é de 2% do teor das terras raras. Estes fatos revelam a vantagem econômica em se substituir o Samário pelo Neodímio nos materiais utilizados como ímãs permanentes.

Do ponto de vista das propriedades magnéticas os ímãs baseados em Fe-Nd-B apresentam um produto-energia $(BH)_{\max}$ superior aos obtidos pelos ímãs de Sm-Co (4). Contudo, a mais alta temperatura de Curie nos magnetos permanentes à base de Sm-Co coloca ainda esses materiais em competitividade frente aos ímãs permanentes baseados em Ferro-Terra Rara-Boro, principalmente em operações acima de 150°C . Atualmente existe um grande esforço em se aumentar a temperatura de Curie desses ímãs à base de Fe-R-B (R=terra rara), adicionando-se pequenas quantidades de metais de transição tais como Co, Mn, Ti, Nb, V, Mo, Cu e/ou Zr, ou adicionando alguns elementos de terras raras pesadas tais como Tb ou Dy.

Tabela 1.1 - Reserva mundial de Terra Rara e sua abundância relativa a metais bem conhecidos.

RESERVA MUNDIAL DE TERRAS RARAS (KTon.)				
Monazita		Bastnasita		
Brasil	1000	U. S. A.	5000	
Austrália	500	PR China	35000	
Índia	3000	África	250	
Outros	500	Outros	?	
	<hr/> 5000		<hr/> 40250	
ABUNDÂNCIA RELATIVA NA CROSTA TERRESTRE (ppm)				
Ni	Sn	Co	Pb	Ag
80	40	25	16	0,1
	Ce	La	Nd	Sm
	46	28	24	6,5

1.2 - Interesse nas relações de fases dos sistemas Fe-R-B (R = Nd, Pr)

Os magnetos permanentes à base de Fe-R-B são produzidos por sinterização. Suas propriedades magnéticas são fortemente influenciadas pela microestrutura do sinterizado. Essa influência pode ser salientada nas seguintes observações experimentais:

1) A força coerciva necessária para um bom magneto é obtida somente em um restrito intervalo de composição muito próximo

à fase $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$.

2) A temperatura de sinterização, entre $1050 - 1100^\circ\text{C}$, é mais baixa que o ponto de fusão do composto $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$. O mecanismo de sinterização sendo assim caracterizado como um processo de sinterização por fase líquida.

3) A fase líquida, que ajuda na sinterização, é rica em terra rara e solidifica-se em uma reação eutética em torno de 660°C .

4) As altas coercividades nesses materiais só são conseguidas a partir de um tratamento térmico de pós-sinterização, geralmente em torno de 600° .

Também é de conhecimento, que tanto com Neodímio quanto com Praseodímio se obtém magnetos permanentes de alta performance. Os parâmetros do processo de fabricação tais como: tamanho médio de grãos do pó após moagem, temperatura de sinterização e tratamento térmico de pós-sinterização, são idênticos tanto para os ímãs produzidos com Neodímio como para os ímãs produzidos com Praseodímio.

Nesses ímãs com Neodímio ou Praseodímio, a região intergranular solidifica-se a uma temperatura um pouco acima de 600°C através de uma reação eutética que envolve um líquido rico em terra rara. É importante notar que a alta coercividade desenvolvida nesses magnetos permanentes (com Neodímio ou Praseodímio) é obtida a partir de um tratamento térmico de pós sinterização, que é realizado a temperaturas próximas a 600°C . Desta forma, os mecanismos que controlam a coercividade, ainda não são bem entendidos nesses materiais, podem estar associados a uma possível mudança na microestrutura desta região intergranular, induzida por este tratamento térmico (5,6).

Estas últimas observações mostram a importância de uma investigação conjunta nos sistemas de ligas binárias Fe-Nd e Fe-Pr ricas em Nd ou Pr e nos sistemas de ligas ternárias Fe-Nd-B e Fe-Pr-B também ricas em Neodímio ou

Praseodímio, procurando-se comparar a microestrutura e as propriedades magnéticas entre ambos os sistemas com Neodímio e com Praseodímio.

1.3 - Objetivos deste trabalho

O presente trabalho investiga as relações de fase dos sistemas Fe-Nd , Fe-Pr, Fe-Nd-B e Fe-Pr-B, com os seguintes enfoques:

a) Redeterminar experimentalmente o diagrama de equilíbrio de fases dos sistemas binários Fe-Nd e Fe-Pr, uma vez que eles não são bem determinados na literatura e são um ponto de partida para se estudar os diagramas de equilíbrio dos ternários Fe-Nd-B e Fe-Pr-B.

b) Comparar a microestrutura e o comportamento magnético de ligas binárias Fe-Nd e Fe-Pr ricas em Neodímio e Praseodímio.

c) Estudar o equilíbrio de fases no sistema ternário Fe-Nd-B próximo ao composto $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$.

d) Estudar a evolução da microestrutura e da coercividade magnética de ligas ternária Fe-Nd-B e Fe-Pr-B ricas em neodímio ou praseodímio, mediante tratamentos térmicos a 600°C . Essas ligas ternárias ricas em Neodímio ou Praseodímio servem como modelos para se investigar a microestrutura da região intergranular dos ímãs produzidos desses materiais.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. - OS SISTEMAS BINÁRIOS

2.1.1 - FERRO-NEODÍMIO

O diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Nd foi primeiro determinado por Terekhova et al. (7). Através de análises térmicas, microdureza, análises de raio-x e medidas de resistividade elétrica, eles estudaram esse sistema até 80 % at. de Nd. As principais características determinadas por eles foram:

- a) Uma muito baixa solubilidade de Nd em Fe, à temperatura ambiente, que não excede 0,3-0,4% em peso e que a adição de Nd aumenta levemente a temperatura de transformação α/γ do ferro.
- b) Existem dois compostos, $Fe_{17}Nd_2$ e Fe_2Nd , ambos formando-se periteticamente à 1185 e 1130°C respectivamente.
- c) O $Fe_{17}Nd_2$ é hexagonal, semelhante a Th_2Zn_{17} , com $a = 8,59$ Å e $c = 12,47$ Å.
- d) Não ficou bem determinada a estrutura cristalina da fase Fe_2Nd mas é sugerida ser uma fase de Laves.
- e) A microdureza de $Fe_{17}Nd_2$ é 730 Kg/mm² e de Fe_2Nd é de 560 Kg/mm².
- f) Existe um eutético, suposto ser $L + Fe_2Nd + Nd$, em torno de 75 % at. de Nd e a uma temperatura de 640°C.
- g) O sinal térmico da reação eutética é observado em ligas com mais baixo conteúdo de Nd que 33 % at. sugerindo que a

fase Fe_2Nd é não estável ou sua composição é mais rica em ferro que Fe_2Nd .

Uma estrutura romboédrica para o $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ foi observada por Ray (8), que deu a composição como Fe_7Nd com parâmetros de rede $a = 8,578 \text{ \AA}$ e $c = 12,462 \text{ \AA}$. Em trabalho posterior (9) com o sistema Fe-Pr, ele verifica a fase romboédrica com a composição $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ e sugere a composição correta para o composto Fe_7Nd como sendo $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$, também romboédrica, o que foi confirmado por outros autores (10-12).

Mais recentemente, o sistema Fe-Nd foi reavaliado por Kubaschewski (13) que manteve basicamente o diagrama proposto por Terekhova et al. (7), com o composto Fe_2Nd como sendo uma fase estável nesse sistema, Figura 2.1. Em trabalho anterior (14), não foi encontrada uma fase de Laves na composição Fe_2Nd . Esta fase também não foi encontrada nas investigações das relações de fases no sistema ternário Fe-Nd-B (10-12). Uma verdadeira fase de Laves Fe_2Nd , semelhante a MgCu_2 , com parâmetro de rede $a = 7,452 \text{ \AA}$, foi sintetizada por Cannon et al. (15) a 1000°C e a uma pressão de 2,8 MPa.

Uma quantidade de trabalhos no sistema binário Fe-Nd tem produzido informações sobre a existência de outras fases neste sistema. Stadelmaier et al. (16) encontraram em ligas fabricadas por resfriamento rápido (10^6 K/S) uma fase hexagonal com composição Fe_{5+x}Nd onde $0 < x < 3,5$, com temperatura de Curie $T_c = 100^\circ\text{C}$ e momento magnético de saturação $M_s = 0,80 \text{ T}$. Em ligas cristalizadas a partir de amorfos Fe-Nd, Croat (17) observou uma fase ferromagnética com $T_c = 229^\circ\text{C}$ que era responsável pela alta coercividade apresentada por estas ligas Fe-Nd produzidas por resfriamento rápido. Também, em ligas Fe-Nd amorfas, Taylor et al. (18) verificaram propriedades magnéticas duras. A temperatura de Curie dessas ligas variava de -70 a 130°C . Em ligas Amorfos de composição Fe_2Nd , foi observada por Alpenir et al. (19) temperatura de Curie de 32°C .

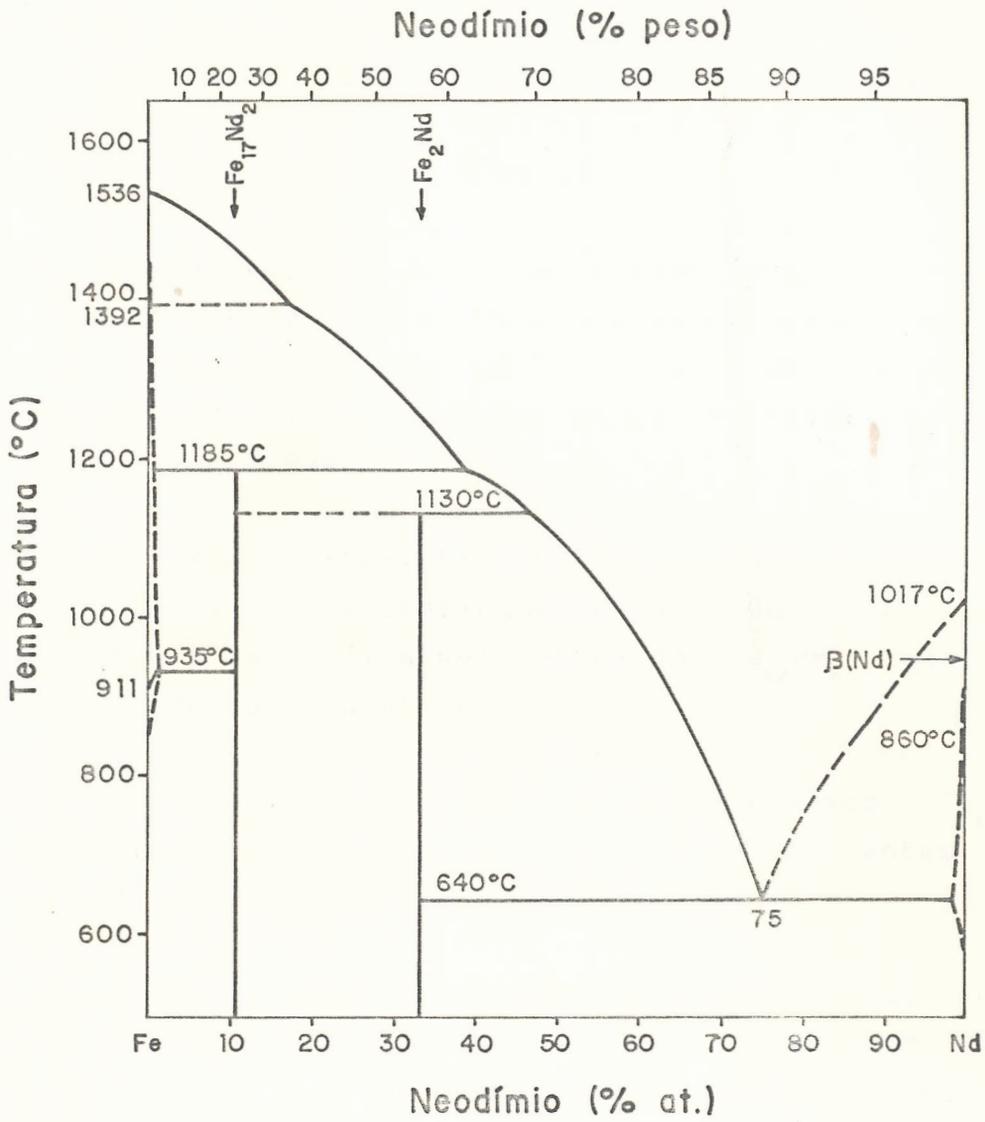


Figura 2.1 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema binário Fe-Nd. Ref.(13)

2.1.2 - FERRO-PRASEODÍMIO

O diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Pr foi primeiro publicado por Ray (20), Figura 2.2, baseado em análise térmica diferencial (ATD), metalografia ótica, análises de raio-x e microsonda eletrônica. As principais conclusões desse seu trabalho são:

a) A máxima solubilidade de praseodímio em ferro é de aproximadamente 0,15 % at Pr e a presença do Pr não afeta a temperatura de transição δ/γ do Fe nem a sua temperatura de Curie. Contudo, altera a temperatura de transição γ/α , que foi observada a 930°C .

b) Existe um composto intermetálico de estequiometria $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ que decompõe-se periteticamente a $1108 \pm 8^{\circ}\text{C}$. A curva liquidus e a isotérmica peritética do $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ coincidem em aproximadamente 45 % at. Pr.

c) A estrutura cristalina do intermetálico $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ é romboédrica grupo espacial R3m, com constantes de rede $a = 8,585 \pm 0,005 \text{ \AA}$ e $c = 12,464 \pm 0,008 \text{ \AA}$.

d) Um sinal térmico a $670 \pm 8^{\circ}\text{C}$ foi observado nas curvas de resfriamentos das análises térmicas de ligas com composição entre 10,5 e 90 % at. Pr. Esse sinal a 670°C é apresentado no diagrama de fases como provavelmente pertencendo à reação peritética de formação da fase de Laves Fe_2Pr apesar das análises de raio-x não terem confirmado a presença desse composto intermetálico. Um outro sinal térmico foi observado a $659 \pm 8^{\circ}\text{C}$ em ligas com composição entre 30 e 99 % at. Pr. Este outro sinal foi associado à reação eutética que no caso seria $L + \text{Fe}_2\text{Pr} + \text{Pr}$.

e) A composição do eutético não ficou precisamente determinada mas é sugerida ser entre 80 e 85 % at. Pr. A solubilidade do Ferro no Praseodímio não foi determinada mas

é sugerida ser menor que 1% at. Fe.

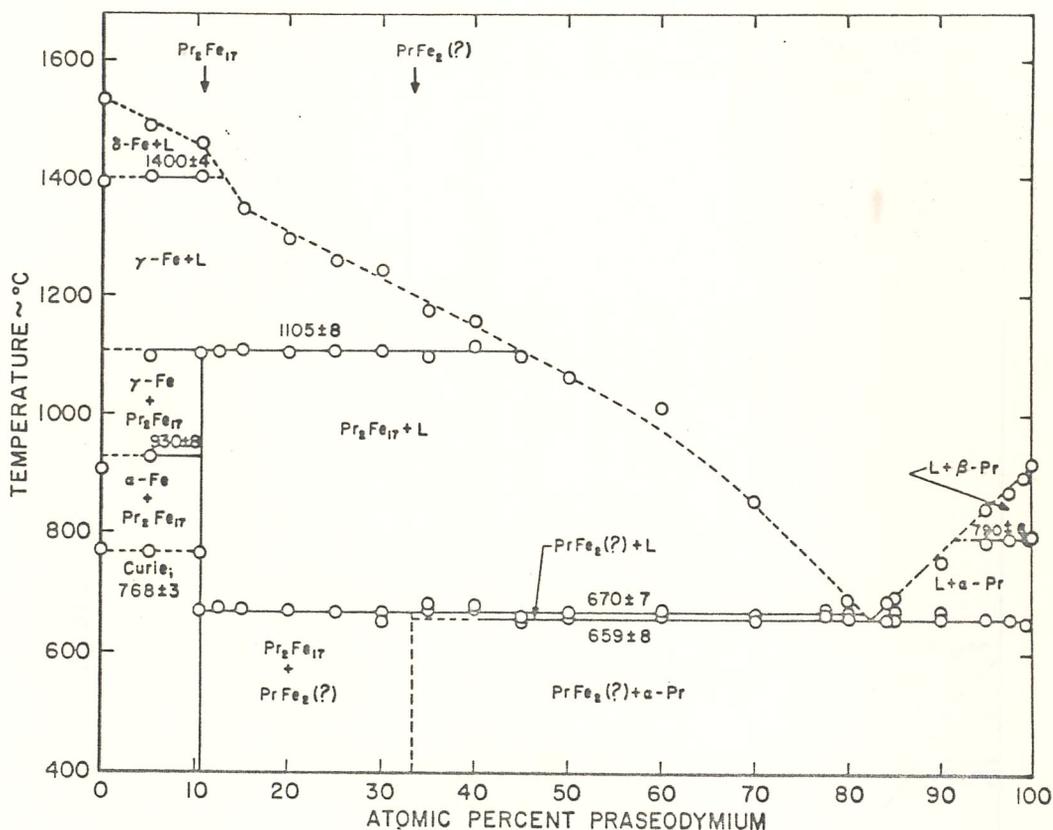


Figura 2.2 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema binário Fe-Pr. Ref.(20).

Outro diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Pr foi publicado por Moffat (21). A principal diferença para o apresentado por Ray (20) é a presença da fase intermetálica Fe_2Pr , como fase estável, formando-se periteticamente a 1030°C. Também, a reação eutética é vista como $L + Fe_2Pr + Pr$, mas ocorrendo a uma temperatura de 620°C. Mais recentemente o diagrama de fases Fe-Pr foi

reavaliado por Kubaschewski (13) que manteve essencialmente o diagrama publicado por Moffat, Figura 2.3.

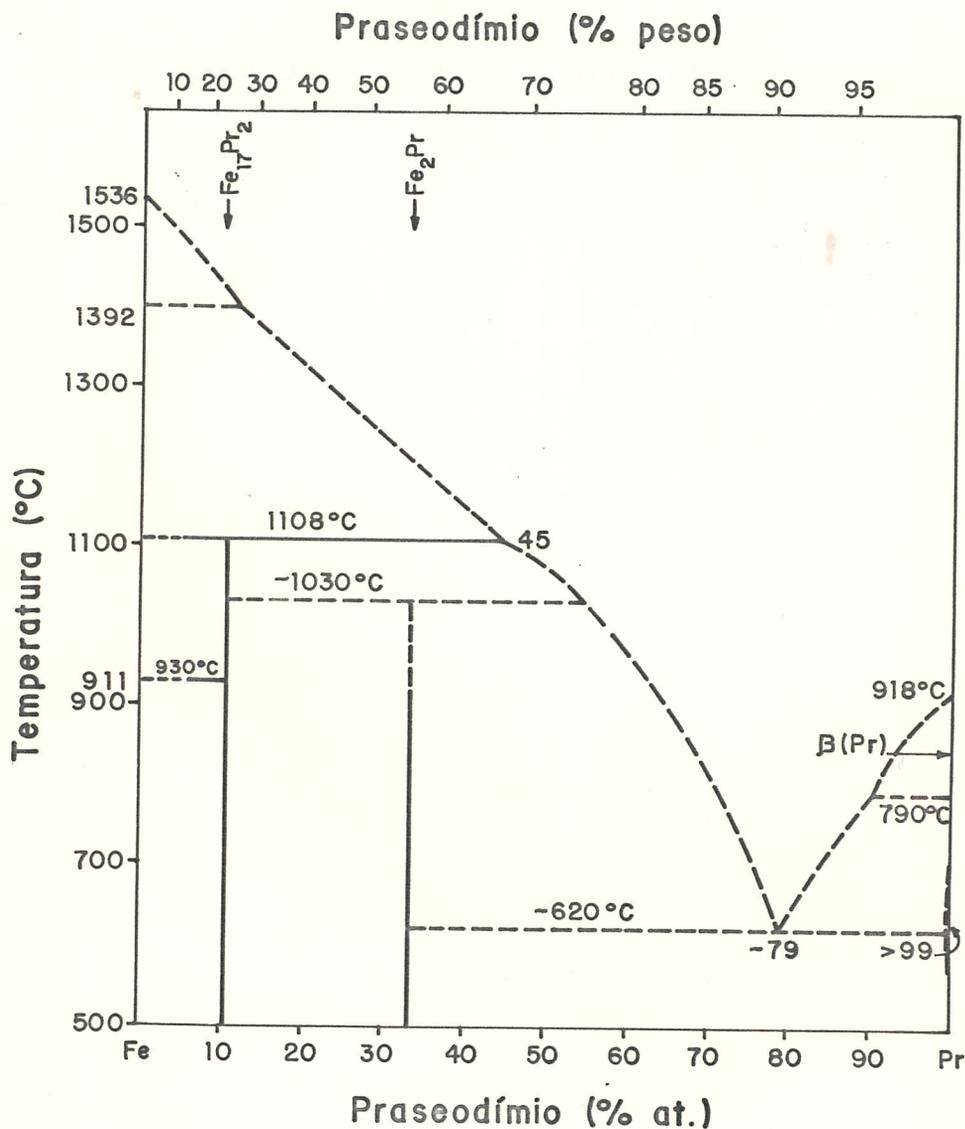


Figura 2.3 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema binário Fe-Pr. Ref.(13).

Como no caso do sistema Fe-Nd, a existência da fase de Laves Fe_2R ($R = Nd, Pr$) é questionada. Salmans (22),

através de medidas magnéticas, observou em ligas com 50 % at. Pr uma temperatura de Curie de 228°C que poderia estar associada ao composto Fe_2Pr . Chechernikov et al.(14) não encontraram essa fase em seu trabalho.

Uma verdadeira fase de Laves Fe_2Pr foi sintetizada por Shimotomai et al. (23) a 900°C e 55 Kbar de pressão. Seus dados de campo magnético hiperfino do Fe_2Pr em função da temperatura concorda bem com uma função de Brillouin tendo $J = 1/2$, $H_{\text{eff}}(0) = 181 \text{ KDe}$ e um T_c de 252°C para esta fase. Croat (17) encontrou, em ligas Fe-Pr fabricadas por resfriamento rápido, um T_c um pouco abaixo de 252°C e uma alta coercividade.

2.1.3 - Ferro-Boro

As principais características desse sistema são conhecidas há mais de meio século e as últimas investigações somente serviram para refinar as localizações dos contornos de fases e as temperaturas das reações invariantes.

Recentemente, uma análise crítica foi feita por Kubaschewski (13) que manteve o mesmo diagrama de fases proposto por Chart (25); esse diagrama é reproduzido na Figura 2.4. Esse sistema é caracterizado por uma baixa solubilidade dos componentes entre si, e a existência de dois compostos intermetálicos, o Fe_2B e o FeB . O composto Fe_2B é formado periteticamente através da reação $\text{L} + \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2\text{B}$ a uma temperatura de 1407°C . Fe_2B tem estrutura tetragonal C16 do tipo CuAl_2 . O composto FeB funde congruentemente a 1590°C e possui uma solubilidade em torno de 1,0 % at. de boro. A estrutura cristalina do FeB é ortorrômbica (26).

As temperaturas da reação eutética e da decomposição do boreto Fe_2B são incertas em cerca de 30-50 K. A ocorrência de uma transformação em altas temperaturas do FeB não é conclusiva (27). A existência de altos boretos FeB_x $x = 20-40$ registrada por Portnoi (27), tem sido vista como uma solução sólida de Ferro em Boro romboédrico (28,29). Também é contraditória a existência do diboreto FeB_2 , que para alguns autores não é um composto estável (27,30). Finalmente, o sistema binário Fe-B permite a obtenção de fases amorfas através de técnicas de resfriamento rápido do líquido.

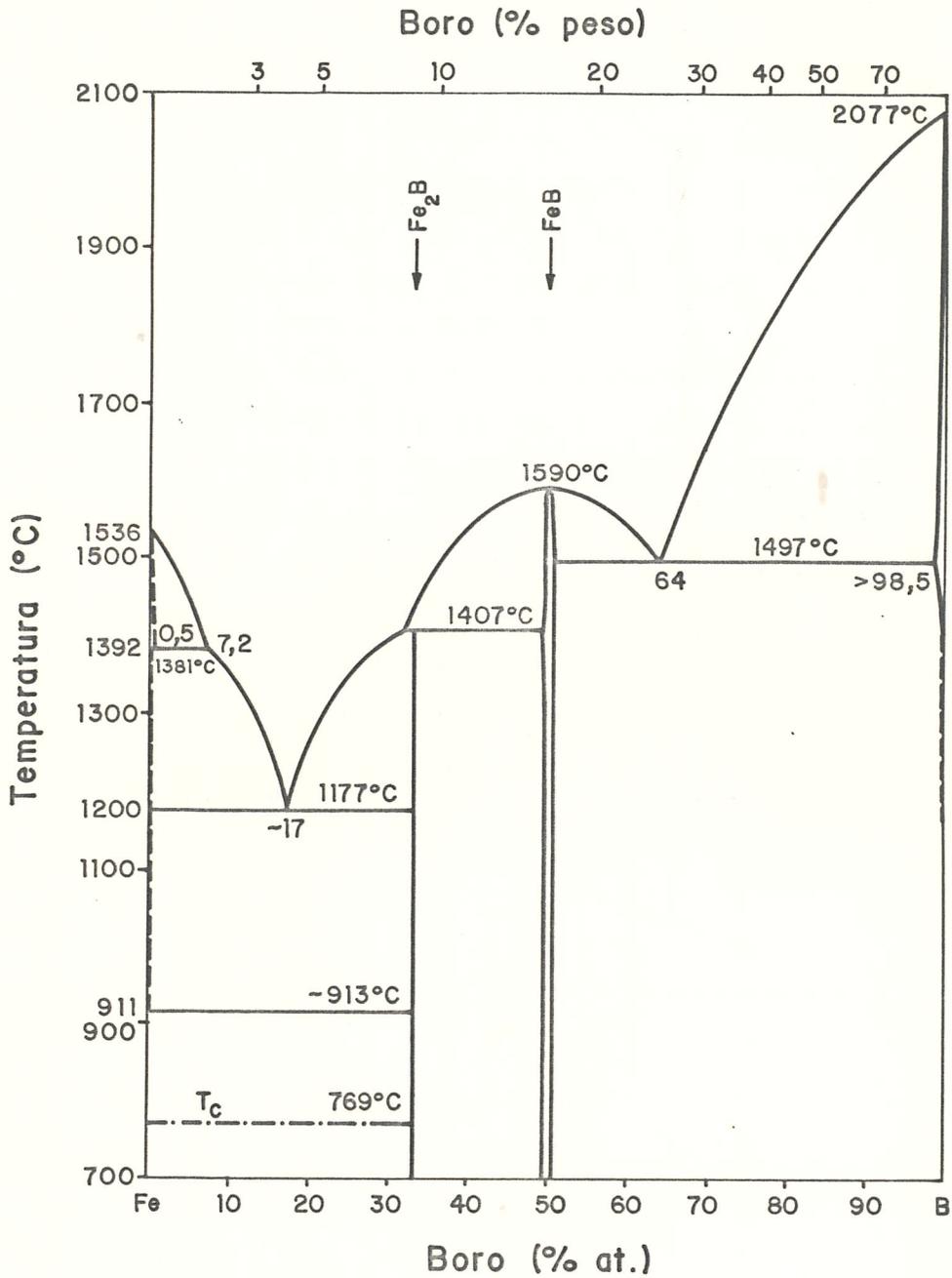


Figura 2.4 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-B. Ref. (13,25).

2.1.4 - Neodímio-Boro

A mais recente informação sobre o diagrama de equilíbrio de fases do sistema Nd-B advém de Massalski (31)

que o redesenhou a partir do diagrama publicado por Moffat (21), Figura 2.5. Quatro boretos são dados com fases estáveis nesse sistema: Nd_2B_5 , NdB_4 , NdB_6 e NdB_{66} .

O boreto Nd_2B_5 é formado periteticamente, mas a temperatura da reação peritética é dada como desconhecida. Segundo La Placa (32) esse boreto é estruturalmente semelhante a uma estrutura do tipo Sm_2B_5 . O alto boreto NdB_{66} foi bem estabelecido por Spear (33). Ele é dado como se formando periteticamente a 2150°C .

O boreto NdB_6 funde congruentemente a 2610°C e apresenta uma solubilidade em torno de 5 % at. de Neodímio. Sua estrutura cristalina é cúbica do tipo CaB_6 com parâmetro de rede $a = 4,1260 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ (34). O boreto NdB_4 é considerado um composto de linha e forma-se periteticamente em torno de 2350°C através da reação $L + \text{NdB}_6 \rightarrow \text{NdB}_4$. Sua estrutura cristalina é tetragonal do tipo ThB_4 com parâmetros de rede $a = 7,219 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $c = 2,1020 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ (35).

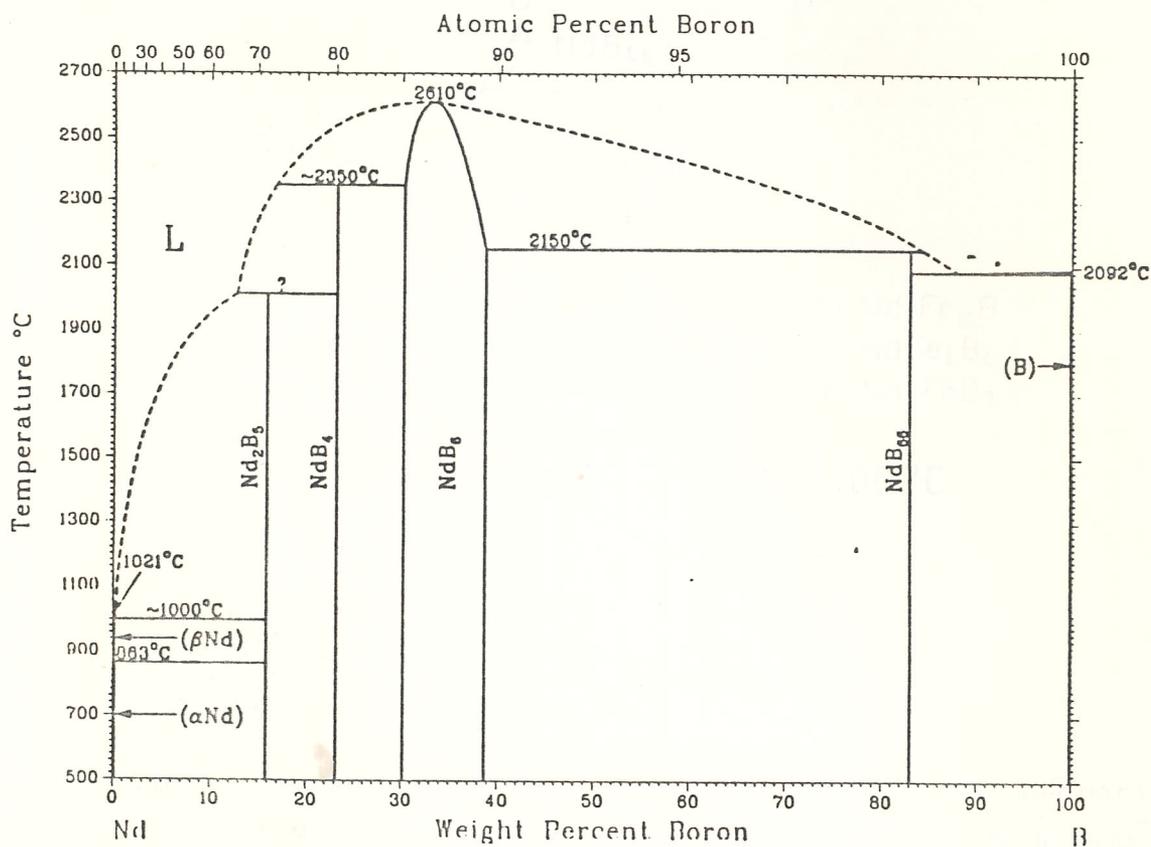


Figura 2.5 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Nd-B. Ref. (31)

2.2 - O Sistema Ternário Ferro-Neodímio-Boro

2.2.1 - Relações de fases

O primeiro estudo do diagrama de equilíbrio de fases do sistema ternário Fe-Nd-B se deve a Chaban et al.(36). Através de análises de raio-x e metalografia óptica, eles apresentaram duas secções isotérmicas; uma a 600°C na região contendo 0 a 33 % at. de Nd, e uma outra a 400°C na região contendo 33 a 100 % at. de Nd, Figura 2.6. Neste estudo, eles observaram dois compostos binários Fe-Nd, $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ e Fe_2Nd ; dois boretos de ferro, Fe_2B e FeB ; quatro boretos de neodímio, Nd_2B_5 , NdB_4 , NdB_6 e o NdB_{66} e finalmente, três compostos intermetálicos ternários $\text{Fe}_{16}\text{Nd}_3\text{B}$, Fe_4NdB_4 e FeNd_2B_3 .

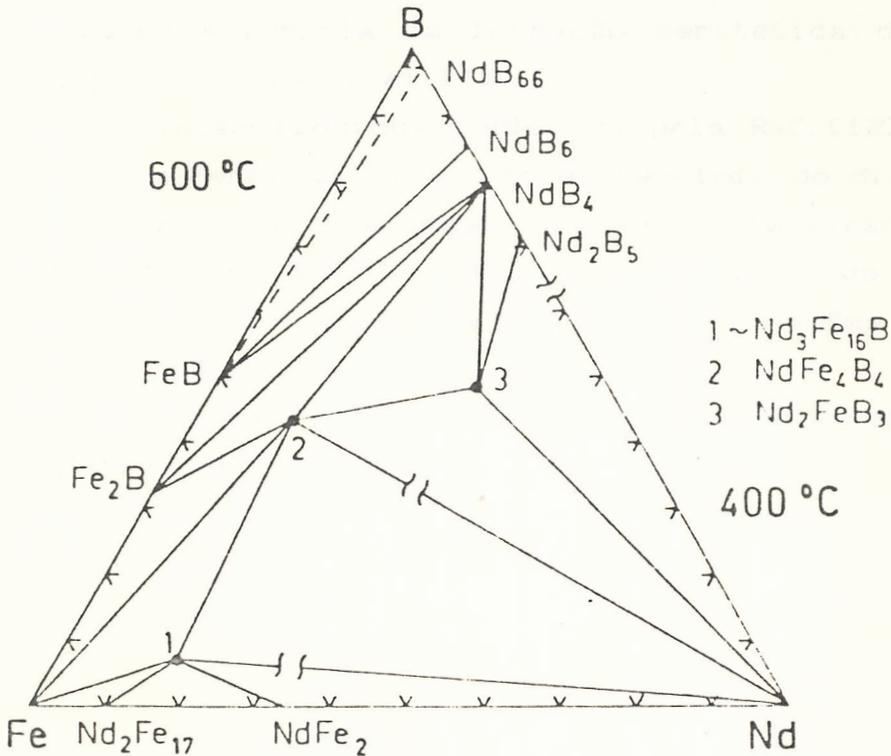
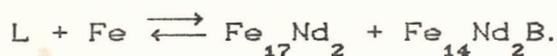
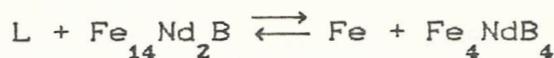


Figura 2.6 - Secção isotérmica parcial do sistema ternário Fe-Nd-B, a 600°C (de 0 a 33 % at. Nd) e a 400°C (de 33 a 100 % at. Nd). Ref.(36).

Trabalhos mais recentes, baseados em determinações da estrutura cristalina, apresentam a fórmula correta para o composto $Fe_{16}Nd_2B_3$ da referência (36) como sendo $Fe_{14}Nd_2B$ (exemplo Ref.37). O composto Fe_4NdB_4 foi descrito com a fórmula $Fe_7Nd_2B_6$ por Matsuura et al. (12). Contudo, informações de sua estrutura cristalina indicam que a razão correta Fe:B é 1:1 e a fórmula mais apropriada é $Fe_4Nd_{1-x}B_4$ com x aproximadamente igual 0,1 (38,39).

Uma tentativa de descrever a solidificação das ligas ternárias Fe-Nd-B com a ajuda de uma projeção liquidus foi feita por Stadelmaier et al.(10), Matsuura et al.(12) e Schneider et al.(40). Todos esses autores concordam na observação de que o composto $Fe_{14}R_2B$ forma-se periteticamente através da reação $L + Fe + Fe_{14}R_2B$, sendo que a temperatura da reação é dada como 1155°C na Ref.(12) e como 1180°C na Ref.(40). Outra evidência da formação peritética do $Fe_{14}R_2B$ foi obtida por Buschow et al.(11).

A projeção liquidus publicada pela Ref.(12) abrange do lado rico em Ferro ao lado rico em Neodímio do diagrama de fases, Figura 2.7. As projeções liquidus determinadas pelas Ref.(10,40) compreendem o canto rico em Ferro do diagrama ternário. Nesta região rica em Ferro, as projeções liquidus propostas por esses três autores diferem consideravelmente (ver Figura 2.8). A Ref.(10) propõe como sendo reações invariantes:



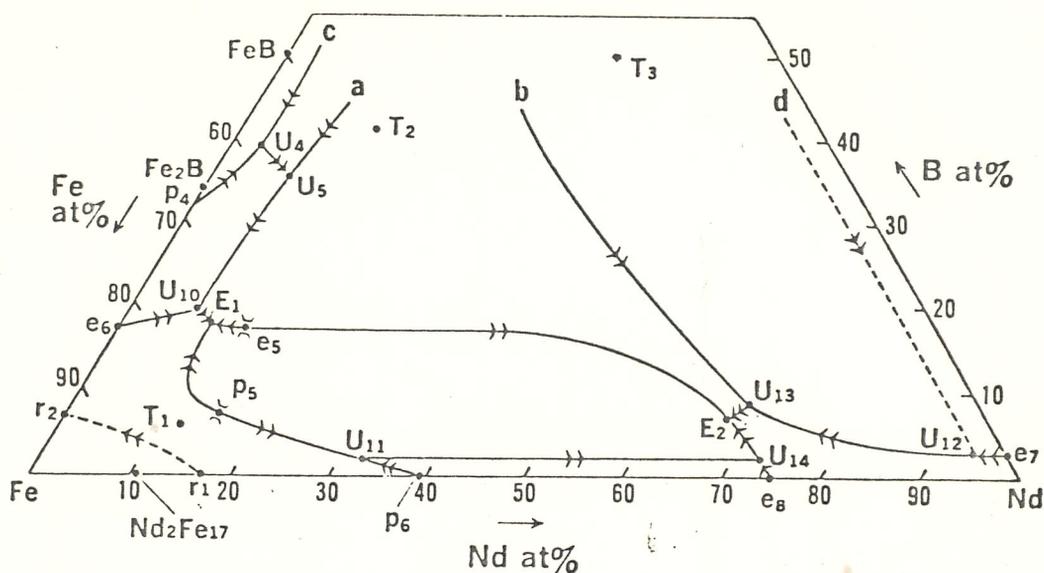


Figura 2.7 - Projeção liquidus do sistema Fe-Nd-B proposta por Matsuura et. al.(12).

A Ref.(12) concorda com a reação de transição $L + Fe \rightleftharpoons Fe_{17}Nd_2 + Fe_{14}Nd_2B$ mas propõe as outras como sendo uma reação de transição $L + Fe_2B \rightleftharpoons Fe_7Nd_2B_6 + Fe$ e uma reação eutética $L \rightleftharpoons Fe_{14}Nd_2B + Fe_7Nd_2B_6$. Schneider et al.(40) também concordam com a existência da reação de transição $L + Fe \rightleftharpoons Fe_{17}Nd_2 + Fe_{14}Nd_2B$ mas as outras reações invariantes são propostas como sendo duas reações eutéticas ternárias;

$$L \rightleftharpoons Fe_{14}Nd_2B + Fe_2B + Fe \quad e$$

$$L \rightleftharpoons Fe_{14}Nd_2B + Fe_2B + Fe_4NdB_4.$$

Além disso, a Ref.(40) sugere a existência de uma solidificação metaestável onde a nucleação da fase estável $Fe_{14}Nd_2B$ é suprimida quando do superesfriamento do líquido, formando uma fase metaestável de composição aproximada $Fe_{18}Nd_2B$ ou $Fe_{17}Nd_2B$.

As relações de fases a $900^\circ C$ são também apresentadas no trabalho de Staldelmaier (10). Duas secções isotérmicas, a 900 e $700^\circ C$, foram publicadas por Buschow e colaboradores (11,41). As relações de fases a $900^\circ C$ não diferem muito das relações de fases a $600^\circ C$ publicadas por Chaban et.al.(36), exceto a convivência da fase líquida a $900^\circ C$ que é substituída por Neodímio solução sólida a $600^\circ C$.

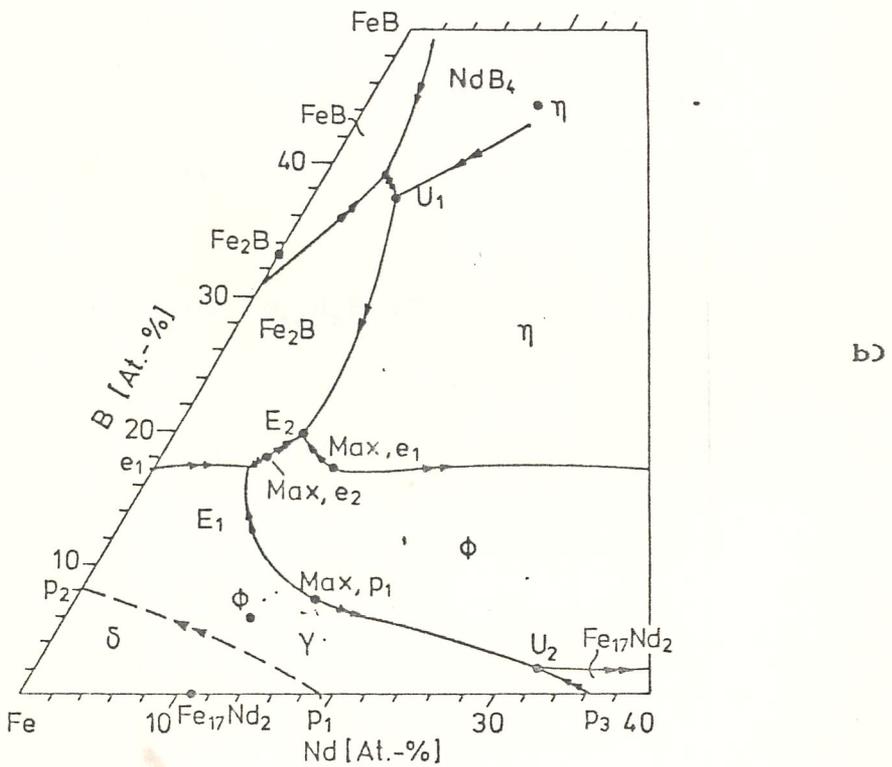
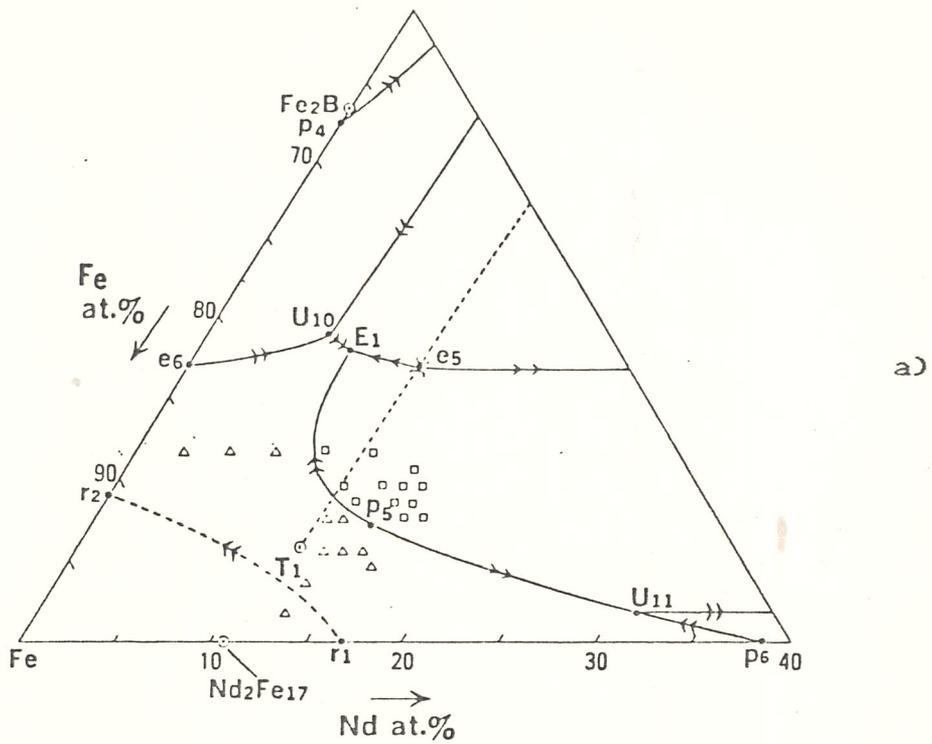


Figura 2.8 - Projeções liquidus do sistema Fe-Nd-B, no canto rico em Fe, propostas por: a) Matsuura et. al.(12) e b) Schneider et. al.(40).

Uma secção isotérmica a 1000°C , do canto rico em Ferro do diagrama de fases, foi apresentada na Ref.(40). As diferenças entre essas secções isotérmicas a 1000°C , 900°C e 600°C , é a existência de um campo de duas fases, líquido + $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ que termina em uma reação eutética ternária, e também a existência de um campo de três fases a 1000°C onde convivem simultaneamente Fe_2B , Fe e $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ (40).

Além das fases estáveis $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$, Fe_4NdB_4 e FeNd_2B_3 , várias fases metaestáveis têm sido observadas nesse sistema de ligas ternárias. Através de estudos de cristalização de ligas amorfas, Buschow et al. (42) encontraram os compostos metaestáveis $\text{Fe}_{23}\text{Nd}_2\text{B}_3$ com um Tc de 382°C e o $\text{Fe}_{12}\text{NdB}_6$ com um Tc de 230 K. Mais recentemente, Altounian et al.(43), também estudando a cristalização de ligas amorfas de Fe-Nd-B, observaram uma fase metaestável que é precipitada em uma faixa de composição de $\text{Fe}_{82,5\pm 5}\text{Nd}_{4,5\pm 1}\text{B}_{12,5\pm 3,5}$. Esse composto metaestável é ferromagnético com temperatura de Curie de 275°C e, sob aquecimento acima de 702°C , ele é transformado em $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$, $\text{Fe}_{12}\text{NdB}_6$ e Fe α .

2.2.2 - Os compostos $\text{Fe}_{14}\text{R}_2\text{B}$ (R = Elementos terra rara)

A descoberta da fase $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ em 1983 por Sagawa et al.(2), apresentando excelentes propriedades magnéticas permanentes (ver Tabela 2.1), despertou um grande interesse em se estudar as propriedades magnéticas dos compostos do tipo $\text{Fe}_{14}\text{R}_2\text{B}$ (R= terra rara).

O composto $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$, em particular, cristaliza-se em uma estrutura tetragonal com parâmetros de rede $a = 8,80 \text{ \AA}$ e $c = 12,21 \text{ \AA}$. Os íons de Nd ocupam dois sítios cristalograficamente não equivalentes, f e g. Os íons de Fe ocupam seis sítios não equivalentes. A estrutura cristalina, com grupo espacial $\text{P4}_2/\text{mm}$ (37), é ilustrada na Figura 2.9.

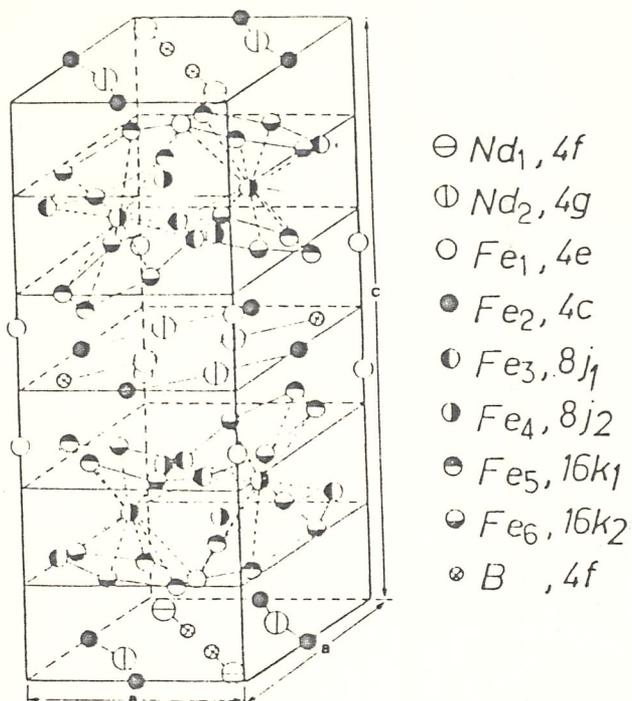


Figura 2.9 - Estrutura cristalina do composto Fe-Nd-B. Depois de Herbst et. al.(33).

Compostos $Fe_{14}R_2B$ com estrutura do tipo $Fe_{14}Nd_2B$ já foram sintetizados com ítrio e Tório e com todos os elementos lantânídios exceto o Európio (44). Com uma tal sequência isoestrutural existe uma boa possibilidade de se definir mais precisamente as interações que influenciam o ordenamento magnético. Um caso ideal seria aquele onde se pudesse explicar todas as transições e estruturas magnéticas dos compostos $Fe_{14}R_2B$, para diferentes elementos terra rara. Muito progresso tem-se alcançado com as séries $T_{14}R_2B$ (T=metal de transição), mas muitos fatos precisam ainda serem esclarecidos para um completo entendimento das propriedades intrínsecas desses compostos.

Compostos do tipo $Co_{14}R_2B$ também têm sido preparados com as terras raras Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd e Tb. A Tabela 2.1 mostra as propriedades intrínsecas desses compostos com Ferro e Cobalto (44).

Tabela 2.1 - Propriedades magnéticas dos compostos Fe-R-B.
Adaptada da Ref.(44).

	T_c (K)	θ_2	T_{st} (K)	T_{sr} (K)	M at RT (μ_B f.u. ⁻¹)	$\mu_0 H_a$ at RT (T)	M at 4.2 K (μ_B f.u. ⁻¹)	$\mu_0 H_a$ at 4.2 K (T)
Pr ₂ Fe ₁₄ B	567	-	-	-	31.9	8	37.6	32
Nd ₂ Fe ₁₄ B	588	-	140	-	32.5	7	37.7	-
Sm ₂ Fe ₁₄ B	622	+	-	?	30.2	-	33.3	-
Tb ₂ Fe ₁₄ B	623	-	-	-	14.0	22	13.2	31
Dy ₂ Fe ₁₄ B	592	-	75*	-	14.0	15	11.3	17
Ho ₂ Fe ₁₄ B	570	-	65	-	15.9	8	11.2	-
Er ₂ Fe ₁₄ B	551	+	-	325	17.7	-	12.9	-
Tm ₂ Fe ₁₄ B	544	+	-	315	22.6	-	18.1	-
Yb ₂ Fe ₁₄ B	525	+	-	115	(23)	-	(23)	-
Pr ₂ Co ₁₄ B	995	-	-	660	(23)	14	24.8	75
Nd ₂ Co ₁₄ B	1007	-	50	545	(23)	5	25.4	-
Sm ₂ Co ₁₄ B	1029	+	-	-	(21)	-	18.1	-
Tb ₂ Co ₁₄ B	1035	-	-	?	(5)	(>100)	(3)	(>100)

* In hydride only.

Values in brackets are estimates.

RT, room temperature; T_c , Curie temperature; T_{st} , spin-tilt transition temperature; θ_2 , second-order Stevens coefficient; T_{sr} , spin-rotation transition temperature; M , magnetization; $\mu_0 H_a$, anisotropy field (quoted only when $m \parallel c$).

A alta anisotropia magneto-cristalina apresentada por esses compostos advém principalmente do campo elétrico cristalino que atua nos íons do elemento terra rara (ex. Ref.45). Como no caso de outros compostos metal de transição-terra rara, as características da anisotropia magnética, tais como eixo ou plano de fácil magnetização, são determinadas pelos termos de segunda ordem na hamiltoniana do campo elétrico cristalino.

Na temperatura ambiente, compostos do tipo Fe₁₄R₂B apresentam a direção de fácil magnetização paralela ao eixo c da estrutura tetragonal quando a terra rara é Pr, Nd, Tb, Dy e Ho e é perpendicular ao eixo c quando a terra rara é Sm, Er e Tm. Quando a terra rara é um íon não magnético (Y, La, Ce e Lu) ou um íon de estado S (Gd), o eixo c é sempre a direção de fácil magnetização. Isto indica que a sub-réde do Fe tem uma anisotropia uniaxial. Nos compostos para os quais a terra rara tem uma anisotropia basal, a competição entre a anisotropia uniaxial da sub-réde do Fe e a anisotropia planar da sub-réde da terra rara pode levar a uma reorientação de spin do plano basal ao eixo c. Tais transições já foram observadas para Fe₁₄Er₂B e Fe₁₄Tm₂B (45). Também pequenas adições de Samário em Fe₁₄Yb₂B mostram que, com o decréscimo

da temperatura, existe uma reorientação de spin do plano basal ao eixo c (46).

A reorientação de spin no composto $Fe_{14}Nd_2B$ é de natureza diferente. Abaixo de 150 K ocorre uma gradual inclinação do spin, afastando-se do eixo c, que pode chegar a formar um ângulo de 22° com o eixo c (45). Esse comportamento só pode ser explicado com a inclusão de termos de mais alta ordem na hamiltoniana do campo elétrico cristalino. Boltich e Wallace (47) introduziram termos de quarta ordem para explicar o diferente comportamento do Nd e Pr a baixas temperaturas. Rechenberg et al. (48) investigaram a reorientação de spin no $Fe_{14}(Er_{1-x}Dy_x)_2B$. Seus resultados demonstraram a necessidade de se usar termos de sexta ordem na hamiltoniana do campo cristalino, para ajustar os dados experimentais.

Mais recentemente, Chin Lin et al. (49) estudaram o efeito da interação de troca na reorientação de spin nas substituições em $(Fe_{1-x}T_x)_{14}Nd_2B$ para T = Al, Si, Ti, Cr, Mn, Co, Ni e Cu, com $x = 0,05$ a $x = 0,10$. Eles concluíram que quando se substitui pequenas quantidades de Fe por outros elementos, o campo elétrico cristalino praticamente não é modificado enquanto que a temperatura de Curie, a magnetização de saturação e a anisotropia da sub-rêde 3d são drasticamente alteradas. Também concluíram que a temperatura de Curie é essencialmente determinada pela interação de troca 3d-3d e que mudanças na sub-rêde 3d resulta em mudanças na interação de troca terra rara-ferro.

2.2.3 - Microestrutura e propriedades magnéticas

Os magnetos permanentes da família Fe-R-B são fabricados por metalurgia do pó. É um processo característico de sinterização por fase líquida onde, na temperatura de sinterização, o composto $Fe_{14}R_2B$ convive com uma fase líquida rica em terra rara.

A microestrutura dos imãs de Fe-Nd-B, em particular, foi a mais estudada nesses últimos anos. Nos imãs comerciais, a microestrutura é constituída do composto $Fe_{14}Nd_2B$, que é a fase majoritária, de uma pequena quantidade da fase Fe_4NdB_4 e de uma região rica em terra rara. Esses materiais desenvolvem ótimas propriedades magnéticas permanentes, muitas delas acima dos conhecidos imãs à base de Sm-Co. A Tabela 2.2 compara as propriedades magnéticas do imã comercial de Fe-Nd-B (NEOMAX) com outros imãs (4).

Tabela 2.2 - Comparação da composição e das propriedades magnéticas de alguns imãs de Terra Rara e ferrita. Adaptada da Ref.(4).

Material designation	RES 190	REC 26	NEOMAX 35	FERROXDURE 380
Manufacturer	Philips, The Netherlands	TDK Electronics Co. Ltd., Japan	Sumitomo Special Metals Co. Ltd., Japan	Philips, The Netherlands
Approximate composition	Sm, 36 wt.%; Co, 64 wt.%	Sm, 26 wt.%; Co, 50.5 wt.%; Fe, 15 wt.%; Cu, 6 wt.%; Zr, 2.5 wt.%	Nd, 33 wt.%; Fe, 66 wt.%; B, 1 wt.%	SrFe ₁₂ O ₁₉
(BH) _{max} (kJ m ⁻³)	154 (19.4 MG Oe)	215 (27 MG Oe)	279 (35 MG Oe)	28.5 (3.6 MG Oe)
B _r (T)	0.89 (8.9 kG)	1.08 (10.8 kG)	1.22 (12.2 kG)	0.39 (3.9 kG)
H _{cJ} (kA m ⁻¹)	>1100 (>14 kOe)	>800 (>10 kOe)	995 (12.5 kOe)	275 (3.5 kOe)
H _{cB} (kA m ⁻¹)	668 (8.4 kOe)	796 (10 kOe)	891 (11.2 kOe)	265 (3.3 kOe)

A origem física da alta coercividade intrínseca apresentada por esses magnetos permanentes, tem sido objeto de muita especulação. Vários mecanismos do tipo ancoramento de paredes de domínios ou nucleação de domínios reversos ou ainda uma combinação dos dois, tem sido propostos (50). Atualmente é consenso que a alta anisotropia magneto-cristalina do composto $Fe_{14}R_2B$ é a condição necessária para se obter a alta força coerciva nesses materiais. Também, as propriedades magnéticas são fortemente influenciadas pela microestrutura do corpo sinterizado. Entre outros, um exemplo dessa influência da microestrutura é o tratamento térmico de pós-sinterização que sofrem esses materiais como condição necessária para desenvolver a alta força coerciva. Após o tratamento de pós sinterização, esses magnetos permanentes desenvolvem uma coercividade duas vezes superior à apresentada no estado de só sinterizado.

Nos ímãs permanentes à base de Fe-Nd-B, além da matriz $Fe_{14}Nd_2B$ e de uma pequena quantidade do composto Fe_4NdB_4 , varias outras diferentes fases secundárias têm sido encontradas. Grandes esforços são feitos no sentido de se entender qual o papel dessas fases minoritárias nos mecanismos que controlam a coercividade intrínseca desses materiais. As conclusões são altamente controversas.

Essas fases secundárias são vistas ao longo dos contornos de grão, em pontos tríplexes dos grãos da matriz, e também como precipitados intragranulares. Alguns investigadores encontraram uma fina camada de uma fase ccc envolvendo os grãos da matriz $Fe_{14}Nd_2B$ e a têm identificado como desempenhando papel importante no controle da coercividade (5,6). Contudo, os mesmos autores da Ref.(5), em trabalho posterior (51), consideram essa fase CCC como sendo ferromagnética mole e portanto prejudicial em se obter altos valores de H_c . A referência (6) considera, no entanto, esta fase como sendo magneticamente dura, que atuaria como um efetivo centro ancoradouro de paredes de domínios. Ainda outros autores consideram-na como um artefato da preparação de amostras para análises de microscopia de eletrons. Outros estudos com microscopia eletrônica (52) identificam essa fase de contorno, muito proxima aos grãos da matriz $Fe_{14}Nd_2B$, como sendo não magnética e rica em terra rara. Também foi encontrada uma fase com composição próxima a $Fe_7Nd_2B_6$, considerada magneticamente mole, e portanto danosa à coercividade pois, seriam locais que atuariam como núcleos para domínios reversos (52).

A despeito da controvérsia sobre os mecanismos que controlam a coercividade intrínseca dessas ligas, muitos trabalhos estão sendo realizados com o intuito de se melhorar suas propriedades magnéticas. A adição de pequenas quantidades de metais de transição e/ou elementos de terra rara nos magnetos permanentes de Fe-Nd-B são casos corriqueiros. Essas adições visam melhorar as propriedades magnéticas intrínsecas da matriz $Fe_{14}Nd_2B$, (aumentar sua anisotropia magneto cristalina ou elevar a temperatura de

Curie), ou desenvolver uma microestrutura favorável (tamanho e distribuição de grãos ótimos, presença de fases minoritárias etc.)

Na busca por melhores propriedades magnéticas permanentes nesses materiais, existe um compromisso entre altas temperaturas de Curie e altos campos coercivo e remanente. Isto muitas vezes parece conflitante. Como exemplo, a adição de Cobalto em Fe-Nd-B tem o efeito de elevar a temperatura de Curie da liga mas diminui a força coerciva (53). Magnetos permanentes do tipo (Fe-Co)-Nd-B, (Fe-Co-Al)-Nd-B, (Fe-Co)-(Nd-Dy)-B, (Fe-Cu)-(Nd-Pr)-B, Fe-Pr-B, (Fe-Co)-Pr-B e outros, já foram estudados (53-56).

Mais recentemente, na conferência Intermag'90, Sagawa et al. (57) anunciaram ter alcançado valores recordes de coercividade e produto energia, com a adição de Vanádio em imãs de Fe-Nd-B. Eles sugerem que o Vanádio desempenha o papel de inibir o crescimento de grãos da matriz, proporcionando grãos pequenos e, em decorrência, uma alta coercividade nas ligas sinterizadas.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Preparação de amostras

3.1.1 - Fusão

As Ligas foram preparadas por fusão a arco, em atmosfera de argônio, a partir de pedaços de Neodímio, Praseodímio e Ferro com pureza 99,9 % peso, e Boro pureza 99,5 % peso. O conteúdo das principais impurezas nesses materiais é mostrado na tabela 3.1. No forno a arco o catodo era de Tungstênio e um cadinho de cobre refrigerado à água era utilizado como anodo.

Tabela 3.1 - Conteúdo das principais impurezas nos elementos de liga utilizados neste trabalho. (% em peso)

Nd		Pr	Boro			
La	0,05	0,05	Al	Ca	Co	
Ce	0,05	0,05	0,01	0,01	0,001	
Sm	0,05	-	Cu	Fe	Mg	
Y	0,05	0,01	0,01	0,1	0,08	
Pr	0,05	*	Mn	Si	Zr	
Nd	*	0,05	0,01	0,1	0,001	
Al	0,01	0,01	Ferro			
Ca	0,01	0,01	Al	Mn	Si	
Mg	0,01	0,01	0,035	0,01	0,013	
Ni	0,01	0,01	C	S	O	N
Si	0,01	0,02	0,007	0,006	0,0074	0,0012
Fe	0,05	0,01				

As amostras, pesando de 2 a 3 g, eram refundidas no mínimo quatro vezes com a finalidade de promover uma boa homogeneização. Contudo, ligas ricas em um dado elemento ainda apresentavam inomogeneidade. Além disso, inomogeneidade do tipo segregação dendrítica parece ser inevitável neste processo de fusão a arco em cadinho de cobre refrigerado à água.

3.1.2 - Pares de difusão

Além de amostras fundidas a arco, nós utilizamos a técnica de pares de difusão. Esta técnica consiste em se juntar dois elementos e promover uma interdifusão a uma dada temperatura por um dado tempo. Em alguns casos pode-se identificar todas as fases que coexistem a certa temperatura, com a vantagem dessa identificação ser feita mediante as análises de somente um amostra em um único tratamento térmico. A possibilidade de que todas as fases de equilíbrio de um certo sistema a uma dada temperatura sejam formadas em um par de difusão depende do coeficiente de interdifusão dos elementos nessa temperatura, como também depende fortemente da cinética de formação das fases.

A técnica de par de difusão foi utilizada no estudo das relações de fases nos sistemas binários Fe-Nd e Fe-Pr. Eles foram preparados prensando-se uma folha de Neodímio ou Praseodímio entre duas folhas de Ferro, sob vácuo de 10^{-2} Torr, resultando em um sanduiche Fe-Nd-Fe. A Figura 4.3 mostra a micrografia de um par de difusão Fe-Nd.

3.1.3 - Tratamento térmico

Para os tratamentos térmicos as amostras eram enroladas em folhas de nióbio ou tântalo e encapsuladas em tubo de quartzo a 0,5 atm de pressão de argônio. No encapsulamento, as amostras eram introduzidas no tubo de

quartzo com uma das extremidades previamente fechada; a outra extremidade era acoplada a um sistema de vácuo com entrada para admissão de gás. O tubo era purgado varias vezes como argônio, depois mantinha-se a uma pressão de 0,5 atm e então selado sob chama de oxi-acetilêno. Tratamentos térmicos de curta duração foram realizados em vácuo de 10^{-2} mbar. Os tratamentos tinham como finalidade equilibrar um dado sistema de ligas ou par de difusão a uma determinada temperatura para se observar a convivência de fases naquelas condições, ou a evolução da microestrutura de uma determinada amostra.

Os tratamentos térmicos foram feitos em fornos de aquecimento resistivo, com isolamento térmico de manta de alumina que atingiam uma temperatura máxima de 1200°C . O controle de temperature era feito através de uma unidade que compreendia um controlador de temperatura marca Robertshaw modelo Indic 50, acoplado a um módulo de potência de nossa fabricação. Para tratamentos em amostras previamente encapsuladas, nós utilizavamos um tubo de alumina como câmara de aquecimento. Os tratamentos térmicos a vácuo foram feitos no forno do equipamento de análise térmica diferencial que será descrito adiante.

3.2 - Métodos de análises

3.2.1 - Metalografia ótica e microdureza

Para as análises da microestrutura por metalografia ótica, as amostras eram embutidas em resina acrílica, a frio ou a quente, lixadas até grana 600 e após em pano de linho, e finalmente polidas em pasta de diamante até grana 0,3 ou $0,1 \mu\text{m}$.

A microestrutura de ligas mais ricas em Ferro eram mais facilmente reveladas quando a superficie polida era atacada com uma solução de Nital que podia variar de 1 a 5 %. As ligas ricas em terra rara eram analisadas sem ataque na

superfície polida.

Para as análises metalográficas foram utilizados: um microscópio ótico marca Union modelo Versamet-2, que tinha como recurso adicional um prisma Nomarski, e um banco metalográfico marca Carl Zeiss Jena modelo Neophot 32, que entre outros recursos permitia observações através de luz plano-polarizada.

Neste trabalho, a metalografia ótica revelou-se uma poderosa técnica de análise. Auxiliados pelos dados de análises térmica diferencial e termomagnética, a metalografia nos fornecia um número de informações sobre a microestrutura de uma dada liga tais como: tipo de reação de formação de uma fase (eutética ou peritética etc.); quantidade relativa, distribuição e tamanho de grão de fases estáveis e metaestáveis, que nos ajudou a entender mais facilmente a influência de uma dada microestrutura nas propriedades magnéticas de um determinado material. Em ligas multifases, a identificação de fases não cúbicas ou fases ferromagnéticas era enormemente facilitada observando-se a superfície polida da amostra através de luz polarizada. Fases não cúbicas apresentavam forte polarização e fases ferromagnéticas mostravam sua estrutura de domínios magnéticos. Uma micrografia mostrando uma estrutura de domínios magnéticos nos grãos do composto $Fe_{14}Nd_2B$, é apresentada na Figura 4.28. A metalografia ótica, junto com as análises térmicas, revelaram-se de grande importância na identificação de fases presentes em pequenas quantidades na microestrutura (< 5 %), principalmente fases metaestáveis, uma vez que abaixo desta percentagem a técnica de difração de raio-x não é capaz detectar.

Em algumas amostras foram feitas medidas de microdureza. Este equipamento de medidas de microdureza faz parte do banco metalográfico Neophot 32. Ele é constituído essencialmente de uma peça com lente monocular e sistema de localização e leitura da medida da indentação, e de um sistema de lentes com uma pirâmide de diamante e um mecanismo de leitura da carga aplicada durante o ensaio. Para estas

medidas, as amostras eram preparadas como para observação metalográfica, com o cuidado adicional de não produzir encruamento da superfície durante o polimento.

3.2.2 - Análise Térmica Diferencial - ATD

A análise térmica diferencial, comumente abreviada DTA (Differential Thermal Analysis) é uma técnica onde se registra a diferença da temperatura entre uma substância (amostra) e um material de referência, ambos submetidos a um idêntico regime de temperatura em um mesmo ambiente de aquecimento e resfriamento a taxas controladas.

A curva obtida, chamada curva de DTA, informa se a substância (amostra) é termicamente ativa no intervalo de temperatura em que foi analisada, mostrando uma série de picos cuja posição é determinada pela composição química e pela estrutura cristalina da substância e cuja área do pico está relacionada com a energia envolvida na reação.

A Figura 3.1a mostra uma curva de DTA, simplificada, de um material hipotético que sofreu uma única reação endotérmica, onde a amostra torna-se mais "fria" que o material de referência e ΔT é negativo. ΔT é graficado na ordenada e o tempo ou a temperatura na abcissa. Nesta figura, da temperatura ambiente, ponto A, ao ponto B e também do ponto D ao ponto E, nenhuma reação ocorre, quando a amostra é aquecida a uma mesma taxa que o material de referência, e portanto $\Delta T = 0$. Em uma curva real, a linha base A B com $\Delta T = 0$, é obtida somente se a amostra e o material de referência estão sujeitos a um mesmo regime de aquecimento, e se as características de transferência de calor em ambos os materiais são idênticas. Além disso, quando ocorre uma reação uma variação no calor específico da amostra é inevitável e a linha base D E é normalmente deslocada em relação à linha A B, a menos que ocasionalmente ocorra uma variação na condutividade térmica que venha a compensar esta diferença.

Para um pico endotérmico tal como B C D da

Figura 3.1a, podemos interpreta-lo, de uma maneira simplificada, da seguinte forma: ao longo de B C o calor fornecido pela fonte de aquecimento (forno) está sendo absorvido pela reação e parte está sendo usada em aquecer a amostra (ou mante-la à temperatura constante). Também, a quantidade de calor absorvida pela amostra será maior que a absorvida pelo material de referência uma vez que ΔT é negativo. No ponto C, a quantidade adicional de calor fornecida pela fonte é balanceada com o calor absorvido pela reação, portanto, o ponto C não indica o fim da reação. Ao longo de C D, o calor absorvido pela amostra também é maior que o absorvido pelo material de referência, ΔT ainda é negativo nesse trecho da curva. Finalmente, no ponto D o estado quase estacionário é estabelecido, com $\Delta T \approx 0$.

Desta forma, sobre todo o percurso de um pico que representa uma reação endotérmica, a quantidade de calor fornecida pela fonte (forno) para a amostra é maior que a quantidade fornecida ao material de referência.

Se o pico B C D representasse uma reação exotérmica ele apareceria acima da linha base, Figura 3.1b, e suas características poderiam ser definidas de forma semelhante ao feito anteriormente para um pico endotérmico. Assim, ao longo de B C, a amostra está sujeita a duas fontes de calor; o calor fornecido externamente e o calor gerado pela reação que está ocorrendo. Devido ao valor finito e positivo de ΔT , a quantidade de calor fornecida à amostra é menor que a fornecida ao material de referência. No ponto C, a diferença do calor fornecido externamente à amostra e ao material de referência, é balanceado pelo calor gerado pela reação: note portanto que a reação ainda não é completada no ponto C. Ao longo de C D, a quantidade de calor absorvida pela amostra, da fonte, cresce com o decréscimo em ΔT até que no ponto D um estado quase estacionário é restabelecido e $\Delta T \approx 0$.

Portanto, no intervalo total sobre um pico que representa uma reação exotérmica, a quantidade de calor fornecida à amostra pela fonte é menor que a fornecida ao material de referência.

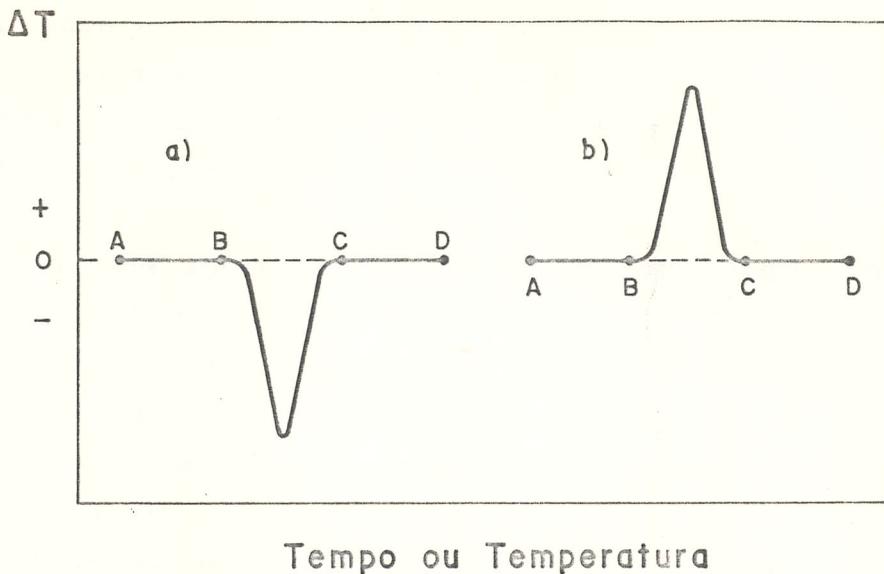


Figura 3.1 - Curvas de DTA. a) mostra o pico que representa uma reação endotérmica de um material hipotético. b) pico de uma reação exotérmica.

Esta técnica de análise térmica diferencial foi extensivamente usada neste trabalho, principalmente na determinação dos dados experimentais dos diagramas de fases binários, como também determinação das temperaturas de reações em amostras de ligas ternárias.

Para isso, nós construímos um analisador térmico diferencial que operava até uma temperatura máxima de 1300°C e que descreveremos a seguir.

Esse equipamento, mostrado esquematicamente na Figura 3.2, é composto das seguintes partes:

a) Um porta amostra (ver Figura 3.3) com o seguinte arranjo: dois termopares Pt-Pt 13 % Rh, isolados com missangas de alta alumina, eram colados a uma flange. Suas extremidades quentes ficavam localizadas no interior de um "copo" cilíndrico de aço inox, usado como homogeneizador de temperatura e que era sustentado por um tubo de quartzo acoplado à flange. Dois cadinhos, feitos de nióbio, eram colocados sobre as pontas dos termopares. Todo esse conjunto era montado e introduzido verticalmente em uma câmara de atmosfera controlada.

b) Uma câmara de atmosfera controlada, feita de tubo de quartzo, cujas extremidades eram fechadas por peças e flanges de latão coladas ao tubo, refrigeradas à água e com entradas para vácuo e gás inerte.

c) Um forno de aquecimento resistivo foi usado com fonte de externa de calor. Ele tem o isolamento térmico feito de manta de alumina, e seis elementos resistivos de carbeto de silício, do tipo "globar", são dispostos nos vértices de um hexágono. A zona de aquecimento desses elementos, de 15 cm, está localizada no interior de uma câmara de formato hexagonal construída de placas de alta alumina.

O equipamento é completado pelos seguintes instrumentos de controle e medida:

a) Um amplificador nanovoltímetro marca Keithley modelo 140 utilizado para ler e amplificar o sinal da diferença de temperatura entre o termopar da amostra e o termopar do material de referência. Esse sinal amplificado era levado ao canal y de um registrador x-y-t marca Philips modelo PM 8132. Também foi usado um registrador x-y marca Philips modelo PM 8120 acoplado a um supressor de zero e com sensibilidade de 0,05 mV/cm no canal x, com a finalidade de se investigar detalhes de partes da curva de DTA de algumas amostras. Todas as curvas foram traçadas no módulo x y, com canal x registrando a temperatura da amostra e o canal y registrando a diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência.

b) Um controlador programador de temperatura marca Ciklos modelo SPPG-2000 com um termopar Pt-Pt 13 % Rh foi utilizado como sistema de controle de aquecimento e resfriamento. Ele permite se usar taxas de aquecimento e resfriamento de 1°C/mim até 60°C/mim controlando na faixa da temperatura ambiente até 1600°C.

Ainda fazem parte desse sistema de análise térmica

diferencial um milivoltímetro marca Fluke and Philips modelo 8840A usado na leitura da temperatura da amostra, uma bomba mecânica de vácuo e um tubo de gás argônio. Todo esse conjunto é mostrado na Figura 3.4.

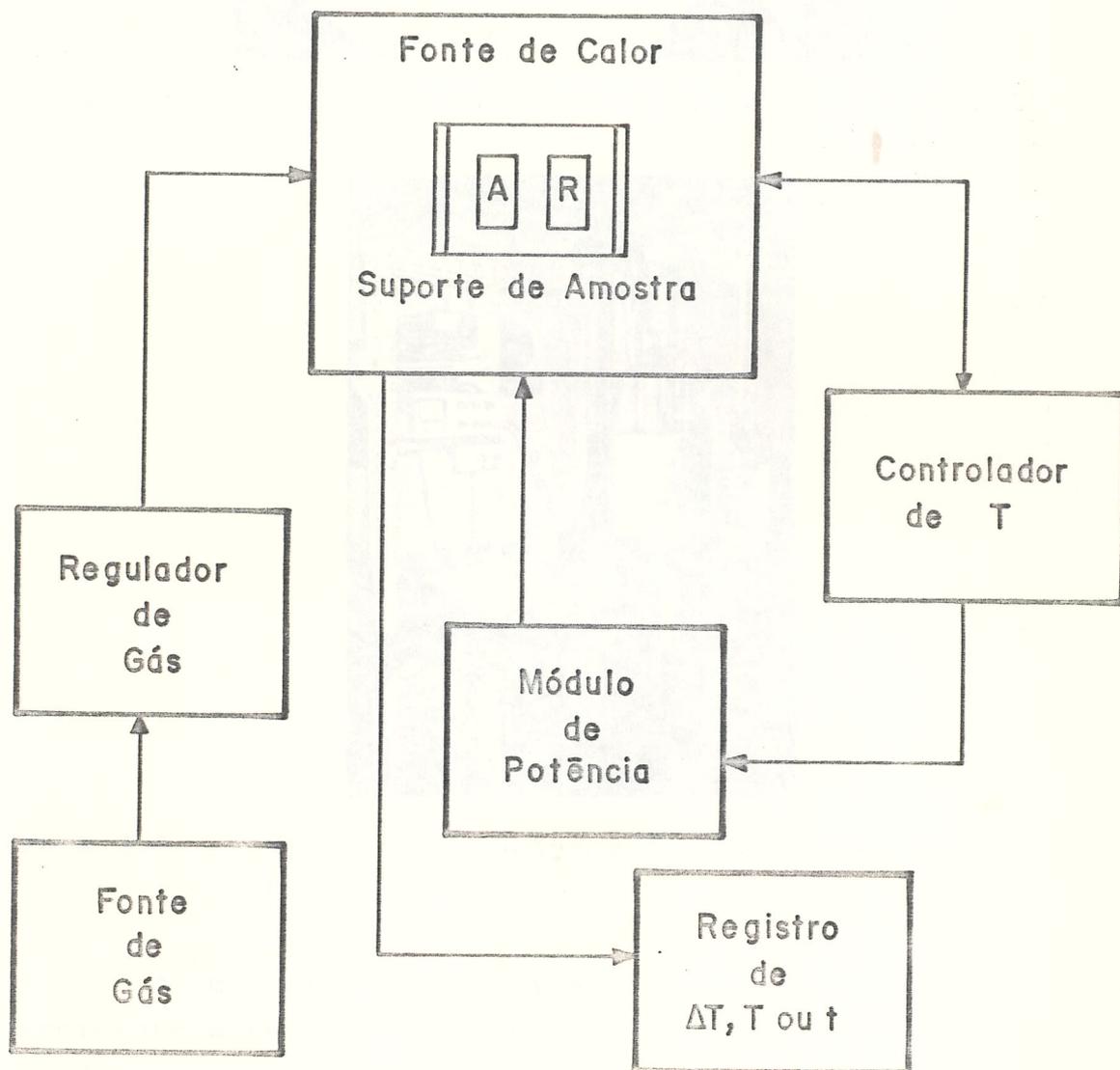


Figura 3.2 - Desenho esquemático do equipamento de Análise Térmica Diferencial (ATD).

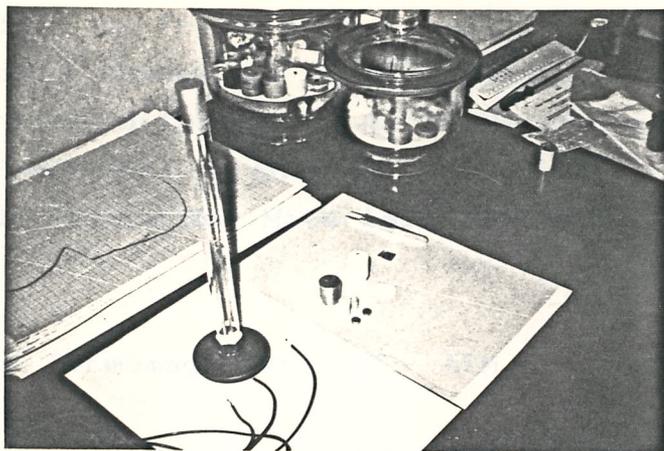


Figura 2.3 - Vista do porta amostra do equipamento de ATD.



Figura 3.4 - Vista do equipamento de Análise Térmica Diferencial.

A maioria das medidas foi feita com taxas de aquecimento e resfriamento de 5 e 10^oC/min sob vácuo ou atmosfera de argônio. Algumas poucas foram feitas à 2^oC/min. Devido a inércia térmica do forno usado como fonte de aquecimento, somente se poderia usar, abaixo de 600^oC, taxas de resfriamento inferiores a 5^oC/min.

Como material de referência foi utilizado o nióbio. Para as análises, as amostras eram enroladas em folhas de

tântalo, 0,005 mm de espessura, e colocadas no interior do cadinho de nióbio de forma a ficar situada sobre a ponta do termopar. Medidas acima de 1300°C foram realizadas em um analisador térmico diferencial marca Netzsch modelo 404S, por cortesia da Prof. Dr. Franck Missel (Instituto de Física Departamento de Física dos Materiais USP/SP).

3.2.3 - Análise Termomagnética AC - ATM.

Um dos métodos de se determinar a temperatura de Curie T_c de um material ferromagnético é medir sua magnetização em baixos campos como função da temperatura.

Uma das formas de como isso pode ser feito, é gerando um pequeno campo magnético AC em uma bobina primária e medindo-se a força eletromotriz induzida em uma bobina secundária cujo interior é preenchido pelo material a ser estudado (amostra). Assim, este arranjo nada mais é do que um transformador onde estudamos seu núcleo (neste caso a amostra) em função da temperatura.

Esta técnica é conhecida como medida de susceptibilidade (ou permeabilidade) AC em baixos campos. Ela pode ser entendida como segue:

A relação entre indutância, corrente e voltagem em um transformador com duas bobinas 1 e 2 é:

$$V_1 = L_1 \frac{dI_1}{dt} \quad \text{e} \quad V_2 = L_2 \frac{dI}{dt}$$

onde L_1 e L_2 são a auto indutância de 1 e 2 respectivamente. Uma corrente fluindo na primeira bobina, cria um fluxo de campo magnético em torno desta que por sua vez, atuará na segunda bobina vizinha. Esse fluxo magnético variando com o tempo através da segunda bobina, produzirá uma voltagem induzida em seus terminais. Por definição de indutância mútua, essa voltagem induzida é proporcional à taxa de variação no tempo da corrente na primeira bobina, isto é:

$$V_2 = -M \, dI_1/dt$$

onde a indutância mútua $M = K (L_1 L_2)^{1/2}$, com $K < 1$ sendo o fator de acoplamento que pode ser ajustado ao máximo valor ajustando-se a geometria do conjunto de bobinas.

Se a segunda bobina contém um núcleo magnético, sua auto indutância pode ser definida como segue.

Considere uma bobina, com núcleo magnético de permeabilidade μ , N espiras/metro, comprimento l e área A . Assim,

$$\phi = BA = \mu HA = \mu ANI$$

a voltagem induzida é:

$$V = -N d\phi/dt = -Nl(\mu NA) dI/dt$$

assim, $V = -\mu l AN^2 dI/dt$, e com $V = -L dI/dt$, temos que

$$L = \mu l AN^2$$

como a voltagem induzida na segunda bobina é $V_2 = -M dI/dt$ e $M = K (L_1 L_2)^{1/2}$, podemos dizer que V_2 é proporcional à permeabilidade do material do núcleo (amostra).

Portanto, se produzirmos um pequeno campo AC na bobina primária e medirmos a voltagem induzida V_2 quando do aquecimento do núcleo (amostra), a permeabilidade relativa do material pode ser registrada como função da temperatura.

A permeabilidade magnética é definida como o limite de B/H quando H se aproxima de zero. Sob essa condição ela tem um valor único chamado de permeabilidade inicial. Para campos pequenos, o comportamento de um material ferromagnético é semelhante ao de um material paramagnético, no sentido de que a magnetização é reversível. Assim, a permeabilidade de uma amostra medida com um pequeno, mas finito, campo magnético, pode ser considerada como a permeabilidade inicial desse material.

A temperatura de Curie T_c pode ser definida

empiricamente como a temperatura onde ocorre uma inflexão na curva de magnetização versus temperatura, quando as medidas são feitas a baixa intensidade de campo. Assim, como a magnetização é proporcional à permeabilidade, para campos constantes, o ponto de inflexão da permeabilidade cairá na mesma temperatura, em uma curva permeabilidade versus temperatura.

Para um sistema de ligas com varias fases ferromagnéticas de T_c 's conhecidos, tais curvas permeabilidade versus temperatura podem ser usadas para identificar fases através de seu ponto de Curie.

Neste trabalho usamos extensivamente medidas de susceptibilidade AC para identificar fases magnéticas, em sistemas de ligas, pela determinação de suas temperaturas de Curie. Algumas dessas medidas foram feitas em um equipamento construido pela Profa. Reiko Sato Turtelli, em nosso laboratório. Outras medidas foram realizadas em um equipamento por nós construido, que permitia medir susceptibilidade AC em baixos campos como função da temperatura, entre nitrogênio líquido e até 600°C .

A Figura 3.5 mostra esquematicamente esse equipamento de análise termomagnética AC. Ele é constituído das seguintes partes:

a) um porta-amostra formado pelas bobinas primária e secundária, dispostas concentricamente com a secundária e a amostra (núcleo) no interior da primária. A bobina primária é constituída de 150 espiras de fio de cobre enroladas em uma peça cerâmica. A secundária é formada de duas bobinas, ligadas em série e com igual número de espiras, 29. Elas são enroladas em sentidos opostos de forma a produzirem um sinal aproximadamente zero quando sem a amostra. Com este arranjo, aumenta-se a sensibilidade do equipamento e o sinal da fem induzida nessa bobina secundária advém somente do material que está sendo analisado. A Figura 3.6 mostra os detalhes do porta-amostra.

b) Um forno de aquecimento resistivo controlado por um controlador programador de temperatura marca Ciclo modelo SPPG 2000.

c) Uma câmara de atmosfera controlada (tubo de quartzo com as extremidades vedadas por flanges refrigerados à água com entrada e saída de gás e acessos à ligações com as bobinas e termopar).

Completam esse equipamento os seguintes instrumentos de medida:

Um amplificador lock-in marca PAR, modelo 124A com preamplificador marca PAR modelo 117 e gerador de audio frequência. Ele é usado para alimentar a bobina primária e assim produzir um baixo campo na amostra. A fem induzida na bobina secundária é recebida no pre-amplificador do Lock-in onde é sincronicamente retificada. Esse sinal é então enviado ao canal Y de um registrador X-Y marca Philips modelo 8132. A medida da temperatura da amostra era feita por um termopar Ni-NiCr ou um termômetro de platina, através de um multímetro digital marca Fluke and Philips modelo 8840A, e era registrada no canal X do registrador. A Figura 3.7 mostra o arranjo experimental para as análises termomagnética.

As medidas foram realizadas com amostras pesando de 0,5 a 1 g, sob atmosfera de argônio ou nitrogênio e a uma taxa de aquecimento e resfriamento em geral de 5°C/min. Algumas medidas foram feitas a taxa de 2°C/min. O campo AC aplicado foi em geral de 0,5 Oe pico a pico e frequência de 1 a 5 KHz. Campos de 0,2 e 2 Oe também foram algumas usados.

Os sistemas metalúrgicos estudados por análises termomagnéticas algumas vezes variam na direção de um novo equilíbrio durante tais experimentos. Isto ocorre especialmente quando regiões muito pequenas de fases metaestáveis estão presentes. Esse problema não ocorreu neste trabalho. As temperaturas de Curie de ligas à base de Fe-Nd ou Fe-Pr são relativamente baixas, de forma que foram necessários aquecimentos somente abaixo de 400°C e por curtos

períodos. Repetidos ciclos térmicos não mostraram mudanças na resposta magnética discutida acima.

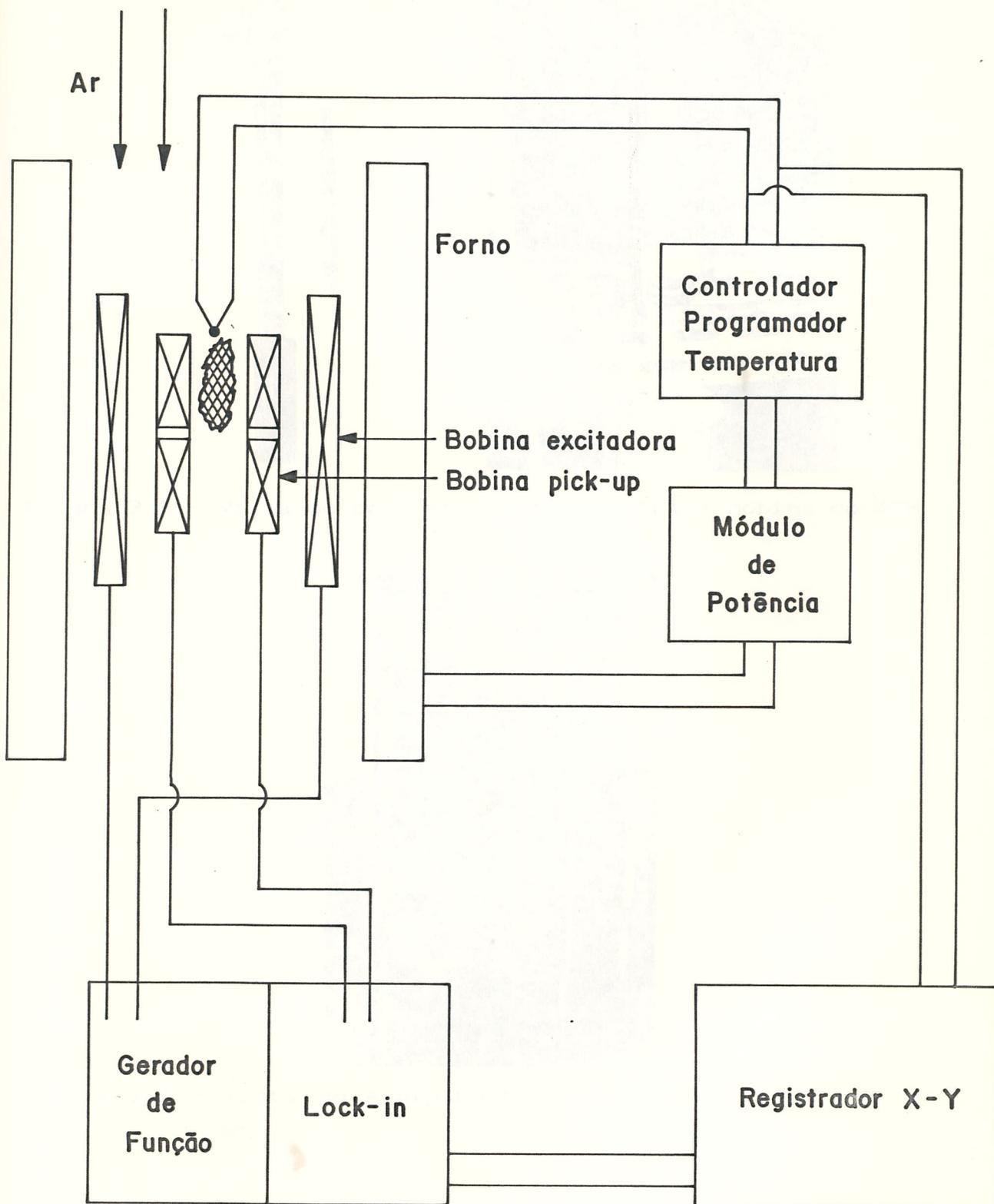


Figura 3.5 - Diagrama de bloco do equipamento de Análise Termomagnética AC CATMD.

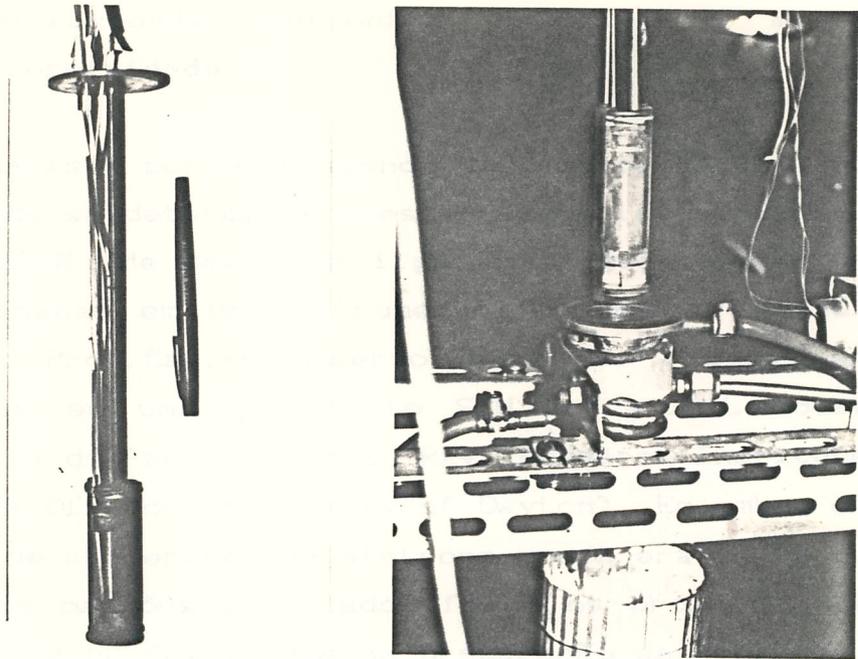


Figura 3.6 - Vista do conjunto porta-amostra / bobina do ATM.

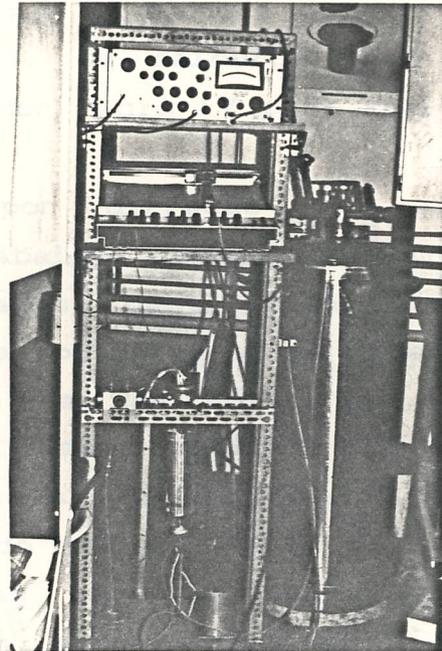


Figura 3.7 - Vista do equipamento de Análise Termomagnética AC.

3.2.4 - Microsonda eletrônica , Raio-X e medidas de coercividade

Análises por microsonda eletrônica foram feitas com o objetivo de se determinar a estequiometria de uma dada fase ou a composição de uma dada liga. A maioria dessas medidas foram realizadas em um instrumento SEM marca CAMECA, (por cortesia do Prof. Carlos Alberto Ribeiro). Algumas análises foram feitas em um equipamento SEM marca JEOL modelo 840A (por cortesia do Prof. Alden E. Ray, Research Institute-Metal and Ceramics Divison-University of Dayton). Em ambos os casos a voltagem de aceleração de eletrons usada era de 15 ou 20 Kv e também, os padrões utilizados foram os próprios elementos de liga (Fe, Nd ou Pr) usados na preparação da amostras.

Nas ligas e fases ternárias a contagem do boro foi feita por diferença, isto é, media-se a quantidade de Fe e Nd (ou Pr) considerando a existência de outro elemento (no caso boro e/ou oxigênio). Os cálculos eram feitos através do programa de computador Magic IV para análises de microsonda eletrônica.

Análises por difração de raio-x foram também utilizadas nesse trabalho. O objetivo principal era confirmar a existência de fases identificadas por outras técnicas. Também uma tentativa foi feita em se determinar a estrutura e parâmetros de rede de uma nova fase estável no sistema binário Fe-Nd (58). Essas medidas foram realizadas em um gerador marca Philips modelo PW 1140/00/60, em pó de amostras, utilizando radiação Cu K α ou Mo K α .

As medidas de coercividade foram feitas a temperatura ambiente, em um magnetômetro de amostra vibrante marca PAR, modelo 155 acoplado a um magneto convencional , com campos de até 18 KOe.

4 . RESULTADOS e DISCUSSÃO

4.1 - O Sistema Binário Ferro-Neodímio

4.1.1 - Microestrutura

Ligas ricas em Ferro na condição como fundidas apresentaram uma microestrutura dendrítica onde dendritas de Fe conviviam com o composto $Fe_{17}Nd_2$ e/ou Nd(ss) nos espaços interdendríticos.

A fase intermetálica $Fe_{17}Nd_2$ apresenta um tipo de maclas frequentemente associado a uma transformação hexagonal-romboédrica normalmente observada em compostos dessa mesma estequiometria.

Estas maclas foram observadas em ligas de composição $Fe_{17}Nd_2$ recozidas a $950^{\circ}C$ por 120 h. Isto sugere a existência de uma fase hexagonal em altas temperaturas. A Figura 4.1 mostra a micrografia da liga de composição nominal $Fe_{17}Nd_2$ recozida a $950^{\circ}C$ por 120 h, onde se nota as maclas existentes nos grãos do composto $Fe_{17}Nd_2$. Este tipo de maclas foi também observado por Schneider et al.(59), em ligas tratadas a $1000^{\circ}C$. A liga na composição estequiométrica $Fe_{17}Nd_2$ apresentou, mesmo após tratamento térmico a $950^{\circ}C$ por 120 h, uma microestrutura bifásica constituída de Fe puro e do composto $Fe_{17}Nd_2$, Figura 4.1. A presença de Fe sugere que esta liga tenha se deslocado na direção do lado rico em Fe durante a fusão.

Duas outras ligas na composição 20 % at Nd e 33 % at Nd, esta última na estequiometria Fe_2Nd , foram tratadas a $950^{\circ}C$ por 120 h. Ambas apresentam uma microestrutura bifásica, constituída de $Fe_{17}Nd_2$ e Nd(ss) como determinado por microsonda eletrônica. Por metalografia ótica observamos que nas amostra de 20 e 33 % at Nd a fase líquida convive com o composto $Fe_{17}Nd_2$ a $950^{\circ}C$. Quando essas amostras são resfriadas em água à temperatura ambiente, o

líquido intergranular decompõe-se euteticamente em $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ e Nd(ss) . A Figura 4.2 mostra a micrografia da liga de composição nominal Fe_2Nd após tratamento térmico a 950°C por 120 h. Medidas de ATD e o espectro de difração de raio-X mostraram a existência de somente uma fase intermetálica, o composto $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$, nessas amostras tratadas a 950°C . A presença da fase de Laves Fe_2Nd não foi observada (60).



Figura 4.1 - Micrografia da liga de composição nominal $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ (10,5 % at.Nd) após tratamento térmico a 950°C por 120 h.

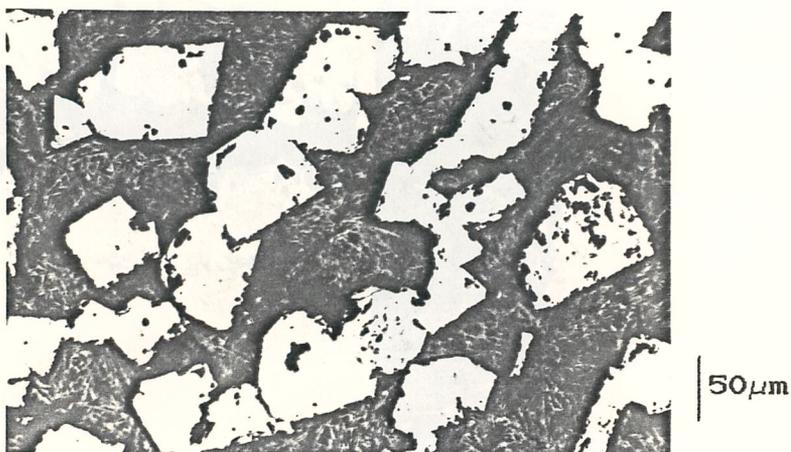


Figura 4.2 - Micrografia da liga de composição nominal Fe_2Nd (33,3 % at.Nd) após tratamento térmico a 950°C por 120 h.

Com o propósito de se determinar a ambiguidade da ausência da fase Fe_2Nd nesse sistema Fe-Nd e a possível ocorrência de outras fases, nos construímos dois pares de difusão que foram tratados a 850°C por 170 h e 550°C por 450 h respectivamente. A Figura 4.3a mostra a micrografia do par de difusão tratado a 850°C . Ele apresenta uma região que corresponde ao composto $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$, como confirmado por microsonda eletrônica. Por outro lado, interpretamos a fina região entre o Fe e o $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ como consistindo de precipitados de óxido de Neodímio. Em analogia ao sistema Fe-Pr (ver seção 4-2.2), a precipitação de óxido de Neodímio deve vir da difusão de oxigênio e Neodímio na região de alta concentração de defeitos da interfase Fe/ $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$. A Figura 4.3b mostra a microestrutura do par de difusão tratado a 550°C por 450 h. Novamente nós observamos somente a camada correspondente ao composto $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ e os precipitados de óxido de Neodímio ao longo da frente de difusão.

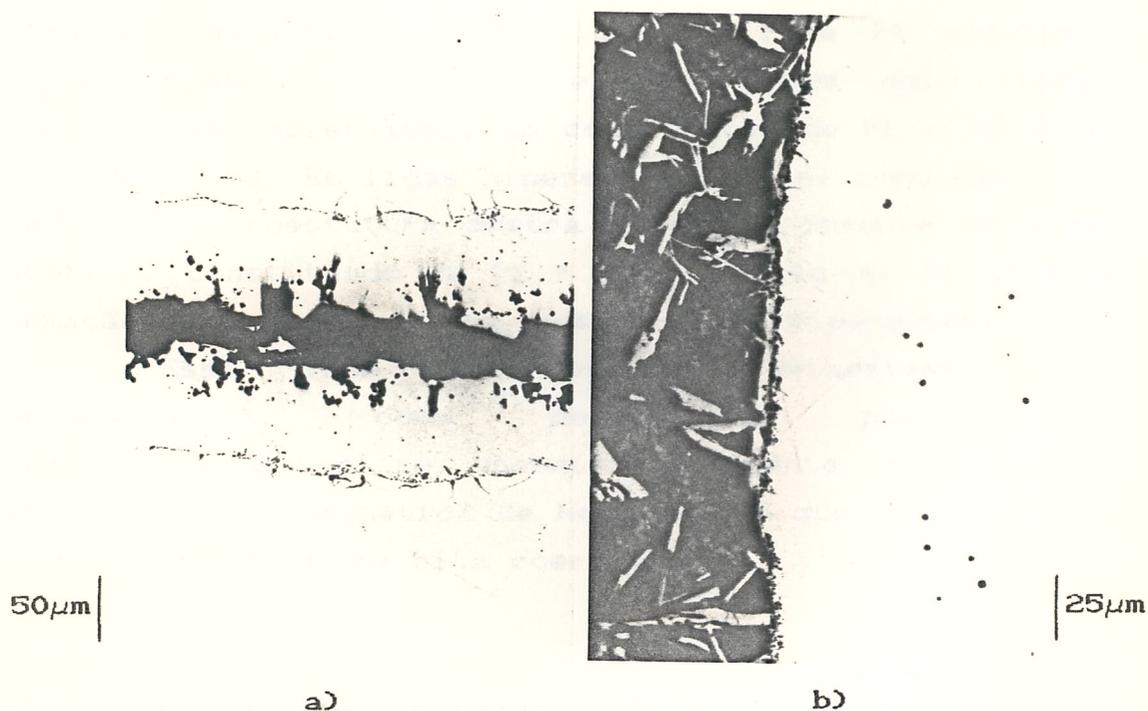


Figura 4.3 - Micrografias de pares de difusão Fe-Nd. a) Tratado a 850°C por 170 h e b) Tratado a 550°C por 450 h.

Através desses experimentos de pares de difusão e da observação de ligas termicamente tratadas, concluímos que a única fase intermetálica presente neste sistema é o composto $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ (61).

A microestrutura das ligas ricas em Nd apresenta características bastante curiosas e que serão descritas em mais detalhes na seção 4.3. No entanto, descreveremos preliminarmente algumas dessas características.

Em amostras com composição acima de 60 % at Nd, na condição como fundidas, nós observamos a existência de uma fase intermetálica de composição ainda não conhecida, designada aqui como P1. Essa fase P1 é metaestável e não é observada como produto de uma solidificação primária, mas somente como constituinte do eutético rico em Nd, especialmente em ligas na condição de como fundidas.

A composição eutética foi estimada, através de metalografia ótica, em torno de 75 % at Nd. Ligas com 75 % at Nd como fundidas, mostram muito pouco $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ primário. Em ligas hipoeutéticas, a fase P1 convive com $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ primário e Nd(ss), e pelo menos dois tipos de eutéticos são observados, um constituído de P1 + Nd e outro de $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ + Nd. Em ligas hipereutéticas, na condição como fundidas, a microestrutura mostra Nd(ss) e somente um tipo de eutético, constituído de P1 + Nd(ss), isto é, P1 suprime a formação do composto $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ nestas ligas hipereutéticas.

Essa fase intermetálica metaestável P1 é ferromagnética, como determinado por análises termomagnéticas, e se encontra finamente distribuída na matriz não ferromagnética de Neodímio, o que confere à essas ligas ricas em Nd uma alta coercividade.

4.1.2 - Uma Nova Fase Estável no Sistema Fe-Nd

Com a finalidade de se evitar a fase líquida nós inicialmente tratamos a 600°C por 550 h duas ligas com 33 e 75 % at Nd respectivamente. Novamente não fomos capazes de

identificar outra fase intermetálica que não $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ neste sistema.

No entanto, análises posteriores nestas amostras tratadas a 600°C por 550 h e em duas outras de composição 33 e 60 % at Nd tratadas a 600°C por 912 h nós observamos a existência de uma nova fase intermetálica estável ocorrendo neste sistema (62). Essa nova fase apresenta uma estequiometria que pode ser descrita como " Fe_7Nd_2 " (77,3 % at Fe, 22,7 % at Nd como determinado por microsonda eletrônica). Ela apresenta uma microdureza de 540 ± 50 HV.

Experimentos detalhados de ATD juntos com uma sequência de tratamentos térmicos e análises metalográficas mostraram que esta fase é formada periteticamente, através da reação $\text{L} + \text{Fe}_{17}\text{Nd}_2 \rightarrow \text{Fe}_7\text{Nd}_2$, e com uma muito baixa cinética de formação, o que explica a dificuldade de sua observação. O sinal térmico que determina sua temperatura de formação é somente observado no primeiro aquecimento nas curvas de ATD, e em amostras sujeitas a um longo tratamento térmico. Nos experimentos de ATD, uma vez ultrapassada a temperatura de decomposição peritética dessa fase, a curva do primeiro resfriamento assim como as curvas dos subsequentes ciclos térmicos, não mostram mais o sinal térmico correspondente à essa reação peritética. A temperatura da decomposição peritética desta nova fase foi observada entre 760 e 800°C . A Figura 4.4 mostra as curvas de ATD obtidas para a amostra de composição Fe_2Nd recozida a 600°C por 75 dias. A Figura 4.5 mostra a micrografia dessa amostra neste estado de tratamento térmico.

Um conjunto de medidas de suscetibilidade AC mostrou que esta fase é magneticamente ordenada com temperatura de ordenamento de 231°C . O espectro de Mössbauer de uma amostra com 60 % at Nd recozida a 600°C por 912 h, obtido à temperatura ambiente, confirma a presença da nova fase magneticamente ordenada junto com traços da fase $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$. Da análise de tal espectro pode-se prever que a nova fase apresenta um número restrito de sítios Fe, da ordem de 4 ou 5, magneticamente/cristalograficamente não equivalentes. Em

uma análise em que se considera quatro sítios Fe distintos é possível se conseguir um bom ajuste com quatro sextetos de áreas espectrais 14,3 %, 21,4 %, 21,4 % e 43,8 % equivalente a uma ocupação 1:1,5:1,5:3 para os sítios Fe, correspondente a 7 átomos Fe de uma célula unitária $\text{Fe}_7\text{Nd}_2\text{O}$. O campo hiperfino médio dessa fase foi de 24,5 T medido à temperatura ambiente (86). A Figura 4.6 mostra o espectro Mössbauer da liga $\text{Fe}_{40}\text{Nd}_{60}$ tratada a 600°C por 912 h.

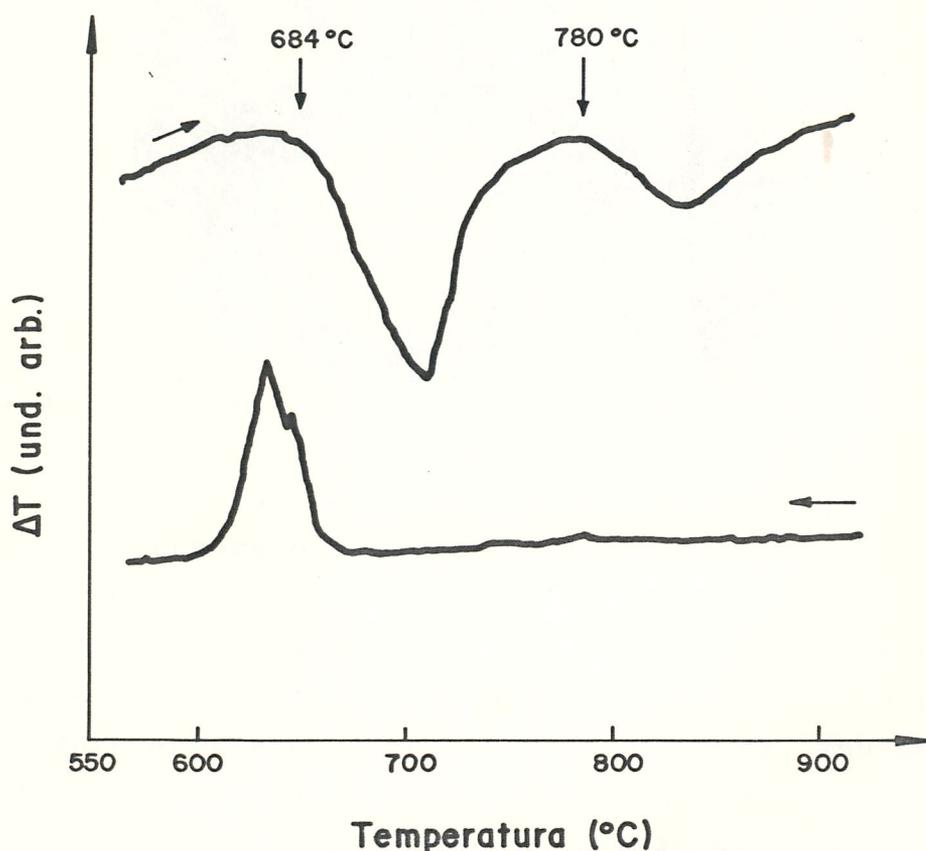


Figura 4.4 - Curvas de Análise Térmica Diferencial da liga de composição nominal Fe_2Nd recozida a 600°C por 75 dias.

A Figura 4.7 mostra o espectro de difração de raio-X de uma amostra de composição nominal Fe_2Nd após tratamento térmico a 600°C por 75 dias. Tal espectro contém linhas pertencentes a reflexões da nova fase " Fe_7Nd_2 ", bem como as linhas do composto $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ e Neodímio, de acordo com a microestrutura apresentada por esta liga (ver Figura 4.5). As linhas associadas à nova fase podem ser indexadas com uma

estrutura hexagonal com parâmetros de rrede $a = 16,75 \text{ \AA}$ e $c = 10,06 \text{ \AA}$ (63). O pequeno número de reflexões associadas à nova fase sugere que as demais linhas estejam superpostas às linhas do Neodímio hexagonal existente nesta liga. Desta forma, para uma determinação da estrutura cristalina dessa nova fase são necessários novos dados de difração de raio-X, de neutrons e/ou de eletrons em monocristais dessa fase.



Figura 4.5 - Micrografia da liga de composição nominal Fe_2Nd após tratamento térmico a 600°C por 75 dias. Mostra o caráter peritético de formação do novo composto binário.

Uma fase com propriedades e espectro Mössbauer muito semelhantes foi reportada por Bo-Ping et al.(64), obtida por um diferente processo, envolvendo oxidação da amostra. Eles assumem a fase contendo oxigênio com a estequiometria $\text{Fe}_{27}\text{Nd}_{12}\text{O}_2$ e sugerem uma estrutura hexagonal com parâmetros de rrede $a = 20,21\text{ \AA}$ e $c = 12,35\text{ \AA}$.

Mais recentemente, Schneider et al.(65) encontraram essa fase com temperatura de Curie de 230°C , e uma composição de 22,8 % at Nd. Em trabalho recente, Moreau et. al. (66) indexaram esta fase com uma estrutura hexagonal com parâmetros de rrede $a = 20,21\text{ \AA}$ e $c = 12,35\text{ \AA}$ surpreendentemente iguais aos parâmetros encontrados pela Ref.(64). Eles sugerem a fórmula $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$ para a estequiometria dessa fase, com uma célula unitária contendo 60 átomos de Nd e 204 átomos de Fe.

Dado a incerteza da estrutura cristalina e da estequiometria dessa nova fase (Fe_7Nd_2 ou $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$), nós a

designaremos no decorrer deste texto como P2.

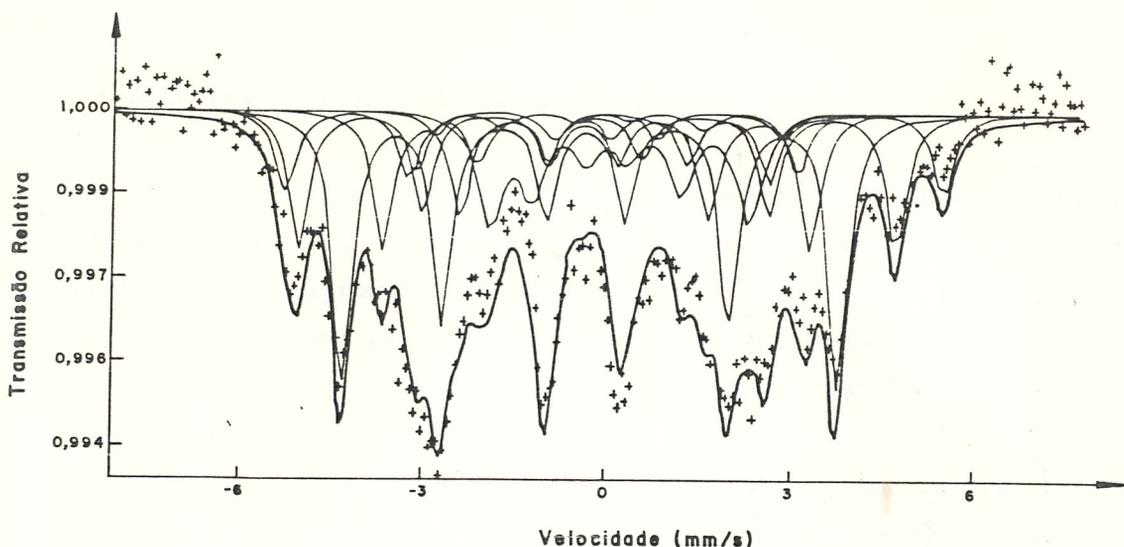


Figura 4.1 - Espectro Mössbauer da liga Fe_2Nd após tratamento térmico a 600°C por 75 dias.

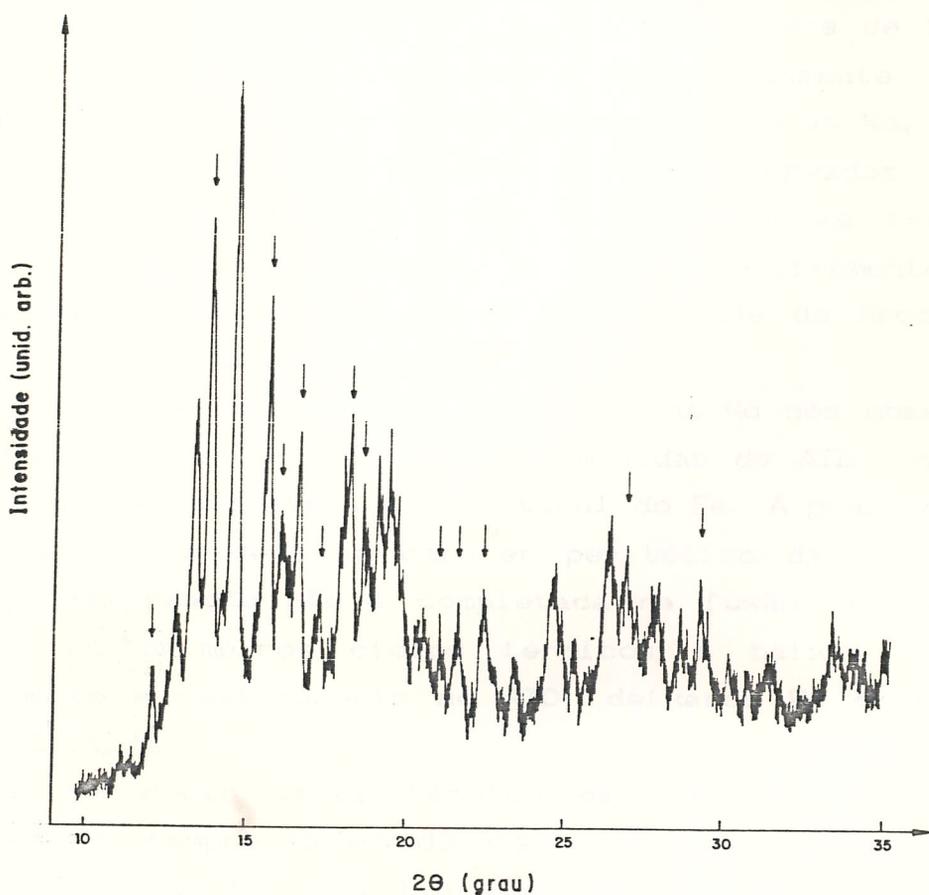


Figura 4.7 - Espectro de difração de raio-X da liga Fe_2Nd após tratamento térmico a 600°C por 75 dias.
↓ reflexões associadas à nova fase P2.

4.1.3 - Análise Térmica Diferencial-ATD

Os eventos térmicos ocorridos nas ligas Fe-Nd investigadas são listados na Tabela 4.1. A Figura 4.8 mostra uma parte do diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Nd, proposto a partir desses dados experimentais. As temperaturas liquidus foram determinadas somente para ligas com composição acima de 33 % at Nd.

Neste diagrama nós incluímos a nova fase intermetálica, assim como os dados do duplo efeito térmico que ocorre em torno da temperatura da reação eutética.

Em ligas com composições abaixo de 33 % at Nd nós sempre observamos o sinal térmico a $1186 \pm 5^{\circ}\text{C}$ associado à reação peritética $L + \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$. A temperatura de fusão da liga com 33 % at Nd coincide aproximadamente com a temperatura desse peritético. Na liga com 5 % at Nd, além do sinal térmico do peritético, foram observados eventos térmicos a 773°C e 923°C , que correspondem às transições magnética e cristalográfica do Fe respectivamente. Esta última informação sugere que a solubilidade do Neodímio em Ferro α é muito baixa.

Também em ligas com 15 e 20 % at Nd nós observamos, nos primeiros ciclos térmicos nas medidas de ATD, os sinais das transições magnética e estrutural do Fe. A presença de Fe nestas ligas se deve ao caráter peritético da formação do $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ cuja reação não é completada na fusão, e nem mesmo durante os primeiros ciclos térmicos a baixas taxas de aquecimento e resfriamento no ATD, deixando Fe primário na microestrutura.

Um duplo sinal térmico em torno da temperatura eutética foi sempre observado nas curvas de resfriamento, dos experimentos de ATD, em ligas contendo de 15 a 75 % at Nd, ainda que ele aparecesse como um único evento nas curvas de aquecimento. Esses eventos ocorrem a 670°C e 680°C , e o

efeito a 680°C era sempre o mais fraco em intensidade, exceto em amostras mais ricas em Fe.

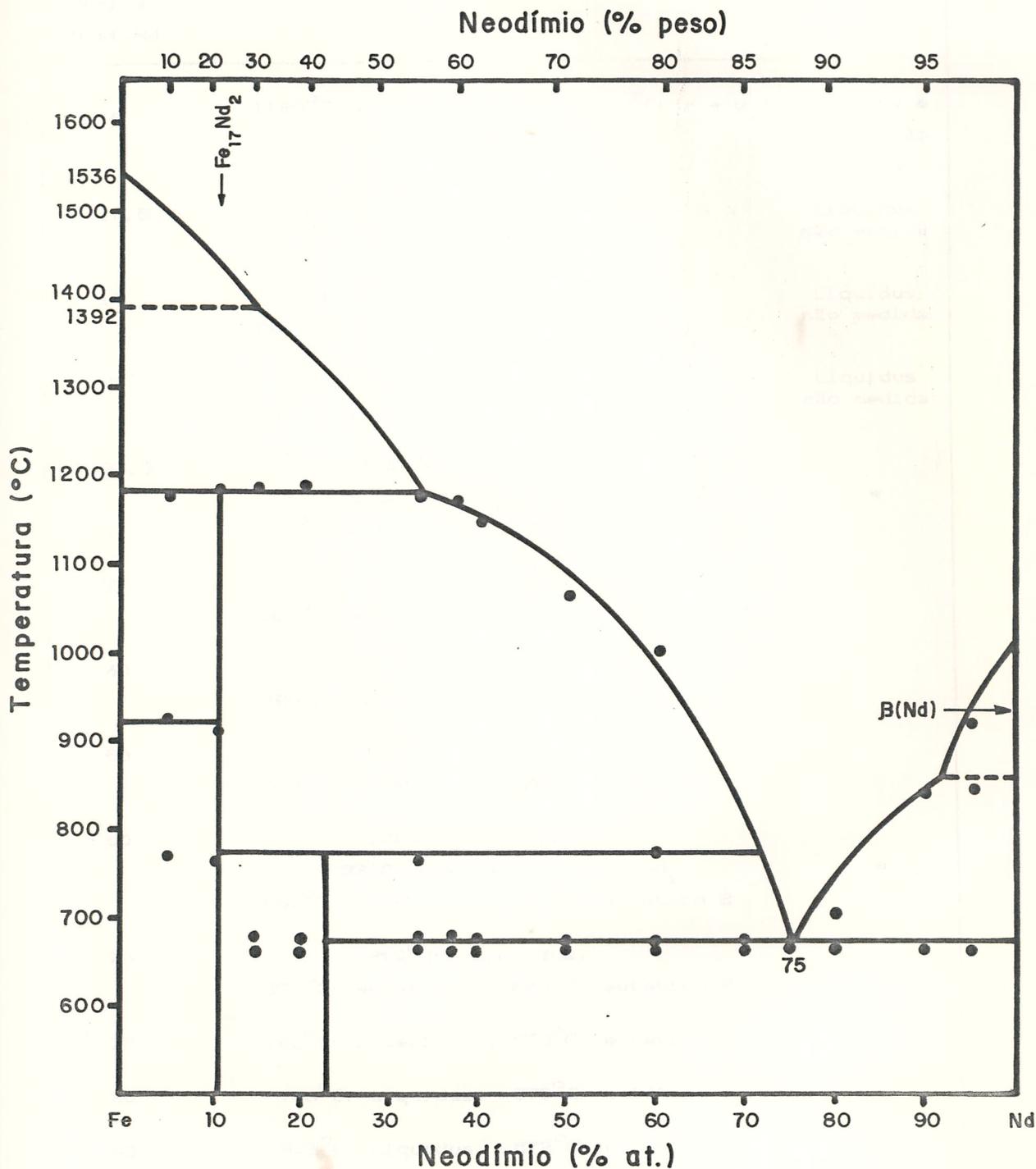


Figura 4.8 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Nd reavaliado neste trabalho. Os dados experimentais são mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Eventos térmicos observados, através de ATD, em ligas do sistema Fe-Nd

Composição Nominal % at. Nd	Temperaturas e Eventos Observados	obs.
5	1180°C: L + Fe + Fe ₁₇ Nd ₂ , 923°C: $\gamma + \alpha$ 773°C: ponto de Curie	Liquidus e $\delta + \gamma$ não medidas
10,5	1185°C: L + Fe + Fe ₁₇ Nd ₂ , 912°C: $\gamma + \alpha$ 768°C: T _c , 683°C: eutético	Liquidus não medida
15	1187°C: L + Fe + Fe ₁₇ Nd ₂ , 682°C: eutético 1, 668°C: eutético 2	Liquidus não medida
20	1193°C: L + Fe + Fe ₁₇ Nd ₂ , 680°C: eutético 1, 668°C: eutético 2	Liquidus não medida
33,3	1180°C: Liquidus, 772°C: L + Fe ₁₇ Nd ₂ + Fe ₇ Nd ₂ , 682°C: eutético 1, 671°C: eutético 2	*
37	1178°C: Liquidus, 684°C: eutético 1, 670°C: eutético 2	
40	1156°C: Liquidus, 680°C: eutético 1, 672°C: eutético 2	
50	1070°C: Liquidus, 678°C: eutético 1, 670°C: eutético 2	
60	1013°C: Liquidus, 783°C: L + Fe ₁₇ Nd ₂ + Fe ₇ Nd ₂ 680°C: eutético 1, 673°C: eutético 2	*
70	819°C: Liquidus, 677°C: eutético 1, 669°C: eutético 2	
75	682°C: eutético 1, 672°C: eutético 2	
80	706°C: Liquidus, 670°C: eutético	
90	845°C: Liquidus, 672°C: eutético	
95	920°C: Liquidus, 848°C: $\beta + \alpha$ 664°C: eutético	

* A reação $L + Fe_{17}Nd_2 + Fe_7Nd_2$ foi observada somente em ligas submetidas a longos tratamentos térmicos, e somente no primeiro aquecimento da análise térmica.

O duplo sinal térmico tem sido discutido na literatura (20,59), e tem sido atribuído à ocorrência da fase de Laves Fe_2Pr (20) ou à formação de um subóxido ternário estabilizado pela inevitável contaminação por oxigênio nessas amostras (59). A Ref(59) sugere que este subóxido, denominado de ϵ e com composição abaixo de 33 % at Nd, pertence ao sistema ternário Fe-Nd-O.

Nós observamos um duplo sinal térmico semelhante na temperatura da reação eutética, nas curvas de resfriamento de ATD, nos sistemas Fe-Pr e Fe-Ce (67). No sistema binário Fe-Ce a fase de Laves Fe_2Ce é estável e o sinal adicional é observado somente em ligas contendo essa fase de Laves e o eutético. Consequentemente, essa observação não está de acordo com a ocorrência de qualquer fase contendo menos de 33 % at de elemento terra rara no sistema binário Fe-R, como também qualquer fase rica em Fe contendo menos que 33 % at R no sistema ternário Fe-R-O (R = Ce, Pr, Nd), se levarmos em conta que este sinal duplo tenha a mesma origem nestes três sistemas binários. Além do mais, experimentos de oxidação no sistema Fe-Pr mostraram que o composto $Fe_{17}Pr_2$ decompõe-se em Fe e Pr_2O_3 (68).

Por outro lado, em nossas observações, o sinal térmico de mais alta temperatura ($680^{\circ}C$) é mais intenso em ligas contendo aproximadamente a mesma fração volumétrica do composto $Fe_{17}Nd_2$ e Nd(ss). Isto pode ser entendido se assumirmos que o $Fe_{17}Nd_2$ trabalha como centro de nucleação para a solidificação eutética.

No entanto, com a descoberta da nova fase intermetálica estável no sistema Fe-Nd e a observação da fase metaestável P1 nas ligas ricas em Nd, estaríamos tentados a associar este duplo sinal térmico a esses fenômenos.

No caso do sistema Fe-Nd nós sabemos agora que existem três tipos de eutéticos: dois são metaestáveis, constituídos de P1 + Nd(ss) e $Fe_{17}Nd_2$ + Nd(ss) respectivamente, eo terceiro que é estável e é constituído de P2 + Nd(ss), Ver seção 4.3.

Na análise das curvas de resfriamento de ATD

observamos que estes dois sinais térmicos se equivalem em intensidade em amostras mais ricas em Fe (entre 15 e 40 % at Nd). Como a composição da nova fase intermetálica foi determinada em 22,7 % at Nd e como o duplo sinal é observado somente nas curvas de resfriamento, nós poderíamos supor que estes sinais corresponderiam às duas reações eutéticas; a metaestável $L \rightarrow Fe_{17}Nd_2 + Nd(ss)$ e a estável $L \rightarrow P2 + Nd(ss)$, considerando a fase P2 formando-se na decomposição eutética durante o resfriamento. Contudo, pela metalografia ótica não é evidente a existência da fase P2 na microestrutura das ligas nessa composição. Também nas análises termomagnéticas dessas ligas não se observa o sinal da transformação para-ferromagnética da fase P2.

O argumento de que estes dois sinais térmicos estejam associados um à reação eutética metaestável $L \rightarrow Fe_{17}Nd_2 + Nd(ss)$ e o outro à reação estável $L \rightarrow P2 + Nd(ss)$ encontra certo suporte quando analisamos ligas com o conteúdo de Nd acima de 40 % atômico que sofreram vários ciclos de aquecimento e resfriamento no ATD. Essas amostras apresentam uma microestrutura onde dois tipos de eutéticos podem ser identificados através de análises metalográficas. Um desses eutéticos aparece em forma de "penugem" e nele existe uma fase cujos grãos polarizam fortemente a luz e cujo tipo de polarização é idêntico ao apresentado pelos grãos da nova fase P2. Este eutético seria então constituído de $P2 + Nd(ss)$. Os grãos que aparecem no outro eutético não polarizam e foram identificados por análise termomagnética como sendo grãos do composto $Fe_{17}Nd_2$, de forma que este segundo eutético é constituído de $Fe_{17}Nd_2 + Nd(ss)$.

Por outro lado, fica sem explicação o motivo deste duplo sinal térmico não ser observado nas curvas de aquecimento, uma vez que, após o resfriamento nos experimentos de ATD dessas amostras contendo mais de 40 % at Nd, suas microestruturas apresentam os dois tipos de eutéticos.

Além disso, ligas com composição acima de 75 % at Nd

(ligas eutéticas e hipereutéticas) após sofrerem vários ciclos de aquecimento e resfriamento a taxas de 5 ou 10°C/min, mostram dois tipos de microestruturas eutéticas consistindo de P2 + Nd(ss) e $Fe_{17}Nd_2 + Nd(ss)$, como determinado por metalografia ótica e análise termomagnética. No entanto, não fomos capazes de observar, nas medidas de ATD, esses dois sinais térmicos que estariam associados a essas duas reações eutéticas.

Outra hipótese que poderia ser levantada é sugerir que esse duplo sinal térmico esteja associado às duas reações eutéticas metaestáveis $L \rightarrow P1 + Nd(ss)$ e $L \rightarrow Fe_{17}Nd_2 + Nd(ss)$. Contudo, esta hipótese é logo descartada em virtude de P1 ser uma fase metaestável que durante os primeiros ciclos de aquecimento e resfriamento é dissolvida dando lugar a P2 ou $Fe_{17}Nd_2$.

Um entendimento para este duplo evento térmico parece ainda confuso, principalmente quando procuramos uma argumentação comum que explique esse fenômeno nos três sistemas Fe-R (R = Ce, Pr, Nd), onde essa mesma característica de duplo sinal térmico é observada na temperatura eutética desses sistemas.

Contudo, para o sistema Fe-Nd, essas observações levam a supor que mais provavelmente este duplo sinal térmico esteja associado ao eutético metaestável $L \rightarrow Fe_{17}Nd_2 + Nd(ss)$ e ao eutético estável $L \rightarrow P2 + Nd(ss)$.

4.2 . O SISTEMA BINÁRIO FERRO-PRASEODÍMIO

4.2.1 - Microestrutura

Ligas Fe-Pr ricas em Fe no estado como fundidas mostram uma microestrutura dendrítica típica de ligas fundidas a arco. Essas dendritas são formadas de Fe com $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ e/ou Pr nos espaços interdendríticos. A Figura 4.9a mostra a micrografia da liga com composição estequiométrica $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$, na condição como fundida. Um tratamento térmico a 800°C por 200 h não foi suficiente para se obter uma amostra $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ monofásica.

A Figura 4.9b mostra a micrografia da liga de composição nominal $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ tratada a 800°C por 200 h. As características dessa microestrutura são típicas das amostras ricas em Fe após esse tratamento térmico. A estrutura dendrítica inicial é transformada em uma microestrutura fortemente segregada: os centros dos grãos são ferro puro, como determinado por microsonda e medidas de ATD. Nesta última técnica nós observamos muito claramente os sinais térmicos das transições magnética e cristalográfica do Fe. Esses núcleos de Fe tem em sua volta uma camada do composto $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$, que caracteriza sua formação peritética, e entre os grãos nós observamos o líquido eutético que se decompõe em $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ e Pr no resfriamento.

Devido à grande quantidade de Fe não reagido, essas amostras estão fora do equilíbrio, mostrando uma quantidade desproporcionalmente maior de líquido eutético do que seria de se esperar em amostras com essas composições. Isto é particularmente verdade para a amostra de composição estequiométrica $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$, onde se esperaria ser monofásica após esse tratamento térmico (ver Figura 4.9b). Não foi observada a fase de Laves Fe_2Pr nessas amostras tratadas a 800°C por 200 h.

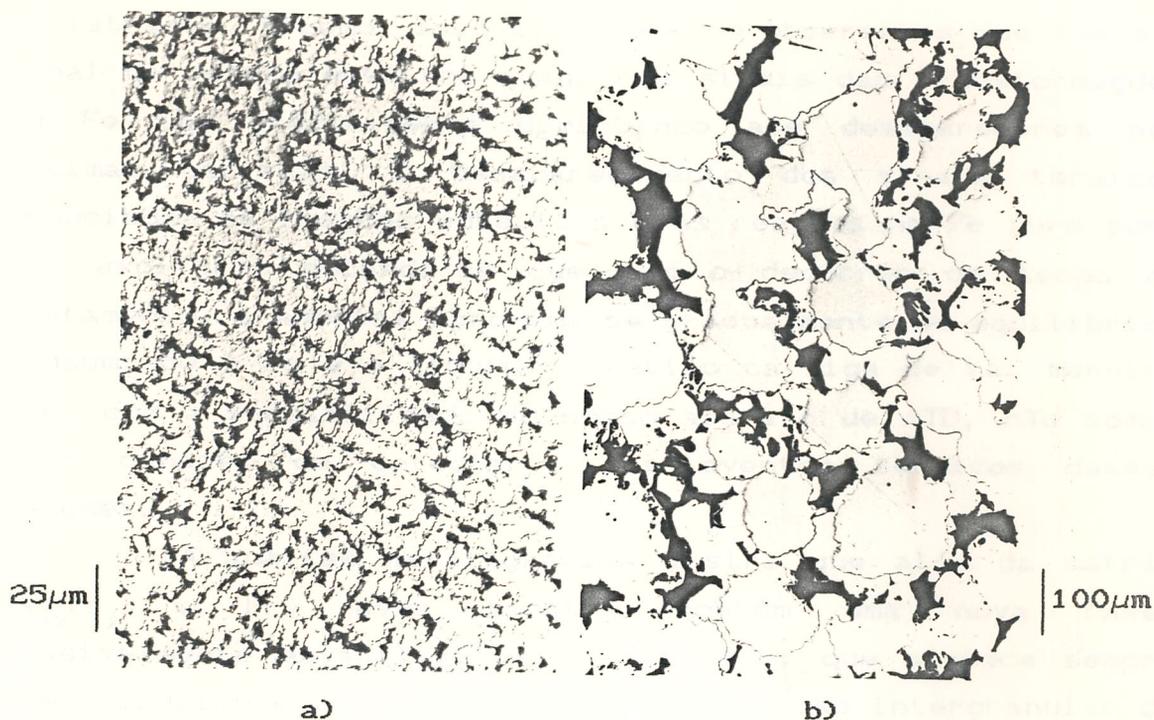


Figura 4.9 - Micrografias da liga de composição nominal $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$. a) Como fundida e b) Após tratamento térmico a 800°C por 200 h.

Com o intuito de se verificar o tempo necessário para se equilibrar essas amostras ricas em Fe, isto é, o tempo necessário para a reação peritética $\text{L} + \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ ser completada, nós decidimos realizar vários ciclos térmicos no ATD, em uma amostra fundida a arco com 15 % at Pr. Essa amostra era aquecida até 1000°C , temperatura esta que se encontra abaixo da temperatura da reação peritética determinada neste trabalho como sendo 1101°C . A curva de aquecimento da análise térmica era registrada e a amostra era mantida a 1000°C por 24 horas sob vácuo de 10^{-2} mbar. Nesta curva do primeiro aquecimento nós observamos um duplo sinal térmico na temperatura da reação eutética e os sinais das transformações magnética e estrutural do Fe. Após essas 24 h, a amostra era resfriada e novamente aquecida a 1000°C e mantida por mais um período de 24 h nesta temperatura.

Novamente o ciclo de aquecimento e resfriamento era repetido. Todas as curvas de resfriamento e aquecimento eram registradas. Fizemos isso sete vezes e observamos que tanto o sinal da reação eutética quanto os sinais das transformações do Fe iam gradualmente diminuindo até desaparecerem nas últimas corridas. O desaparecimento dos sinais térmicos associados às reações eutéticas e às reações no Fe puro pode ser explicado notando-se que com o decorrer do tempo de tratamento, a amostra aproxima-se gradualmente do equilíbrio, consumindo o Fe e o líquido eutético na liga de tal maneira que, com a sensibilidade do nosso aparato de ATD, não somos mais capazes de detectar os eventos térmicos dessas reações.

A análise metalográfica mostra que além da matriz $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ e Pr, essa amostra contém uma nova fase, possivelmente estabilizada por oxigênio, que aparece sempre com o líquido eutético rico em Pr, na região intergranular do $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$. É interessante notar que durante o tempo de tratamento térmico realmente ocorreu uma pequena contaminação por oxigênio (ver Figura 4.10).

As primeiras medidas de microsonda eletrônica indicaram uma razão Fe:Pr de 1:2 para esta nova fase. Outras microanálises nessa amostra foram repetidas em outro equipamento, usando espectroscopia de energia dispersiva (EDX), e os resultados confirmaram a razão 1:2. Essas últimas medidas mostraram também que um dado grão dessa nova fase apresenta duas regiões distintas, uma contendo oxigênio e outra livre de oxigênio. Não foi possível determinar a quantidade de oxigênio mas em ambas as regiões a razão Fe:Pr é a mesma.

Uma segunda amostra com a mesma composição 15 % at Pr, sujeita a semelhante ciclo térmico, mostrou também a existência dessa fase. Uma terceira com essa mesma estequiometria 15 % at Pr foi tratada a 930°C por 110 h e resfriada em água a temperatura ambiente, e também apresentou semelhante microestrutura, com a nova fase localizada no eutético rico em Pr na região intergranular da matriz

$\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$. Contudo, essa amostra com 15 % at Pr quando tratada a 600°C por 730 h não mostrou a presença de traços dessa fase 1:2. Uma amostra contendo 60 % at Pr, e portanto muito próxima à razão Fe:Pr de 1:2, sujeita a um tratamento térmico a 700°C por 100 h, mostrou somente traços dessa nova fase, contrariando as expectativas. Outras amostras, contendo 20, 30 e 40 % at Pr foram tratadas a 930°C por 110 h e a 600°C por 730 h repectivamente, e nas suas microestruturas não foi encontrado traço da fase 1:2. Nas medidas de suscetibilidade magnética AC de ligas que contêm a fase 1:2, feitas entre 77 K e 370°C , não se observou nenhum sinal de transição magnética além do sinal a 10°C associado à transição para-ferromagnética do composto $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$.

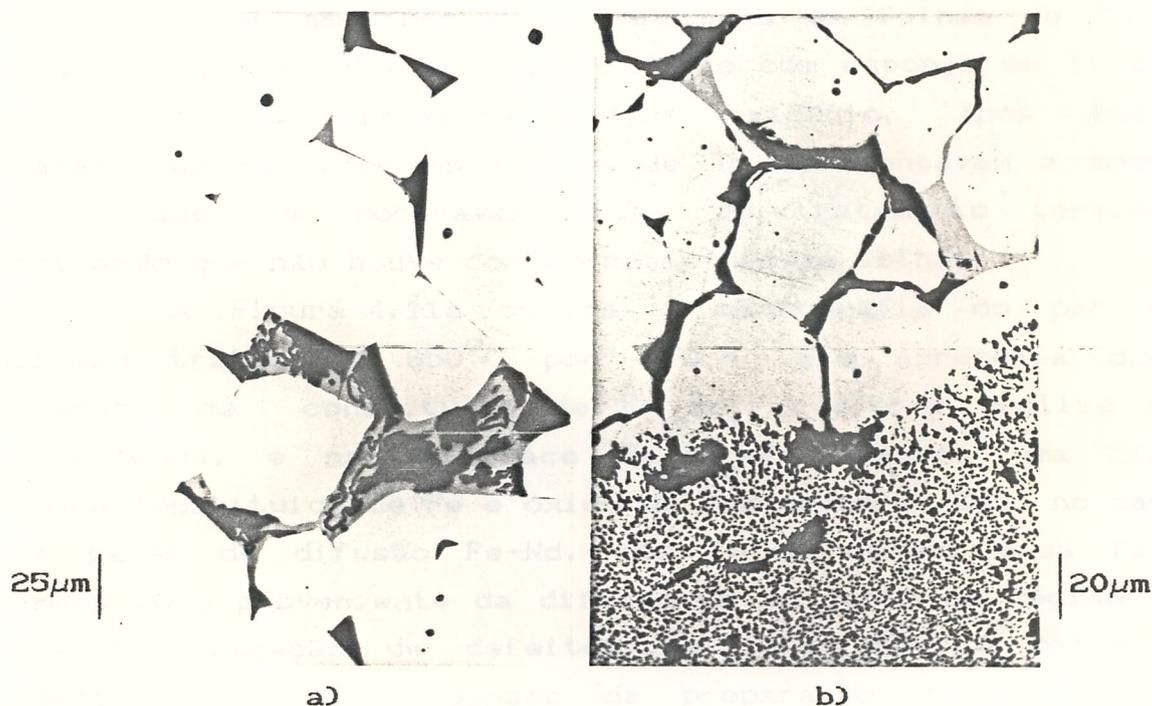


Figura 4.10 - Micrografias da liga de composição nominal $\text{Fe}_{85}\text{Pr}_{15}$ após ciclos térmicos no ATD (ver texto). a) centro da amostra. b) extremidade da amostra

O conjunto dessas observações levanta a questão de se esta nova fase é uma fase estável do sistema binário Fe-Pr. A comparação dos resultados de diferentes amostras sujeitas a diferentes tratamentos térmicos indica que esta

fase não é estável nesse sistema binário. Isto é confirmado pelo fato de ela não aparecer na amostra com composição próxima à sua estequiometria (FePr_2).

Mais provavelmente essa fase é uma fase estabilizada por oxigênio, e portanto pertencente ao sistema ternário Fe-Pr-O. Ela aparece nessas ligas binárias em virtude de uma pequena contaminação por oxigênio durante os tratamentos térmicos.

Experimentos de pares de difusão foram feitos a 850°C por 170 h e a 550°C por 550 h, para se investigar o equilíbrio de fases no sistema Fe-Pr a essas temperaturas. Eles foram construídos de maneira semelhante aos de Fe-Nd, com especial cuidado em se evitar contaminação por oxigênio. Para isto, as amostras eram enroladas em folhas de Ta e encapsuladas em tubo de quartzo junto com esponja de Ti que serviria como aprisionador de oxigênio. Após esses tratamentos térmicos as folhas de Ta apresentavam a mesma ductilidade que mostravam antes do tratamento térmico, indicando que não houve contaminação nessas folhas.

A Figura 4.11a mostra a micrografia do par de difusão tratado a 850°C por 170 h. Ele apresenta duas camadas: uma constituída de $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$, conforme análise de microsonda, e na interface $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2/\text{Fe}$ aparece uma fina camada constituída de Fe e óxido de Praseodímio. Como no caso dos pares de difusão Fe-Nd, nós interpretamos essa fina camada como proveniente da difusão de oxigênio na região de alta concentração de defeitos da interface. O oxigênio poderia ter sido originado da preparação dos pares de difusão.

A Figura 4.11b mostra a micrografia do par de difusão tratado a 550°C por 550 h. Novamente se observa a camada correspondendo ao composto $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ e uma morfologia diferente para o óxido de Praseodímio precipitado ao longo da frente de difusão. É também observado que nem todo o Pr foi consumido durante o período de tratamento térmico, como ocorreu com o par de difusão de 850°C . Na região que contém Pr nós observamos cristais alongados, em forma de bastonetes

semelhantes aos encontrados nas ligas ricas em Pr tratadas a 600°C , que devem ter sido precipitados do Pr saturado. Nesse pares de difusão assim como nas liga sujeitas aos diferentes tratamentos térmicos, não foi observada a existência da fase de Laves Fe_2Pr .

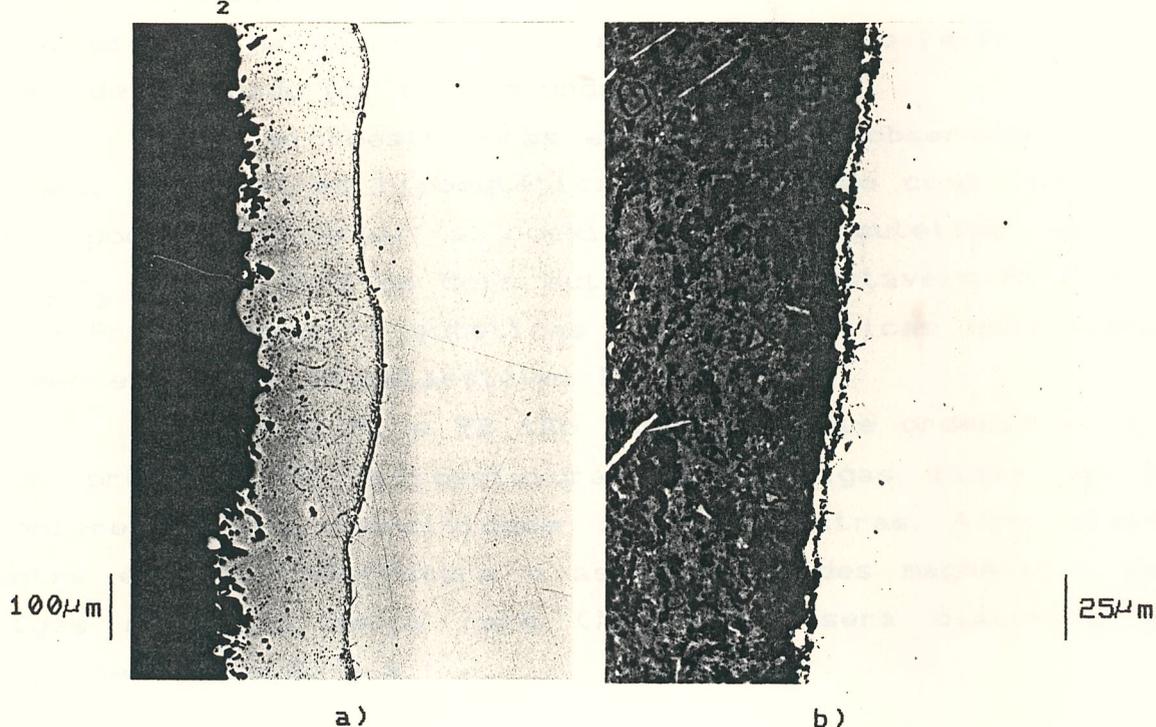


Figura 4.11 - Micrografias de pares de difusão Fe-Pr. a) tratado a 850°C por 170 h. b) tratado a 600°C por 550 h.

No sistema Fe-Pr, assim como no Fe-Nd, as ligas ricas em terra rara mostram uma microestrutura curiosa. A composição eutética foi estimada, através de metalografia ótica, em aproximadamente 79 % at Pr. Amostras contendo 79 % at Pr apresentaram uma microestrutura quase completamente eutética com muito pouco $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ primário. Nós supomos que isso se deve à segregação de Pr na parte da amostra que estava em contato com o cadinho durante o resfriamento da fusão, que desloca levemente a composição da liga para mais baixo conteúdo de Pr.

Nestas ligas ricas em Pr duas fases metaestáveis, designadas aqui de P1 e P2, foram encontradas. As composições

de P1 e P2 são ainda desconhecidas. Essas fases metaestáveis não são observadas como o produto de uma solidificação primária mas somente como constituintes do eutético rico em Pr. Outra fase, que designamos de P3, também foi observada em ligas contendo mais de 70 % at.Pr após tratamentos térmicos a 600°C. Essa fase apresenta grãos em forma de bastonetes, precipitados na matriz de Pr, e tem uma razão Fe:Pr de 2:3, como determinado por microsonda eletrônica.

Três microestruturas eutéticas são observadas nessa ligas. Em amostras hipoeutéticas na condição como fundidas, nós podemos observar a coexistência do eutético estável $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2 + \text{Pr}$ e mais os dois eutéticos metaestáveis P1 + Pr e P2 + Pr. Em amostra eutéticas e hipereutéticas encontramos somente o eutético metaestável P1 + Pr.

As fases P1 e P2 são magneticamente ordenadas, e a sua presença na microestutura dessas ligas ricas em Pr confere uma alta coercividade à essas amostras. A correlação entre essa microestrutura e as propriedades magnéticas das ligas ricas em terra rara (Nd e Pr) será discutida em detalhes na seção 4.3.

4.2.2 - Oxidação no Sistema Fe-Pr

Durante um experimento de ATD sob vácuo a uma temperatura de 1000°C com uma amostra de composição nominal de 13 % at Pr, ocorreu um fato acidental em que foi parcialmente quebrado o vácuo na câmara do equipamento de ATD, contaminando a amostra com ar enquanto esta estava a alta temperatura. O experimento foi considerado inválido mas, como rotina, fizemos a análise metalográfica dessa amostra.

Sua microestrutura mostrou uma fase clara e uma segunda fase escura, com várias morfologias, uma delas muito fina, relembrando uma decomposição eutetóide, Figura 4.12a. Essa amostra na condição como fundida mostra uma típica microestrutura dendrítica consistindo de Fe e $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ com o

líquido eutético rico em Pr entre os espaços interdendríticos, (ver Figura 4.9a). Levando-se em conta a condição de não equilíbrio da solidificação da amostra fundida a arco, a quantidade de Fe puro, $Fe_{17}Pr_2$ e Pr está de acordo com a regra de fases. Então, foi uma surpresa vermos a quantidade da fase escura na microestrutura da amostra oxidada. As análises por microsonda eletrônica indicaram que a fase escura correspondia ao óxido de Praseodímio Pr_2O_3 . O conteúdo de Praseodímio e Oxigênio na fase foi determinado com relação a um padrão de óxido de cobre (CuO). A fase clara foi vista corresponder a Fe puro e o composto $Fe_{17}Pr_2$ não foi encontrado nessa amostra oxidada. Para confirmar este resultado nós reduzimos a amostra a pó e fizemos um experimento de difração de raio-X. Todas as linhas de difração foram indexadas como pertencendo a Fe e Pr_2O_3 , em acordo com os resultados de microsonda.

Uma microestrutura fina semelhante, que lembra uma decomposição eutetoide, foi observada na amostra com 15 % at Pr submetida a sete ciclos de aquecimento e resfriamento no ATD, sob vácuo de 10^{-2} mbar, (ver Figura 4.10). Ali, devido ao longo tempo de permanência dessa amostra no ATD, houve uma pequena contaminação por oxigênio, com a difusão do oxigênio das bordas para o centro da amostra. Esse mecanismo é revelado pela frente de difusão, atrás da qual observamos uma decomposição da fase $Fe_{17}Pr_2$ em Fe e Pr_2O_3 , com uma morfologia idêntica a uma decomposição eutetoide.

Também nos experimentos de par de difusão foi observado semelhante comportamento de oxidação (ver Figuras 4.11a e b). Em todos eles nós observamos uma camada identificada como sendo de $Fe_{17}Pr_2$, contudo, a camada adjacente ao Fe não é uma fase pura mas tem uma morfologia semelhante à observada na amostra de ATD (15 % at Pr) e na liga de 13 % at Pr oxidada. A Figura 4.12b mostra um detalhe da extremidade do par de difusão tratado a $850^{\circ}C$ por 170 h. Nota-se nesta figura que as duas regiões da camada de $Fe_{17}Pr_2$ são decompostas da mesma maneira que as ligas citadas acima.

Também é possível observar a difusão de oxigênio e Praseodímio no Ferro notando-se que os contornos de grãos do Fe estão visivelmente marcados pela precipitação do óxido. O oxigênio requerido para esta precipitação deve ter vindo da inevitável contaminação durante a preparação da amostra e o oxigênio deve ter se concentrado nas regiões com alta densidade de defeitos (contornos de grãos e frente de difusão).

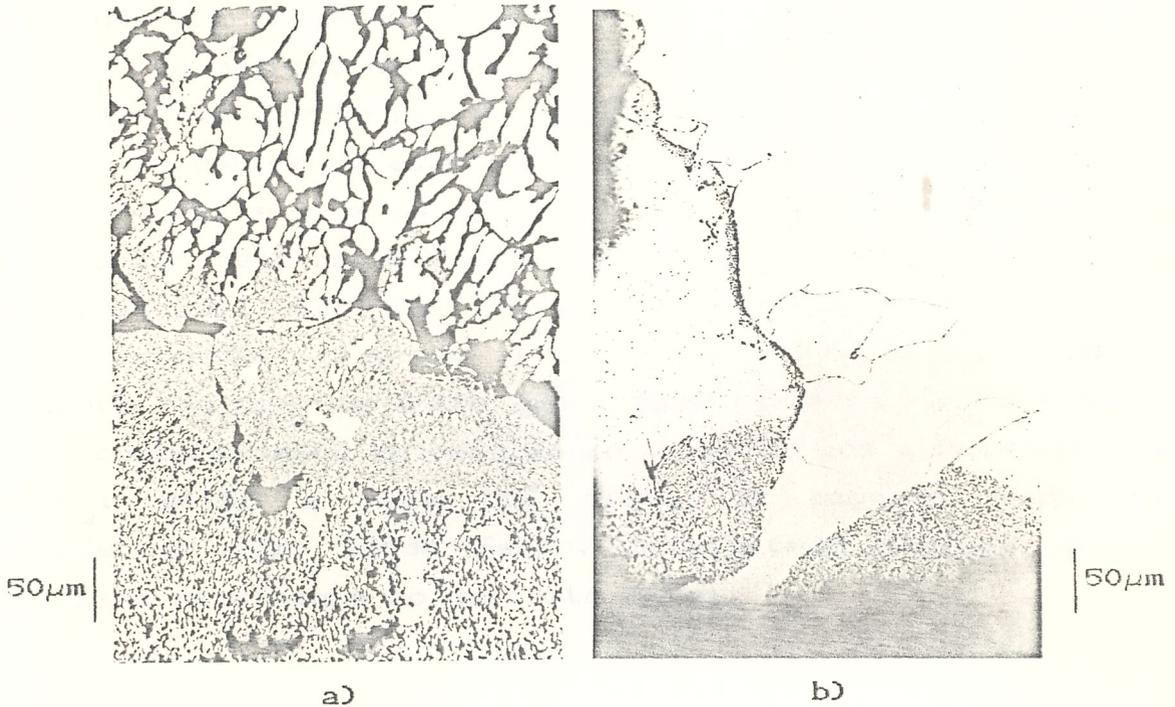


Figura 4.12 - a) Micrografia da liga de composição nominal $Fe_{87}Pr_{13}$ oxidada durante experimento de ATD. b) Detalhe da oxidação na extremidade de um par de difusão Fe-Pr tratado a $850^{\circ}C$ por 170 h.

Essas observações sugerem que a contaminação por oxigênio nos sistemas binários Fe-R (R = Pr, Nd) tem o efeito de decompor o composto $Fe_{17}Pr_2$ em Fe puro e óxido de terra rara. Em particular, a contaminação por oxigênio no Fe-Pr decompõe o $Fe_{17}Pr_2$ em Fe e Pr_2O_3 . Se a contaminação é grande, como no caso da liga oxidada no ATD, essa decomposição ocorre em toda a amostra. Por outro lado, se existir uma pequena contaminação por oxigênio, como no caso dos pares de difusão,

a decomposição de $Fe_{17}Pr_2$ em Fe e Pr_2O_3 ocorre preferencialmente nas regiões com alta concentração de defeitos, tais como frentes de difusão e contornos de grãos (67).

Tem sido sugerido (40), que a contaminação por oxigênio no sistema Fe-Nd poderia estabilizar uma fase rica em Fe, de provável estequiometria $Fe_{16}Nd_6O$. Um comportamento semelhante é esperado para o Fe-Pr, contudo as observações acima não concordam com esse fato.

No magneto de Fe-Nd-B tem se encontrado uma fase CCC ao longo dos contornos de grãos do composto $Fe_{14}Nd_2B$, de alguns nanômetros de espessura, com parâmetro de rede próximo ao do Ferro, e tem se sugerido que a presença dessa fase poderia ser responsável pelo controle da coercividade desses materiais (51). Contudo, Schrei (68), utilizando microscopia de transmissão, observou a presença de Ferro e óxido de neodímio. Se considerarmos que a fase ternária $Fe_{14}Nd_2B$ tem o mesmo comportamento em relação ao oxigênio com a fase binária $Fe_{17}Pr_2$, então a fase CCC vista no magneto pode ser considerada como sendo Ferro, precipitado através de um mecanismo semelhante ao descrito acima.

4.2.3 - Medidas de ATD

Os eventos térmicos nas ligas Fe-Pr investigadas são listados na Tabela 4.2. A Figura 4.13 mostra o diagrama de equilíbrio de fases calculado utilizando estes dados experimentais (69).

A temperatura da reação peritética $L + Fe \rightarrow Fe_{17}Pr_2$ foi observada a $1100 \pm 7^\circ C$. A temperatura da transição α/δ e a temperatura de Curie do Fe foram observadas a 917 e $769^\circ C$ respectivamente. Isto sugere que a solubilidade do Pr em Fe α é muito baixa.

Tabela 4.2 - Eventos térmicos observados através de Análise Térmica Diferencial em ligas do sistema Fe-Pr.

Composição Nominal % at. Pr	Temperaturas e Eventos Observados	Obs.
5	1463°C: Liquidus, 1094°C: L + Fe + Fe ₁₇ Pr ₂ 926°C: $\gamma + \alpha$, 771°C: ponto de Curie	
10,5	1410°C: Liquidus, 1099°C: L + Fe + Fe ₁₇ Pr ₂ 916°C: $\gamma + \alpha$, 668°C: ponto de Curie	
13	1097°C: L + Fe + Fe ₁₇ Pr ₂ , 648°C: eutético	Liquidus não medida
15	1104°C: L + Fe + Fe ₁₇ Pr ₂ , 650°C: eutético	Liquidus não medida
20	1341°C: Liquidus, 1093°C: L + Fe + Fe ₁₇ Pr ₂ 655°C: eutético 1, 646°C: eutético 2	
25	1247°C: Liquidus, 1105°C: L + Fe + Fe ₁₇ Pr ₂ 658°C: eutético 1, 648°C: eutético 2	
33,3	1225°C: Liquidus, 1108°C: L + Fe + Fe ₁₇ Pr ₂ 655°C: eutético 1, 648°C: eutético 2	
40	1152°C: Liquidus, 1100°C: L + Fe + Fe ₁₇ Pr ₂ 658°C: eutético 1, 639°C: eutético 2	
45	1100°C: Liquidus, 659°C: eutético 1, 646°C: eutético 2	
50	1080°C: Liquidus, 655°C: eutético 1, 644°C: eutético 2	
60	1001°C: Liquidus, 658°C: eutético 1, 646°C: eutético 2	
70	866°C: Liquidus, 662°C: eutético 1, 648°C: eutético 2	
80	654°C: eutético 1, 645°C: eutético 2	
85	704°C: Liquidus, 648°C: eutético	
90	763°C: Liquidus, 658°C: eutético 1, 646°C: eutético 2	
95	825°C: Liquidus, 640°C: eutético	
97	848°C: Liquidus, 818°C: $\beta + \alpha$, 630°C: eutético	

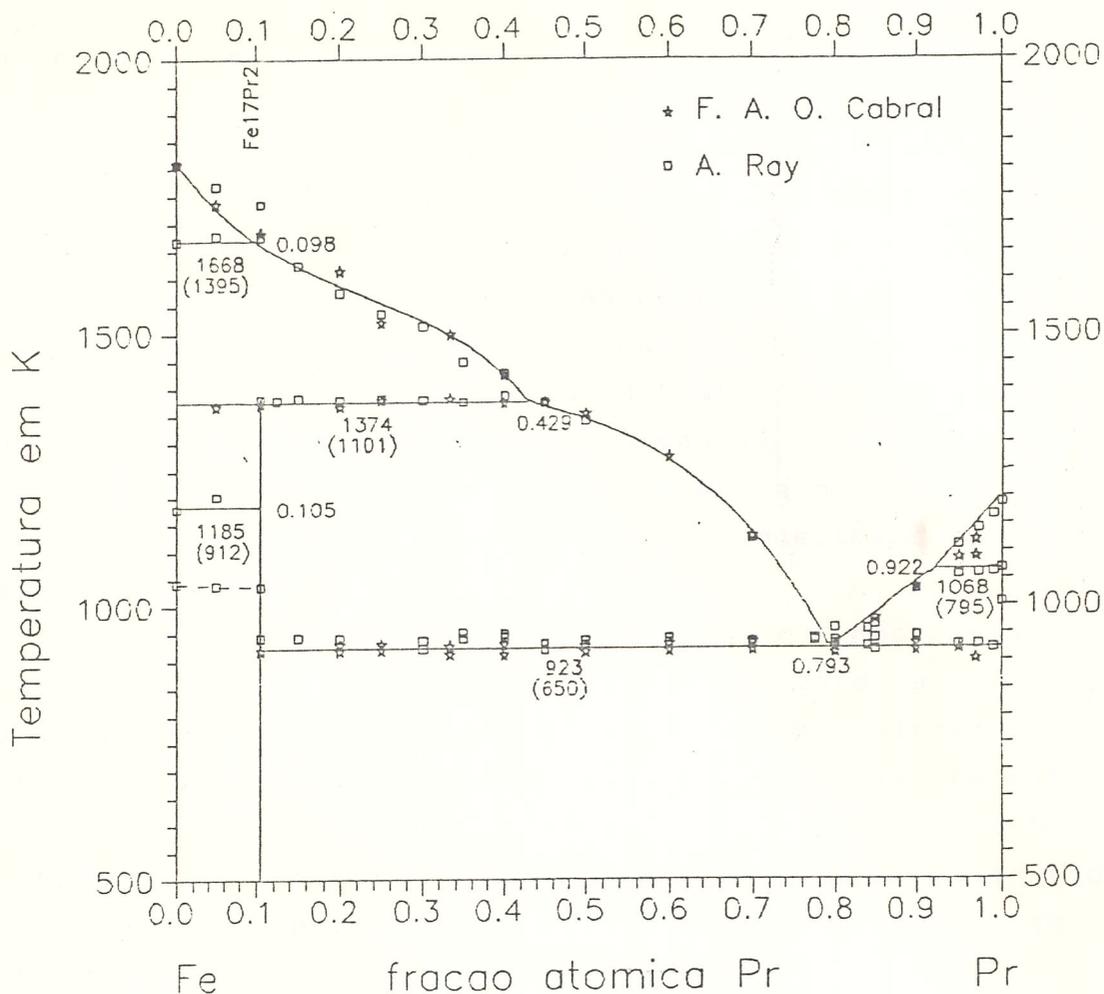


Figura 4.13 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Pr calculado a partir dos dados da Tabela 4.2.

Nas curvas de resfriamento de ATD de amostras com composições acima de 15 % at Pr nós sempre observamos um duplo sinal térmico na temperatura da reação eutética. Esses eventos ocorrem a 646 e 658°C, com o efeito a 658°C sendo sempre o mais fraco em intensidade. As principais características desse duplo sinal térmico são semelhantes às observadas nas ligas de Fe-Nd.

É de se observar que, como no sistema Fe-Nd, o sistema Fe-Pr apresenta também três microestruturas eutéticas. Contudo, o eutético estável é constituído de

$\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2 + \text{Pr}(\text{ss})$ e a única fase intermetálica estável encontrada nesse sistema foi o composto $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$, diferentemente do Fe-Nd, onde além do $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ existe a fase estável P2 e a reação eutética estável é $L + \text{P2} + \text{Nd}(\text{ss})$.

Outra diferença entre o duplo evento térmico em torno da reação eutética dos sistemas Fe-Nd e Fe-Pr, é que é observado em ligas hipereutéticas de Fe-Pr (> 79 % Pr) e não é observado nas ligas hipereutéticas de Fe-Nd. Ademais, em uma liga hipereutética contendo 90 % at Pr nós observamos o duplo evento térmico também nas curvas de aquecimento. Esse duplo sinal térmico não foi observado nas amostras hipereutéticas de Fe-Nd, nem no aquecimento nem no resfriamento.

Na amostra contendo 90 % at Pr nós realizamos dezoito ciclos de aquecimento e resfriamento a taxas que variavam de $60^\circ\text{C}/\text{min}$ até $2^\circ\text{C}/\text{min}$, sem ultrapassar a temperatura de fusão da liga, e, em todas as curvas foi observado esse duplo sinal. Também, na liga de 90 % at Pr tratada a 600°C por 730 h, esse duplo evento foi observado já no primeiro aquecimento e continuou sendo observado nos subseqüentes aquecimentos e resfriamentos.

Como falado anteriormente, esse duplo evento térmico foi observado nos sistemas Fe-Nd, Fe-Pr e Fe-Ce. Esses três sistemas apresentam características diferentes: no Fe-Ce existem duas fases estáveis: $\text{Fe}_{17}\text{Ce}_2$ e a fase de Laves Fe_2Ce ; no Fe-Nd as fases estáveis são $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ e P2, com estequiometria Fe_7Nd_2 ou $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$ (62,67), e no Fe-Pr nós identificamos somente o composto $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ como fase estável nesse sistema.

Uma tentativa de associarmos esse duplo sinal térmico observado nas ligas Fe-Pr com as reações eutéticas estável e metaestáveis que ocorrem neste sistema, pode ser descartada quando notamos que esse evento é observado já no primeiro aquecimento, na liga hipereutética com 90 % at Pr tratada a 600°C por 930 h, e portanto termicamente equilibrada. Outra característica de difícil entendimento é que esse duplo evento é observado nas amostras hipoeutéticas,

somente nas curvas de resfriamento. Como no caso do Fe-Nd, o sinal de mais alta temperatura, 656°C , é mais intenso em ligas hipoeutéticas que contêm aproximadamente a mesma fração volumétrica de $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ e $\text{Pr}(\text{ss})$. Contudo, a suposição de que este duplo evento esteja relacionado com a presença dos grãos de $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ trabalhando como centros de nucleação para a solidificação eutética, também pode ser descartada se notarmos que ele é observado na amostra hipereutética com 90 % at Pr, descrita acima.

Uma hipótese que poderia ser levantada é associar esses dois sinais térmicos como: um pertencendo a reação eutética estável $\text{L} \rightarrow \text{Fe}_{17}\text{Pr}_2 + \text{Pr}(\text{ss})$ e o outro pertencendo a reação de formação da fase P3 supostamente estabilizada por oxigênio e que é realmente observada na microestrutura das ligas hipereutéticas (ver Figuras 4.23). Contudo, essa fase P3 não é observada na microestrutura das ligas hipoeutéticas, que no entanto mostram o duplo evento térmico.

4.2.4 - Otimização do Sistema Fe-Pr

O cálculo termodinâmico de diagrama de fases baseia-se no critério de mínima energia livre de Gibbs, G , das diferentes fases para várias temperaturas. Temos então que definir a energia de Gibbs como: a) uma função da temperatura, b) uma função da concentração, onde vários modelos podem ser usados e c) adicionar a contribuição magnética à mesma.

Dependência da temperatura

A série sugerida por Kubaschewski (70) usada para descrever o calor específico à pressão constante, C_p , a qual é aplicada para temperaturas acima da temperatura de Debye, e para elementos ou compostos nos quais efeitos magnéticos ou

de ordem química não estão presentes, é dada por:

$$C_p = C + DT + ET^{-2} + FT^2 + \dots \quad (1)$$

onde C, D, E, F, ... são constantes e T é a temperatura.

A entalpia, H, e a entropia, S, são derivadas desta série pelas equações:

$$H = H(T_0) + \int_{T_0}^T C_p \, dT \quad (2)$$

$$S = S(T_0) + \int_{T_0}^T C_p/T \, dT \quad (3)$$

onde T_0 é a temperatura de referência.

Assim, a energia livre de Gibbs é descrita por:

$$G = A + B + C.T.(1 - \ln T) - DT^{-2}/2 - E/2T - FT^{-3}/6 \quad (4)$$

onde $A = H(T_0)$ e $B = S(T_0)$.

Dependência da composição

A dependência da composição é melhor descrita usando-se o conceito de solução ideal, onde a energia livre de Gibbs é dada por:

$$G^{\text{sol, id}} = \sum_i X_i \cdot {}^0G_i + RT \cdot \sum_i X_i \ln X_i \quad (5)$$

onde:

- $G^{\text{sol, id}}$ energia livre de Gibbs para uma solução ideal
- i indica os componentes (ou elementos),
- X_i fração molar do componente i ,
- 0G_i energia livre de Gibbs do componente i puro, dada pela equação (4),
- R constante dos gases.

Contribuição magnética

A expressão sugerida por Inden (71) para a descrição da contribuição magnética ao calor específico de um metal ferromagnético A é dada por:

$$C_p^{m\alpha} = K_A^\alpha R \ln\left(\frac{1+t^3}{1-t^3}\right) \quad \text{para } t < 1 \quad (6)$$

$$C_p^{m\alpha} = K_A^\beta R \ln\left(\frac{t^5+1}{t^5-1}\right) \quad \text{para } t > 1 \quad (7)$$

onde $t = T/T_c$

T_c temperatura de Curie,

K_A^α , K_A^β constantes para o elemento A no seu estado ferromagnético α e paramagnético β .

Hillert et al. (72), através da utilização dos três primeiros termos da expansão em série de Maclaurin das equações (6) e (7), propuseram as seguintes aproximações:

$$C_p^{m\alpha} = 2K_A^\alpha R (t^3 + t^9/3 + t^{15}/5) \quad \text{para } t < 1 \quad (8)$$

$$C_p^{m\beta} = 2K_A^\beta R (t^{-5} + t^{-15}/3 + t^{-25}/5) \quad \text{para } t > 1 \quad (9)$$

que resultam em uma descrição da contribuição magnética à energia livre de Gibbs, G^{mag} , para estrutura CCC, da forma:

$$G^{mag} = R T_c \ln(\mu + 1) f(t) \quad (10)$$

onde: $t = T/T_c$ e

$$f(t) = -0,9053 + t - 0,153t^4 - 0,0068t^{10} - 0,00153t^{16}$$

para $t < 1$ e

$$f(t) = -0,06417t^{-4} - 0,002037t^{-14} - 0,0004278t^{-24}$$

para $t > 1$

sendo μ o momento magnético médio. A dependência da composição para uma fase de um sistema binário é obtida fazendo-se $T_c = T_c \cdot X_i$ e $\mu = \mu \cdot X_i$ na equação (10).

Descrição completa de G

Combinando as equações (4), (5) e (10) e acrescentando o termo de excesso G^{exc} , que representa o desvio de uma solução ideal, resulta:

$$G = \sum_i x_i \cdot G_i^0 + R T \sum_i x_i \ln x_i + G^{exc} + G^{mag} \quad (11)$$

Cálculo Termodinâmico do Sistema Fe-Pr

Os cálculos foram realizados usando os programas relativos aos binários, elaborados por Lukas et al. (73). O modelo escolhido para descrever o termo de excesso, G^{exc} , é o proposto por Redlich et al. (74), dado pela seguinte equação:

$$G^{exc} = X_{Fe} X_{Pr} \sum (X_{Fe} - X_{Pr})^j (A_j - B_j T) \quad (12)$$

Os coeficientes da equação (10) para o Fe puro, dados por (75), e para Pr puro segundo (76), listados na Tabela 4.3, assim como os valores de $T_c = 1043$ K e $\mu = 2,22 \mu_B$ para o Fe(CCC) foram utilizados. As fases sólidas foram descritas como estequiométricas e a líquida como solução substitucional. O termo de excesso para o líquido e a entalpia de formação do composto $Fe_{17}Pr_2$ foram calculados e os resultados são mostrados nas Tabelas 4.4 e 4.5 respectivamente. Os dados experimentais usados no cálculo são mostrados na Tabela 4.2, e são graficados no diagrama calculado, juntos com os dados de (20), na Figura 4.13.

Tabela 4.3 - Coeficientes dos elementos puros segundo a equação (4). J/mol.

	A	B	C	D.10 ³	E.10 ⁻³
Fe-líquido	-11274,0	-141,848	22,030	8,351	0
Fe-CCC	1462,4	7,132	1,150	1.280	0
Fe-CFC	0	0	0	0	0
Pr-líquido	-10596,1	-176,599	42,790	0	0
Pr-β	-12016,1	-150,268	38,451	0	0
Pr-α >700°C	-5639,4	-29,566	17,180	23.100	0
Pr-α <700°C	-5555,1	-35,802	18,431	20,673	256,061

Tabela 4.4 - Termos de excesso para o líquido segundo eq.(12)

j	A _j	B _j
0	-22166,6	-24,459
1	-6123,9	-8,239

Tabela 4.5 Entalpia de formação de 1 mol de átomos de Fe₁₇Pr₂ segundo equação (4)

A	B
-14988,4	0,02007

4.3 . Microestrutura e Coercividade de Ligas Binárias Fe-Nd e Fe-Pr Ricas em Nd e Pr

É conhecido de longo tempo que ligas Fe-Nd ricas em Nd, na condição como fundidas, apresentam alta coercividade (77). Esse fato tem sido reconsiderado recentemente em trabalhos relacionados ao mecanismo da coercividade nos ímãs permanentes de Fe-Nd-B (78). Comportamento semelhante tem se verificado no sistema Fe-Pr (79).

Uma explicação para este comportamento é baseada no aparecimento de uma fase metaestável magneticamente ordenada formada durante a reação eutética que ocorre nessa faixa de composição (70,71). Recentemente, apresentamos resultados de análises termomagnéticas e medidas de coercividade para ligas Fe-Nd e Fe-Pr de composição eutética (80). Mostramos que a alta coercividade nessas ligas eutéticas de ambos os sistemas está associada à presença de uma fase metaestável de composição não conhecida.

Nesta seção, nós apresentaremos os resultados de análise termomagnética, medidas de coercividade, metalografia ótica e análise térmica diferencial, em ligas binárias de Fe-Nd e Fe-Pr ricas no elemento terra rara. Similaridades e diferenças são discutidas para ambos os sistemas. Resultados de tratamentos térmicos a 600°C , de curta e longa duração, são também discutidos. Uma nova fase estável, provavelmente estabilizada por oxigênio, é observada no sistema Fe-Pr, é confirmado que a fase com estequiometria $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_5$ não é estável a 600°C no sistema Fe-Pr (81).

4 3.1 - Ligas Fe-Nd ricas em Nd

Os resultados das análises de fases nas ligas Fe-Nd ricas em Nd é resumido na Tabela 4.6. As curvas de análise

termomagnética da liga de composição eutética (75 % at Nd) são mostradas na Figura 4.14, e são típicas de todas as ligas investigadas. Nota-se que a liga na condição de como fundida apresenta um pico Hopkinson na transição magnética. Como descrito anteriormente, a liga eutética solidifica-se a 670°C através de uma reação metaestável envolvendo líquido, Neodímio e a fase metaestável (designada aqui por P1) que é magneticamente ordenada com temperatura de Curie de 246°C (78,79). Não foi possível até aqui medir a estequiometria dessa fase, em virtude da muito pequena dimensão de seus grãos. Schneider et al. (82) sugerem um razão Fe:Nd de 4:1 para essa fase P1. Medidas de ATD dessa liga eutética (75 % at Nd) mostram um pequeno evento térmico a 680°C seguido de um grande sinal térmico a 670°C, nas curvas de resfriamento.

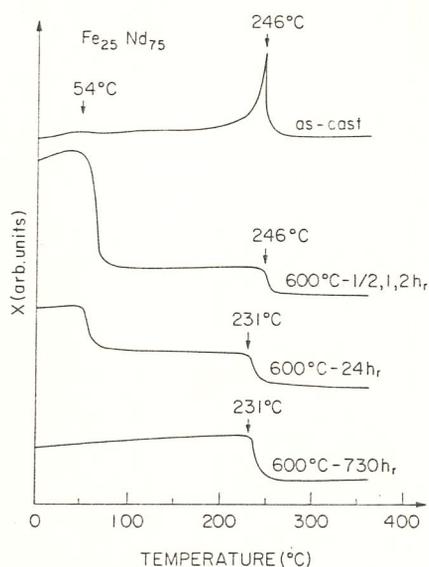


Figura 4.14 - Curvas de ATM para liga de composição eutética $Fe_{25}Nd_{75}$.

Após tratamentos térmicos de curta duração a 600°C, P1 começa a precipitar $Fe_{17}Nd_2$ até ser completamente dissolvida. A fase $Fe_{17}Nd_2$ passa a coexistir com uma segunda fase, chamada aqui de P2, durante um tratamento térmico de 24 horas, mas desaparece em um tratamento térmico mais longo de 730 horas. Isto significa que o composto $Fe_{17}Nd_2$ é uma fase

metaestável nesse sistema Fe-Nd a 600°C . A fase estável é P2, uma fase com estequiometria $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$, ou $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$ segundo (65), e com uma temperatura de Curie de 231°C .

A Figura 4.15 mostra as micrografias da liga de composição eutética, no estado como fundida e após tratamento térmico a 600°C por 0,5 h. A mudança na microestrutura é marcante e é um indicativo do estado termodinâmico altamente metaestável obtido no processo de fusão a arco. A evolução da microestrutura descrita acima é acompanhada por uma grande variação no valor da coercividade dessa liga eutética, que cai de 3,8 KOe no estado como fundida a 0,25 KOe após tratamento térmico de 2 h a 600°C (ver Figura 4.16). Esse decréscimo na coercividade está associado com o crescimento do tamanho de grão da fase P1, como também à sua simultânea transformação em $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$.

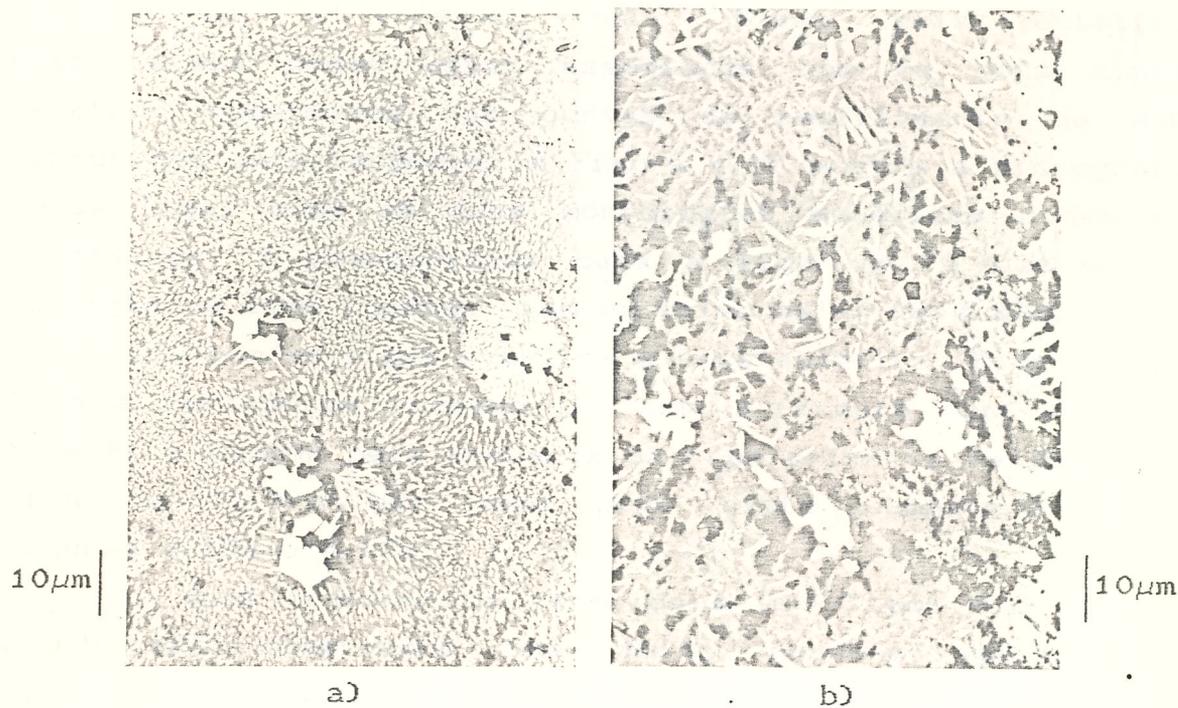


Figura 4.15 - Micrografias da liga de composição eutética $\text{Fe}_{15}\text{Nd}_{75}$. a) Como fundida. b) Após tratamento térmico a 600°C por 0,5 h.

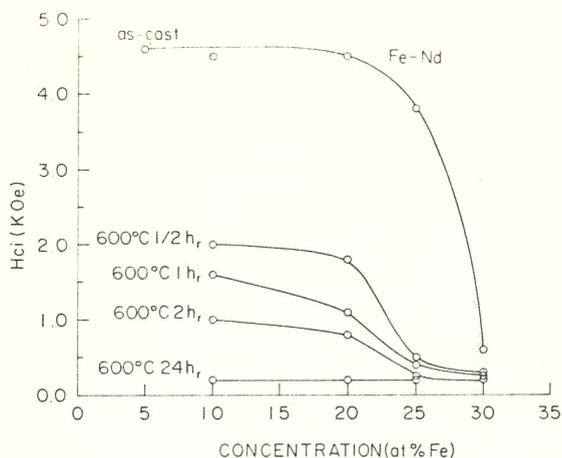


Figura 4.16 - Coercividade em função da concentração para ligas do sistema Fe-Nd.

A liga hipoeutética (70 % at Nd) no estado como fundida apresenta $Fe_{17}Nd_2$ como fase primária, mas a reação eutética é parcialmente com P1 ($L \rightarrow P1 + Nd$) e parcialmente com $Fe_{17}Nd_2$ ($L \rightarrow Fe_{17}Nd_2 + Nd$). Esses dois eutéticos metaestáveis podem estar associados com os dois sinais térmicos observados nas curvas de resfriamento de ATD, discutidas anteriormente. A Figura 4.17 mostra a micrografia dessa liga, onde as duas morfologias eutéticas podem ser observadas. A coercividade para a liga de 70 % at Nd, na condição de como fundida tem um baixo valor (0,6 KOe) quando comparada com as ligas eutética e hipereutética, Figura 4.16. Isso é certamente causado por uma diferente morfologia da fase P1 e também pela presença da fase primária $Fe_{17}Nd_2$ nesta liga de 70 % at Nd, como pode visto comparando-se as Figuras 4.15a e 4.17a.

Após tratamentos térmicos a 600°C por 0,5, 1,0, e 2,0 h nós observamos uma muito pequena variação na microestrutura da amostra com 70 % at Nd, em contraste com o que é observado na liga de composição eutética (75 % at Nd) (ver Figuras 4.15b e 4.17b). Resultados de ATM mostram que para todos esses casos $Fe_{17}Nd_2$ coexiste com P1. A coercividade cai para um valor muito baixo após o tratamento por 2 h. Após 24 h a 600°C P1 é consumida e aparece P2 convivendo com $Fe_{17}Nd_2$. A coercividade alcança seu mais baixo valor, em torno de 0,2 KOe.

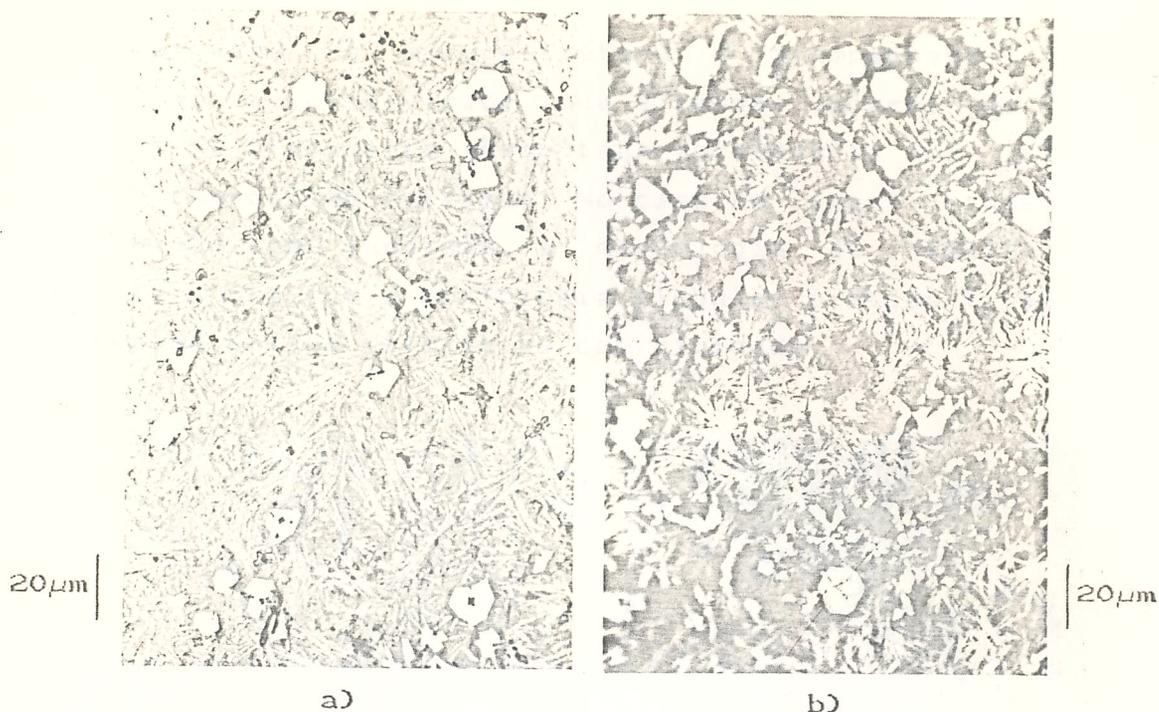


Figura 4.17 - Micrografias da liga de composição hipoeutética $Fe_{30}Nd_{70}$. a) Como fundida. b) Após tratamento térmico a $600^{\circ}C$ por 0,5 h.

A liga hipereutética (90 % at Nd), na condição como fundida, mostra uma microestrutura com Neodímio primário tendo à sua volta o eutético. Essa reação eutética envolve agora líquido, Neodímio e P1 (Figura 4.18), é a mesma apresentada pela liga de composição eutética. Os resultados de ATM concordam com essa observação. As curvas de ATD mostram somente um sinal térmico para esta liga de composição hipereutética. A coercividade é alta, 4,5 KOe, comparável ao valor obtido com a liga eutética. Como no caso da liga eutética (75 % at Nd), a alta coercividade está associada com os pequenos grãos da fase P1, uma vez que a morfologia da reação eutética é a mesma para ambas as amostras.

Tratamentos térmicos de 0,5, 1,0 e 2,0 h causam uma drástica mudança na microestrutura desta liga hipereutética. Nós observamos a precipitação de $Fe_{17}Nd_2$ (Figura 4.18) e P1 apresenta agora uma morfologia de "agulhas" diferente da morfologia globular que apresentava no estado como fundida, e

essa variação na microestrutura é acompanhada por um decréscimo na coercividade, que alcança valores de 1,0 KOe após 2 h de tratamento. Resultado semelhante foi obtido na liga de composição eutética. No caso de ligas hipoeutéticas na condição como fundidas, a morfologia de "agulhas" esta presente junto com a morfologia globular e essas ligas também apresentam baixos valores de coercividade.

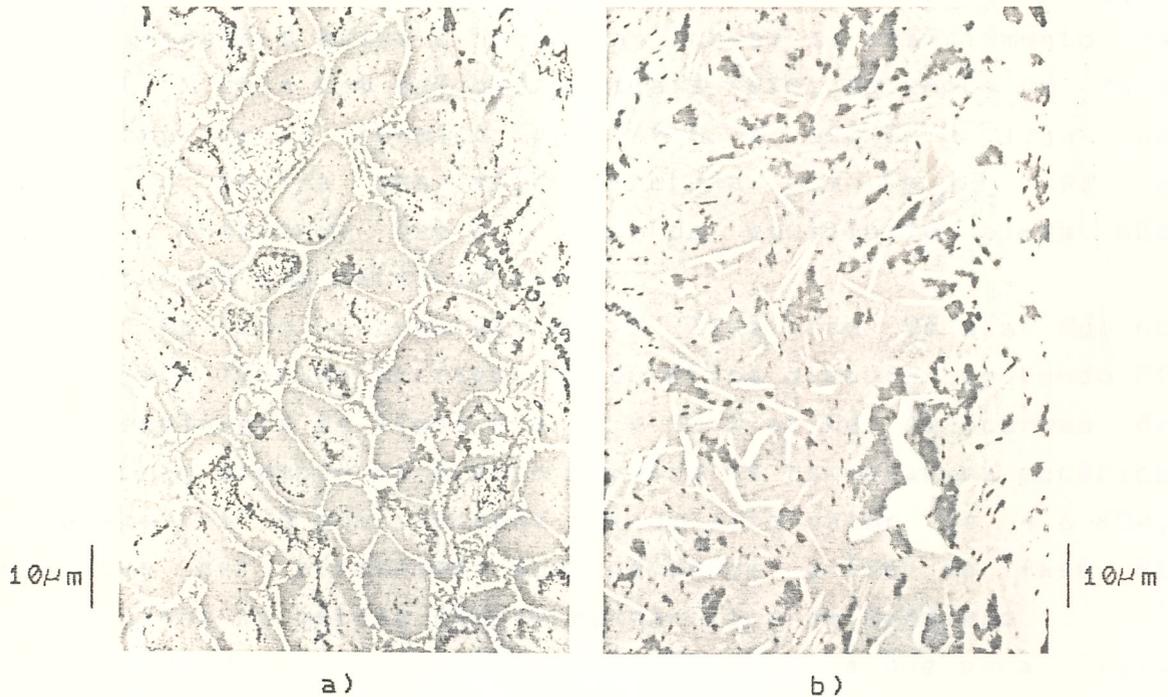


Figura 4.18 - Micrografias da liga de composição hipereutética $Fe_{10}Nd_{90}$. a) Como fundida. b) Após tratamento térmico a $600^{\circ}C$ por 0,5 h.

Tratamento térmico por 24 h dissolve completamente a fase P1 deixando $Fe_{17}Nd_2$ coexistindo com a fase P2. A coercividade cai para baixos valores (Figura 4.16). Essa queda é atribuída à dissolução de P1 como também a grandes grãos de P2 que são formados periteticamente do composto $Fe_{17}Nd_2$ e Neodímio.

A amostra hipereutética quando submetida a um tratamento térmico mais longo de 730 h a $600^{\circ}C$ apresenta somente a fase P2 e Nd(ss). Isto é confirmado por análises

metalográfica e termomagnética.

Algumas medidas também foram feitas em ligas com outros conteúdos de Neodímio. No lado hipoeutético, a amostra com 40 % at Nd na condição como fundida é constituída de $Fe_{17}Nd_2$ e Nd(ss) de acordo com as medidas de ATM. Essa amostra apresenta dois intensos e bem definidos sinais térmicos nas curvas de resfriamento de ATD (Tabela 4.3) e tem um valor muito baixo de coercividade (Figura 4.16). A liga com 60 % at Nd apresenta $Fe_{17}Nd_2$ coexistindo com P1 e Nd(ss). A coercividade é baixa e também as curvas de resfriamento de ATD mostram dois bem definidos sinais térmicos. Após um mais longo tratamento térmico de 760 h a $600^{\circ}C$ a liga de 60 % at Nd mostra uma microestrutura com $Fe_{17}Nd_2$, P2 e Neodímio, indicando que o estado de equilíbrio ainda não foi alcançado com este tratamento.

No lado hipereutético, a liga com 95 % at Nd no estado como fundida apresenta o eutético globular contendo P1 e Nd, semelhante às ligas com 75 e 90 % at Nd. As curvas de ATD mostram somente um evento térmico na temperatura eutética desta amostra. A coercividade tem um alto valor de 4,6 KOe, que deve ser atribuído aos pequenos grãos da fase P1 distribuídos na matriz não-ferromagnética de Neodímio.

O conjunto dessas observações indica que para ligas hipoeutéticas, que apresentam $Fe_{17}Nd_2$ como fase primária, a fase P1 aparece com ambas as morfologias eutéticas, globular e de "agulhas", que desenvolvem uma baixa coercividade nas ligas. As ligas hipereutéticas, com Neodímio como fase primária, mostram uma morfologia eutética globular com finos grãos de P1 e desenvolvem uma alta coercividade de até 4,6 KOe. As ligas hipoeutéticas (incluindo a liga de composição eutética) mostram dois eventos térmicos em torno da temperatura eutética, nas curvas de resfriamento de ATD. Já as ligas hipereutéticas mostram somente um sinal térmico. Esses resultados concordam bem com as observações de Landgraf et. al. (83) para esse sistema Fe-Nd.

Tabela 4.6

TMA, DTA and phase analysis results for the Fe-Nd system

State	Neodymium (at.%)					
	40	60	70	75	90	95
as-cast	17:2 + (Nd)	17:2 + P1 + (Nd)	17:2 + P1 + (Nd)	P1 + (Nd)	P1 + (Nd)	P1 + (Nd)
600 °C/0.5, 1.0, 2.0 h			17:2 + P1 + (Nd)			
600 °C/24 h			17:2 + P2 + (Nd)			
600 °C/730 h		17:2 + P2 + (Nd)		P2 + (Nd)	P2 + (Nd)	P2 + (Nd)
DTA arrests	670 681	670 681	670 681	670 681	670 —	670 —

Tabela 4.7.

TMA, DTA and phase analysis results for the Fe-Pr system

State	Praseodymium (at.%)					
	40	60	70	75	90	95
as-cast		17:2 + P2 + (Pr)	17:2 + P1 + P2 + (Pr)	P1 + (Pr)	P1 + (Pr)	P1 + (Pr)
600 °C/0.5, 1.0, 2.0 h			17:2 + P2 + (Pr)	17:2 + P2 + (Pr)	17:2 + P2 + (Pr)	17:2 + P2 + (Pr)
600 °C/24, 730 h		17:2 + (Pr) + P3	17:2 + (Pr) + P3	17:2 + (Pr) + P3	17:2 + (Pr) + P3	17:2 + (Pr) + P3
DTA arrests	645 657	645 657	645 657	645 657	645 657	645 —

4.3.2 - Ligas Fe-Pr ricas em Pr

Os resultados da análise de fases desse sistema é mostrado na Tabela 4.7. Resultados de medidas de ATM para a liga eutética (79 % at Pr) são mostrados na Figura 4.19 e são típicos para ligas hipereutéticas. O sinal de ATM para ligas hipoeutéticas na condição como fundidas é diferente do sinal apresentado pelas ligas eutéticas e hipereutéticas. No primeiro caso nós observamos uma transição magnética em forma de degrau em lugar de um pico Hopkinson. A liga de composição eutética solidifica-se a 658°C através de uma reação envolvendo líquido, Praseodímio e uma fase metaestável que nós também designamos de P1. Medidas de ATD desta liga mostram um pequeno evento térmico a 646°C e um sinal mais intenso a 658°C . Isto é semelhante ao que é observado no sistema Fe-Nd. A metalografia ótica mostra somente um tipo de eutético, de morfologia globular (Figura 4.20a), também semelhante ao que ocorre no sistema Fe-Nd. A fase P1 tem uma temperatura de Curie de 222°C , como revelada por medidas de ATM. A estequiometria de P1 ainda é desconhecida. Essas ligas apresentam uma alta coercividade de 4,3 KOe, que é atribuída aos pequenos grãos da fase P1 formada pela reação eutética metaestável que ocorre a taxas de resfriamentos características dos processos de fusão a arco.

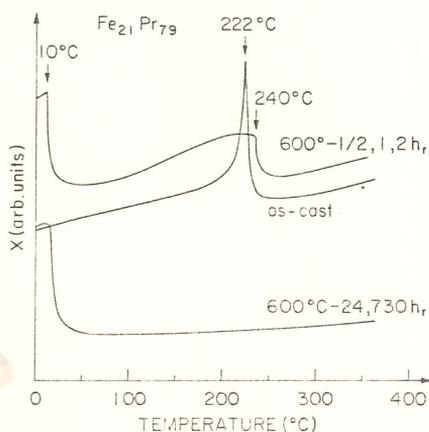


Figura 4.19 - Curvas de ATM para a liga de composição eutética $\text{Fe}_{21}\text{Pr}_{79}$.

Curtos tratamentos térmicos a 600°C produzem considerável variação na microestrutura dessa liga eutética (79 % at Pr). Após somente 0,5 h a 600°C o eutético globular é substituído por uma morfologia de "agulhas", com uma simultânea precipitação do composto $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ (Figura 4.20b). Análises termomagnéticas mostram que P1 é completamente transformada em uma segunda fase magneticamente ordenada, que, em analogia com sistema Fe-Nd, nós designamos de P2. Essa fase P2 tem temperatura de Curie de 240°C (Figura 4.19). A composição dessa fase P2 é também ainda desconhecida. Essa mudança na microestrutura é acompanhada por um decréscimo no valor da coercividade, que cai de 4,6 para 2,7 kOe após 0,5 h a 600°C .

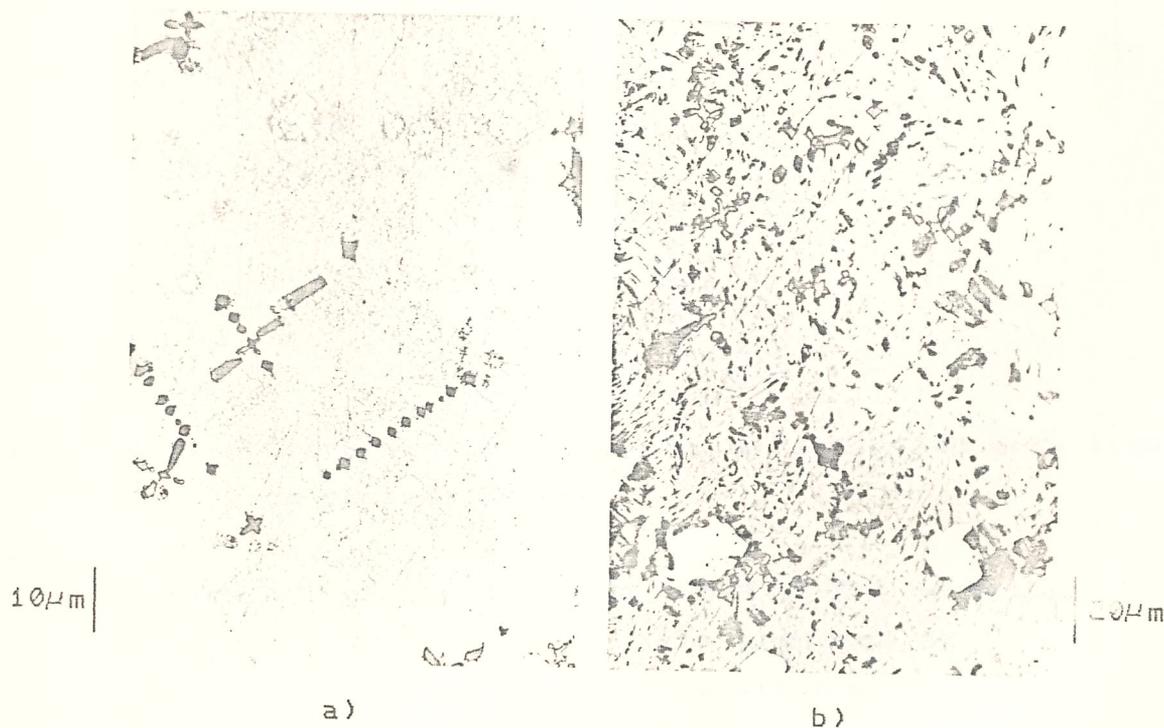


Figura 4.20 - Micrografias da liga de composição eutética $\text{Fe}_{21}\text{Pr}_{79}$. a) Como fundida. b) Após tratamento térmico a 600°C por 0,5 h.

É interessante notar que para o sistema binário com Praseodímio a cinética de transformação da fase P1 na fase P2 é muito mais rápida que para o sistema com Neodímio. Como

consequência, as ligas com Praseodímio tratadas termicamente que contêm a fase P2, apresentam uma mais alta coercividade que as correspondentes ligas com Neodímio, também contendo a fase P2. Subseqüentes tratamentos térmicos a 600°C por 1,0 e 2,0 h induzem um crescimento de grão da fase P2 e promovem um contínuo decréscimo na coercividade, como pode ser visto na Figura 4.21. Esse comportamento é diferente do que é observado no sistema Fe-Nd, onde a transformação da fase P1 na fase P2 é mais lenta. Para as ligas com Neodímio, o crescimento dos grãos de P1 causa um brusco decréscimo na coercividade, de modo que após 2 h a 600°C os valores são mais baixos que os apresentados pelas ligas com Praseodímio.

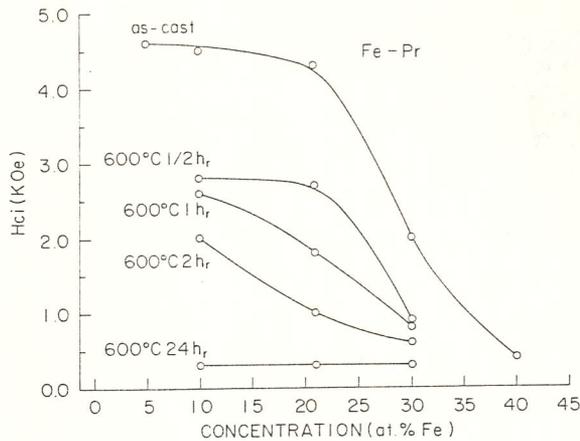


Figura 4.21 - Coercividade em função da composição para ligas do sistema Fe-Pr.

Para a liga hipoeutética (70 % at Pr) no estado como fundida, as medidas de ATM indicam a presença de $Fe_{17}Pr_2$, P1 e P2. A coercividade é de 2,0 KOe, relativamente baixa quando comparada com as ligas eutéticas e hipereutéticas. A microestrutura mostra claramente a precipitação primária de $Fe_{17}Pr_2$ e dois tipos de morfologias eutéticas; globular e em "agulhas" (Figura 4.22a). As análises termomagnéticas e metalográficas indicam que uma das reações eutéticas envolve a fase P1 (globular) e Praseodímio e a outra envolve P2 (agulhas) e Praseodímio. Este comportamento é diferente do que é observado nas ligas com Neodímio onde as duas reações

eutéticas envolviam $P1 + \text{Neodímio}$ e $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2 + \text{Neodímio}$, respectivamente. Nessa liga com 70 % at Pr nós observamos por metalografia ótica que algumas agulhas são de fato o composto $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$; isso deve ser devido à transformação de $P2$ em $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ durante a fusão uma vez que essa morfologia de agulhas não é típica da fase $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$.

Curtos tratamentos térmicos por 0,5, 1 e 2 h modificam a microestrutura (Figura 4.22b), mas não tão drasticamente como no caso da liga com composição eutética. Nesta liga, após 0,5 h a 600°C , a fase $P1$ também é dissolvida, precipitando $P2$ e deixando portanto, a microestrutura com $P2$ e o composto $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ na matriz de Praseodímio.

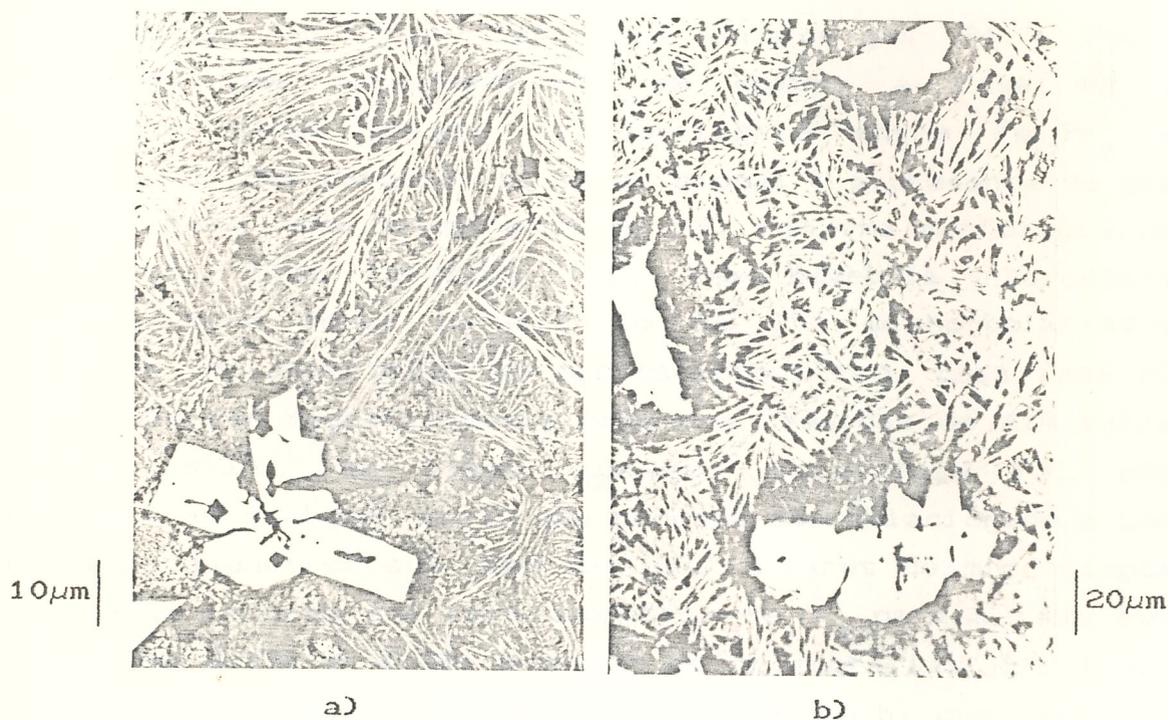


Figura 4.22 - Micrografias da liga de composição hipoeutética $\text{Fe}_{30}\text{Pr}_{70}$. a) Como fundida. b) Após tratamento térmico a 600°C por 0,5 h.

Para a liga hipereutética (90 % at Pr) na condição como fundida, as análises metalográfica e termomagnética mostram a presença de Praseodímio primário e da fase $P1$ e

somente a morfologia eutética globular, associada a reação metaestável $L + P1 + Pr(ss)$, é observada na microestrutura (Figura 4.23a). Contudo, as curvas de ATD mostram claramente dois eventos térmicos ocorrendo a 645 e 657°C. Essa liga no estado como fundida, apresenta uma coercividade de 4,5 KOe (Figura 4.21).

Curtos tratamentos térmicos (de 0,5, 1 e 2 h) causam a dissolução de P1 após 0,5 h, deixando $Fe_{17}Pr_2$ convivendo com a fase P2. Como acontece com as ligas com Neodímio, a mudança na microestrutura é drástica, revelando que a morfologia inicial é altamente instável (ver Figura 4.23b). A coercividade decresce com o tempo de tratamento alcançando um valor de 2,0 KOe após 2 h (Figura 4.21).

Para todas as ligas binárias com Praseodímio investigadas, um longo tratamento térmico por 24 e 760 h provocaram uma característica em comum: a fase P2 é dissolvida dando origem ao equilíbrio entre $Fe_{17}Pr_2$ e Praseodímio. Uma característica adicional é a presença de uma terceira fase (que denominamos de P3) com uma morfologia de bastonetes. Essa terceira fase tem simetria não-cúbica revelada pela forte polarização da luz plano-polarizada refletida por seus grãos no microscópio ótico. Essa fase P3 parece não ser magneticamente ordenada. Medidas de ATM entre 77 K e 360°C, em ligas contendo essa fase P3, não apresentaram qualquer sinal que pudesse ser relacionado a uma transição magnética sua. Medidas preliminares de microsonda eletrônica indicam uma estequiometria Fe_2Pr_3 para a fase P3. As Figuras 4.23c e 4.23d mostram as micrografias das ligas com 90 % at Pr tratadas a 600°C por 24 e 760 h, onde se pode ver os bastonetes de P3. Uma exame nessas micrografias (Figura 4.23c e d) revela que o tamanho de grão de P3 é praticamente o mesmo, a despeito do mais longo tratamento por 760 h. Nota-se também a coexistência simultânea de três fases em um sistema binário. Essas observações levam-nos a argumentar que: a) a fase P3 é formada durante o resfriamento da temperatura de tratamento térmico (600°C) à temperatura ambiente, através de uma reação

no estado sólido ou, b) Ela é formada por contaminação (por exemplo oxigênio) e assim pertence a um sistema ternário.

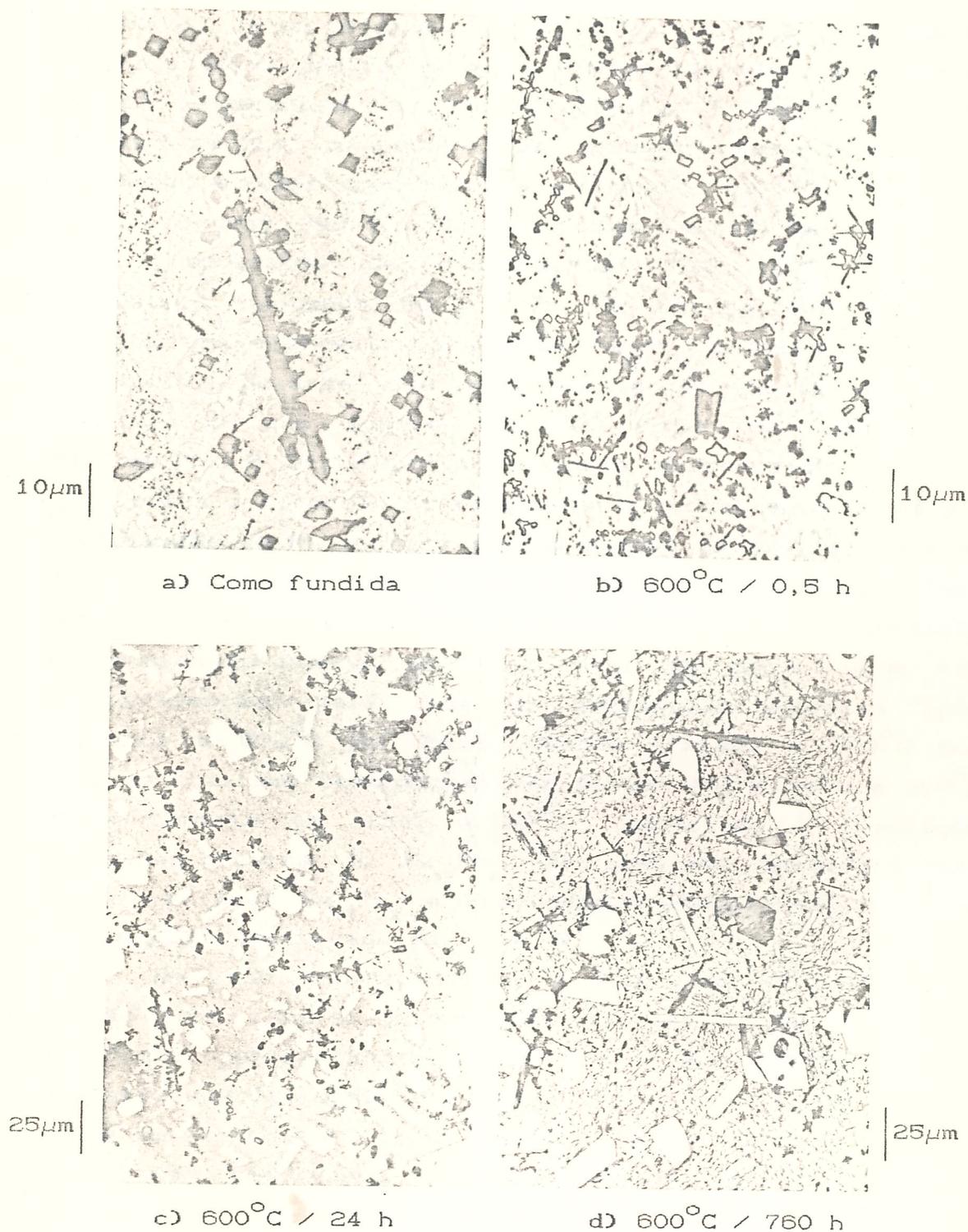
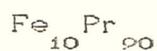


Figura 4.23 - Micrografias da liga de composição hipereutética



Para liga hipereutética (90 % at Pr) tratada termicamente a 600°C por 730 h, uma característica interessante é observada nas curvas de análise térmica diferencial. Já no primeiro aquecimento, feito a uma taxa de 5°C/min, a curva mostra um duplo evento térmico ocorrendo em torno da temperatura da reação eutética. Esses dois sinais térmicos sempre aparecem nas subseqüentes curvas de aquecimento e resfriamento dos experimentos de ATD.

Algumas medidas também foram feitas em ligas com outras composições de Praseodímio. Uma liga no lado hipoeutético, contendo 60 % at Pr no estado como fundida apresenta uma microestrutura onde $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ convive com P2 e Praseodímio. Nota-se que não existe P1 nesta liga ao contrário do que ocorre com as ligas de composições ≥ 70 % at Pr. É visto portanto que a presença do composto $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ evita a formação de P1 ou, mais provavelmente apresse a transformação de P1 na fase P2. As curvas de resfriamento de ATD mostram também dois eventos térmicos na temperatura eutética (Tabela 4.4). Essa liga de 60 % at Pr na condição como fundida apresenta um baixo valor de coercividade, tal como apresentado pela liga de composição eutética após tratamento a 600°C por 24 h. Quando tratada a 600°C por 760 h, as análises termomagnéticas feitas entre zero e 360°C mostram somente um sinal a 10°C associado à transição ferro-paramagnética do $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$. As análises metalográficas mostram as fases $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ e Praseodímio coexistindo com uma muito pequena quantidade da fase P3.

No lado hipereutético, a liga com 95 % at Pr na condição como fundida mostra uma microestrutura com P1 e Praseodímio, apresentando um eutético de morfologia globular e uma alta coercividade de 4,6 KOe. As curvas de ATD mostram somente um evento térmico na temperatura eutética.

Os resultados acima indicam que as ligas hipoeutéticas com $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ como fase primária podem ter simultânea precipitação de P1 e P2, ou a suspensão da fase P1, devido à sua rápida transformação na fase P2, ou simplesmente porque P2 é precipitado diretamente da fusão. A

morfologia eutética com as fases P2 + Praseodímio é preferencialmente de agulhas resultando em uma relativamente baixa coercividade na liga.

Para ligas hipereutéticas nós temos a formação de P1 e Praseodímio em uma morfologia globular, resultando em uma mais alta coercividade. A transformação da fase P1 em P2 baixa o valor da coercividade mas não tão drasticamente como ocorre no sistema Fe-Nd. Todas essas ligas ricas em Praseodímio, após tratamentos térmicos de longa duração, apresentam uma terceira fase (denominada aqui de P3) com uma morfologia de bastões.

Alguns resultados obtidos por Sanches Llamazares et.al. (84) nesse sistema de ligas Fe-Pr ricas em Pr não foram confirmados em nossas medidas. Primeiro, a variação da temperatura de Curie da fase P1 (ou da fase P2) não foi observada nas ligas hipereutéticas. Segundo, nenhum sinal magnético a 200°C foi observado nas medidas de ATM dessas ligas investigadas. Terceiro, nós obtemos um plateau na curva da coercividade versus composição (ver Figuras 4.16 e 4.21) em lugar de um máximo observado por esses autores.

4.4 . O Sistema Ternário Fe-Nd-B

4.4.1 - Solidificação próxima ao composto $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$

O conhecimento da solidificação no canto rico em Fe do sistema ternário Fe-Nd-B é visto como fundamental devido ao fato de ser nesta região do diagrama que se situam o composto ferromagnético $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ e a liga $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$ (% at), que é a composição utilizada na fabricação do magneto permanente comercial (2)

Através de análise térmica diferencial, análise metalográfica e medidas de suscetibilidade magnética AC de amostras fundidas a arco, nós realizamos um breve estudo da solidificação na região rica em ferro, próximo ao composto $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$.

A Figura 4.24 é uma ampliação do canto rico em Fe do diagrama ternário, e mostra a posição e a estrutura de solidificação das ligas investigadas. As ligas indicadas por um quadrado contém Fe como solidificação primária e as ligas indicadas por triângulos têm como solidificação primária o composto $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$.

A Figura 4.25a mostra a micrografia da liga com composição nominal na estequiometria $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$, no estado como fundida. Nota-se claramente nesta figura que o Fe primário aparece rodeado do composto $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ e do líquido eutético rico em Nd, o que caracteriza a formação peritética desse composto ternário. Um tratamento térmico a 840°C por 260 h não foi suficiente para se obter a liga $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ monofásica.

A liga na composição nominal $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$ (% at), como fundida, tem como solidificação primária $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ convivendo com as fases secundárias $\text{Fe}_4\text{Nd}_4\text{B}_4$ e o eutético rico em Nd. Portanto, a liga de composição comercial não apresenta Fe primário. A Figura 4.25b mostra a micrografia dessa amostra.

Nas curvas das análises termomagnéticas observamos um pequeno mas bem definido sinal magnético a aproximadamente 20°C abaixo da temperatura de Curie do composto $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$, que poderia estar associado à presença de uma outra fase magneticamente ordenada nesta liga. A Figura 4.25c mostra a curva de ATM da liga de composição nominal $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$ no estado como fundida. Esse sinal magnético adicional é também observado em ligas ricas em Nd, e discutiremos sua origem na sessão 4.5.

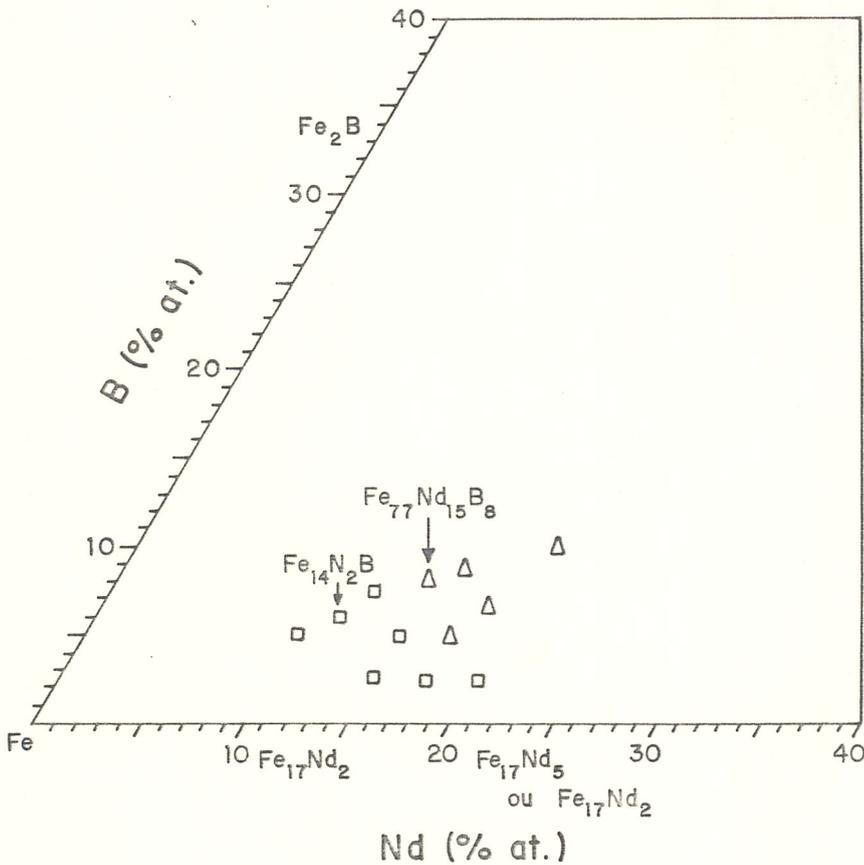
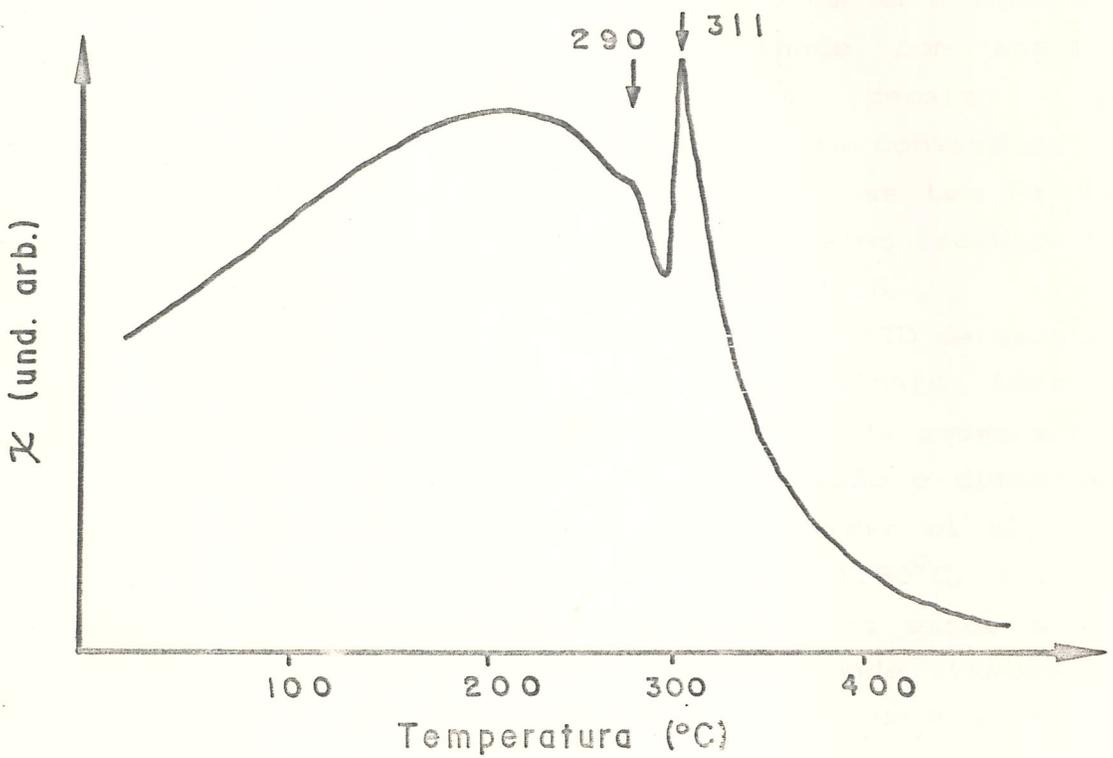


Figura 4.24 - Localização e estrutura de solidificação das ligas Fe-Nd-B investigadas. O quadrado indica ligas com ferro primário. O triângulo ligas com $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ como fase primária.



c)

Figura 4.25 - a) Micrografias da liga de composição nominal $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ como fundida. b) Micrografia da liga de composição nominal $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$ como fundida. c) Curva de ATM para a liga $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$ como fundida

A Figura 4.26a mostra a micrografia da liga com composição nominal $\text{Fe}_{77,5}\text{Nd}_{17,5}\text{B}_5$. Sua estrutura de solidificação apresenta o composto $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ como fase majoritária, convivendo com uma muito pequena quantidade do composto $\text{Fe}_4\text{Nd}_4\text{B}_4$ e com o líquido eutético rico em Nd. Essas observações sugerem que essa liga está situada muito próxima à curva de saturação do líquido com Fe e $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$. Isto parece ser confirmado pela estrutura de solidificação da liga com composição nominal $\text{Fe}_{75}\text{Nd}_{18,5}\text{B}_{6,5}$, que apresenta o composto $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ como fase primária, juntamente com o líquido eutético e uma muito pequena quantidade de $\text{Fe}_4\text{Nd}_4\text{B}_4$ (ver Figura 4.26b).

As ligas nas composições $\text{Fe}_{80}\text{Nd}_{17,5}\text{B}_{2,5}$ e $\text{Fe}_{77,5}\text{Nd}_{20}\text{B}_{2,5}$ têm uma estrutura de solidificação consistindo de Fe primário, $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$, do eutético rico em Nd e também do composto binário $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$, como determinado por análises metalográfica e termomagnética. Nas demais ligas investigadas, ou se tem Fe como fase primária convivendo com o composto $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ e o líquido eutético ou se tem $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ como fase primária convivendo com as fases secundárias $\text{Fe}_4\text{Nd}_4\text{B}_4$ e o eutético rico em Nd, ver Figura 4.26.

Em algumas curvas de resfriamento de ATD de amostras com 80, 82,4 e 77 % at Fe observamos sinais térmicos adicionais que não são detectados nas curvas de aquecimento. Esses sinais podem estar associados à formação e dissolução de uma fase metaestável observada por Schneider et al. (40) que impede a formação do composto $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ a 1180°C , quando a liga é superaquecida. Contudo, nós observamos esses sinais adicionais nas curvas de resfriamento onde também se observava o sinal associado à formação do $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ a 1177°C .

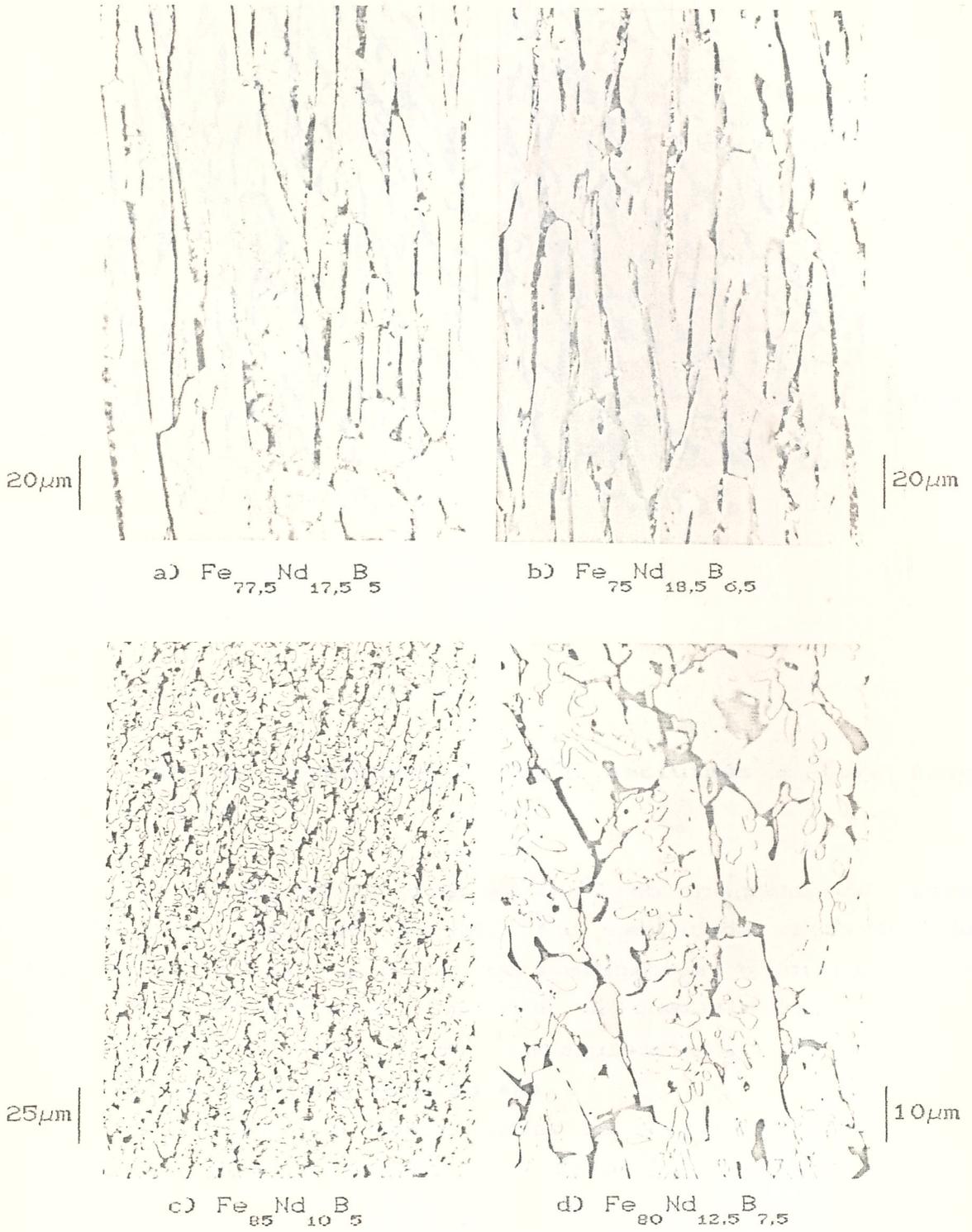
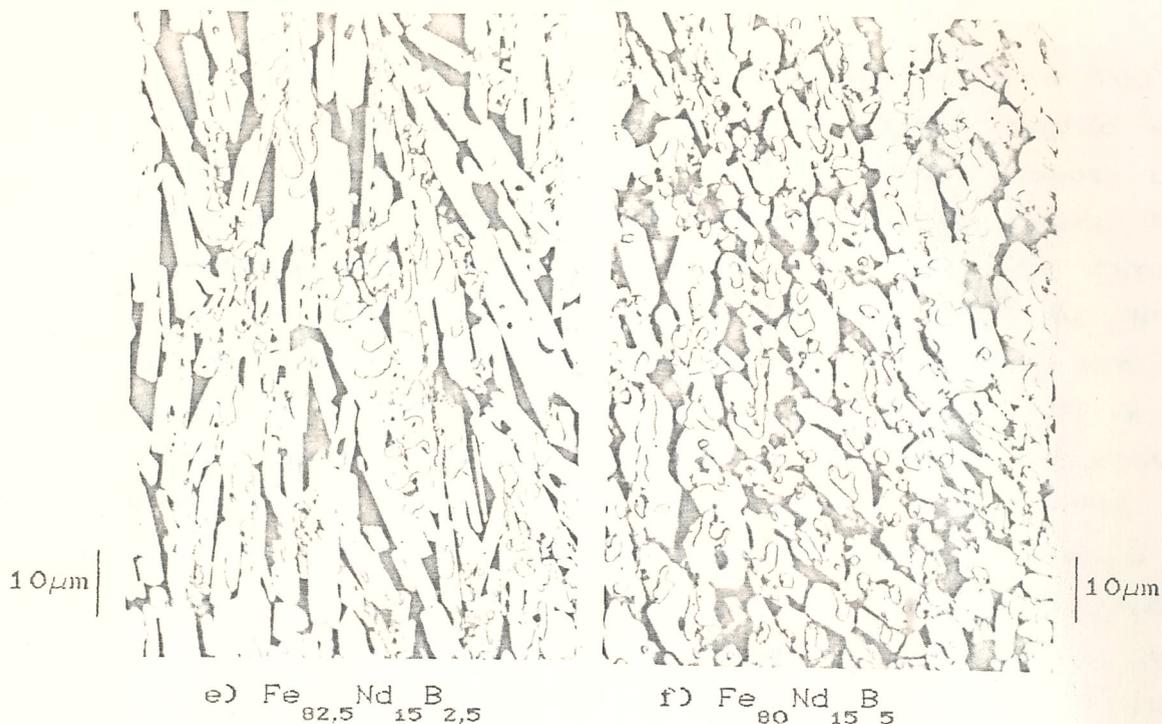


Figura 4.26 - Micrografias de ligas ternárias Fe-Nd-B como fundidas.



Cont. Figura 4.26

4 4.2 - Secção Isotérmica a 700°C incluindo a nova fase binária.

A secção isotérmica a 700°C do diagrama de fases Fe-Nd-B, no lado do Fe-Nd, foi estudada através de metalografia ótica, análise termomagnética e difração de raio-X. Enfoque especial foi dado à coexistência do novo composto binário P2 (com estequiometria " Fe_7Nd_2 " ou " $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$ ") nessa região do diagrama.

Na Tabela 4.8 são listadas as composições das ligas investigadas com as respectivas fases observadas. Para o tratamento térmico de equilíbrio as amostras foram encapsuladas em tubo de quartzo a 0,5 atm de Ar. Esse tratamento consistiu em: primeiramente manter as amostras a 900°C por 7 dias, com a finalidade de dissolver o Fe primário nas ligas ricas em Fe, posteriormente elas foram equilibradas a 700°C por 39 dias.

A Figura 4.27 mostra a secção isotérmica a 700°C proposta por nossos dados experimentais. Nesta região do diagrama de fases existem, a 700°C, três campos de convivência de três fases e dois campos de duas fases. No campo denotado por "A" (Figura 4.27) convivem as fases sólidas Fe, $Fe_{14}Nd_2B$ e o composto binário $Fe_{17}Nd_2$. Em "B", convivem os compostos binário $Fe_{17}Nd_2$ e P2 juntos com o ternário $Fe_{14}Nd_2B$. Em "C", convivem o $Fe_{14}Nd_2B$, P2 e o líquido rico em Nd. No campo denotado com "D" o composto $Fe_{14}Nd_2B$ convive a 700°C com a fase líquida rica em Nd. O campo "E", foi determinado por extrapolação, e aí convivem o novo composto binário P2 com a fase líquida. Esses resultados estão de acordo com as secções a 600 e 400°C propostas por Chaban et al.(36) e a secções a 700 e 900°C propostas por Buschow et al.(11,41), exceto a presença do novo composto binário e dos campos de coexistência de duas fases; os campos Líquido + $Fe_{14}Nd_2B$ e Líquido + P2, a 700°C, nesta região do diagrama. Ver Figuras 2.6 e 4.27.

A Figura 4.28a mostra a micrografia da amostra com composição $Fe_{82,5}Nd_{15}B_{2,5}$ (% at) situada no campo de coexistência das fases $Fe_{14}Nd_2B$ - $Fe_{17}Nd_2$ - P2. Nesta figura nota-se claramente a presença dessas três fases $Fe_{14}Nd_2B$, $Fe_{17}Nd_2$ e P2. Esse resultado é confirmado pelas análises termomagnéticas cujas curvas mostram três sinais a 54 °C, 231 °C e 310°C associados às transições para-ferromagnéticas dos compostos $Fe_{17}Nd_2$, P2 e $Fe_{14}Nd_2B$, respectivamente, ver Figura 4.29. Os grãos das fases $Fe_{14}Nd_2B$ e P2 são facilmente identificados por metalografia ótica. No primeiro caso a estrutura de domínios magnéticos é observada através do efeito Kerr enquanto os grãos da segunda fase mudam fortemente a direção de polarização da luz plano polarizada incidente.

A Figura 4.28b é a micrografia da liga de composição nominal $Fe_{80}Nd_{17,5}B_{2,5}$. Esta microestrutura é constituída de $Fe_{14}Nd_2B$, da nova fase binária P2 e traços de $Fe_{17}Nd_2$, e praticamente define a secção pseudobinária $Fe_{14}Nd_2B$ / P2 a 700°C (ver Figura 4.27).

A Figura 4.28c é a micrografia da amostra com composição $\text{Fe}_{58,5}\text{Nd}_{39}\text{B}_{2,5}$. Ela é representativa da convivência de fases no campo $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ - P2 - Líquido. A Figura 4.28d mostra a micrografia da liga de composição nominal $\text{Fe}_{80}\text{Nd}_{12,5}\text{B}_{7,5}$. Sua microestrutura consiste da fase majoritária $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$, uma pequena quantidade do composto Fe_4NdB_4 e traços de líquido rico em Nd, confirmando sua proximidade à secção pseudobinária $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B} / \text{Fe}_4\text{NdB}_4$ (ver Figura 4.27).

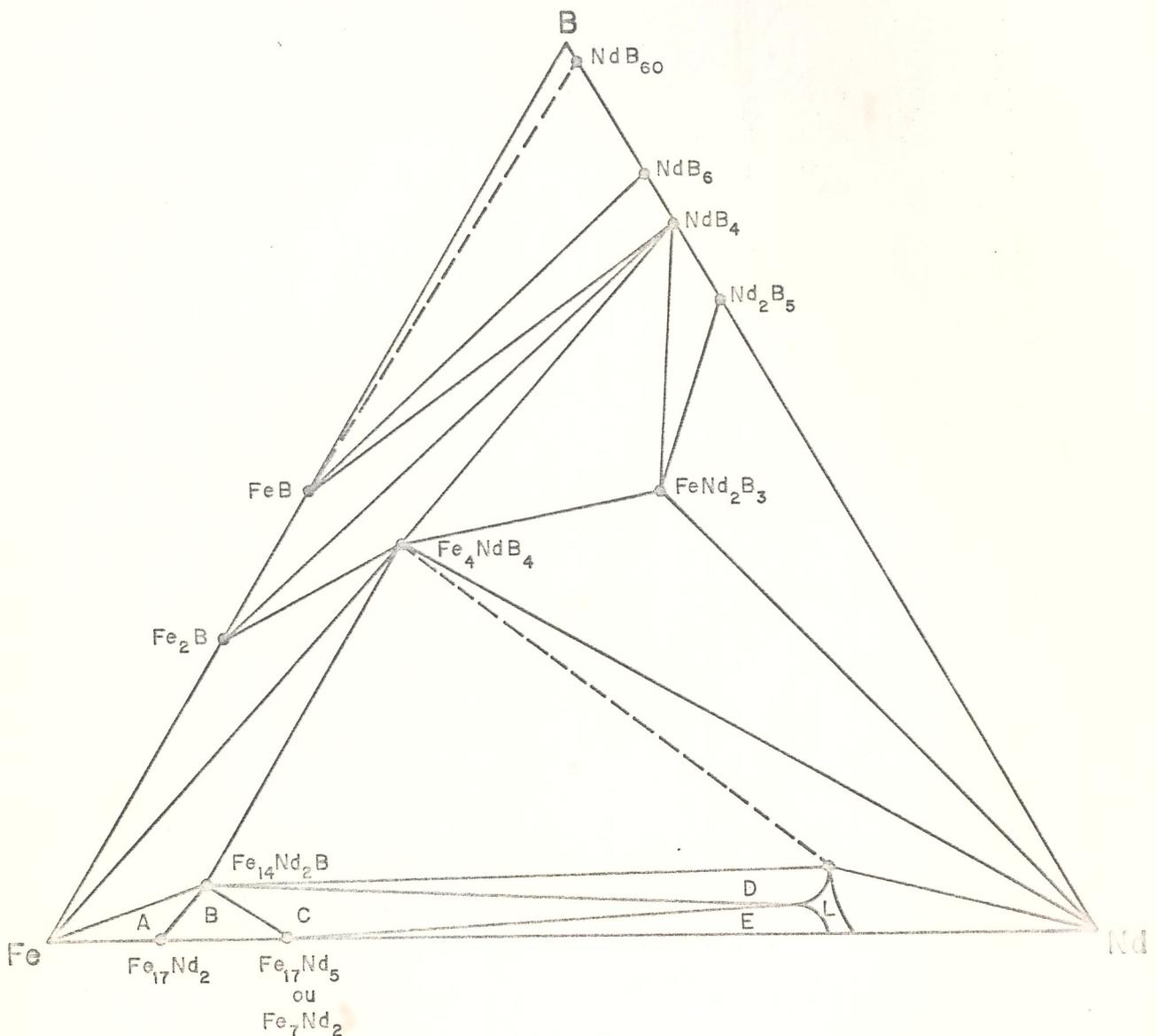


Figura 4.27 - Secção isotérmica a 700°C do sistema Fe-Nd-B. O lado pobre em B é proposto por este trabalho.

50 μ m



a) Fe_{82,5} Nd₁₅ B_{2,5}

50 μ m



b) Fe₈₀ Nd_{17,5} B_{2,5}

40 μ m



c) Fe_{58,5} Nd₃₉ B_{2,5}

20 μ m



d) Fe₈₀ Nd_{12,5} B_{7,5}

Figura 4.28 - Micrografias de ligas Fe-Nd-B após tratamento térmico de equilíbrio a 700°C.

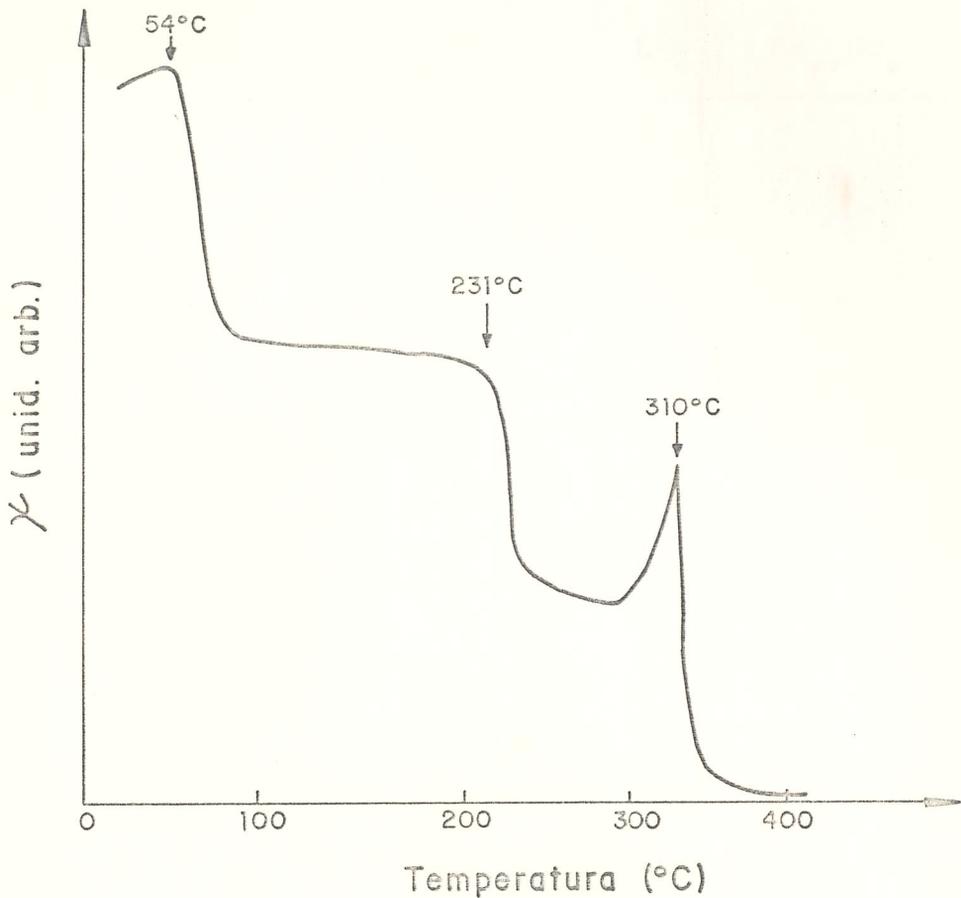


Figura 4.29 - Curva de ATM para a liga de composição nominal Fe_{82,5}Nd₁₅B_{2,5} após tratamento térmico de equilíbrio a 700°C. Os sinais correspondem às transições magnéticas do Fe₁₇Nd₂ 54°C, do Fe₁₇Nd₅ ou Fe₇Nd₂ 231°C e 310°C do Fe₁₄Nd₂B.

Tabela 4.8 - Fases observadas em ligas ternárias Fe-Nd-B equilibradas a 700°C.

COMPOSIÇÃO % at.	FASES				
	ϕ	η	L	Fe ₁₇ Nd ₂	P2
Fe _{82,5} Nd ₁₅ B _{2,5}	X			X	X
Fe ₈₀ Nd _{17,5} B _{2,5}	X			*	X
Fe _{77,5} Nd ₂₀ B _{2,5}	X		X		X
Fe _{58,5} Nd ₃₉ B _{2,5}	X		X		X
Fe ₈₀ Nd ₁₅ B ₅	X		*		*
Fe _{77,5} Nd _{17,5} B ₅	X		X		
Fe ₈₀ Nd _{12,5} B _{7,5}	X	X	*		

L = líquido, ϕ = Fe₁₄Nd₂B, η = Fe₄Nd₄B₄,

P2 = Fe₁₇Nd₅ ou Fe₇Nd₂.

X = fases observadas, * = pequena quantidade observada

4.5 - Microestrutura e Coercividade em Ligas Ternárias Fe-Nd-B e Fe-Pr-B Ricas em Nd e Pr

Nos magnetos permanentes sinterizados à base de Ferro-Terra Rara-Boro, um tratamento térmico de pós-sinterização, efetuado a temperaturas um pouco acima de 600°C, tem o efeito de aumentar a coercividade. Essa característica é uma questão ainda não entendida. Existem hipóteses de que esse tratamento térmico modifica a microestrutura da região intergranular desses materiais, e é esta modificação que induz o acréscimo na coercividade. Essa região intergranular é rica em terra rara, em torno de 70-80 % at., com Fe e pouco Boro.

Como qualquer região intergranular, a análise da convivência de fases nesse local é enormemente dificultada devido à sua pequena dimensão. Esta dificuldade pode ser contornada se utilizarmos ligas ternárias ricas em terra rara com composições que representem aproximadamente a composição dessa região intergranular. Essa metodologia foi aplicada para ligas Fe-Nd-B por Schneider et. al.(78), que analisaram uma liga com composição $Fe_{15}Nd_{80}B_5$.

Nós utilizamos ligas Fe-Nd-B e Fe-Pr-B ricas em Nd e Pr como modelo para se estudar a região intergranular de ímãs sinterizados desses materiais. A importância de um estudo comparativo, entre ligas com Nd e com Pr, reside no fato de que os ímãs permanentes fabricados com Nd ou com Pr são submetidos ao mesmo processo de fabricação, inclusive com o mesmo tipo de tratamento térmico de pós-sinterização.

Resultados de análises termomagnéticas, análises metalográficas e medidas de coercividade magnética são apresentados para ambos os sistemas.

É feito um estudo comparativo da evolução da microestrutura e da coercividade entre os dois sistemas de ligas. Resultados de tratamentos térmicos de curta e longa duração a 600°C são discutidos.

4.5.1 - Ligas Fe-Nd-B ricas em Nd.

Três ligas de composições $Fe_{35}Nd_{60}B_5$, $Fe_{20}Nd_{75}B_5$ e $Fe_{15}Nd_{80}B_5$ foram investigadas. Essas ligas estão localizadas próximas ao eutético ternário do sistema Fe-Nd-B.

A liga $Fe_{35}Nd_{60}B_5$ na condição como fundida apresenta uma coercividade de 1,9 KOe. As curvas de análise termomagnética mostram três sinais a: 245, 285 e 311°C, respectivamente, que indicam a existência de três fases magneticamente ordenadas. O sinal a 245°C está associado à transição para-ferromagnética da fase metaestável P1, já observada nas ligas binárias Fe-Nd, também na condição como fundida. Um curto tratamento térmico de 0,5 h a 600°C dissolve completamente a fase P1. Após um mais longo tratamento térmico a 600°C por 7 dias, a coercividade cai para 0,9 KOe e as medidas de ATM mostram os sinais magnéticos a 285 e 311°C. O sinal a 311°C é a temperatura de Curie do composto $Fe_{14}Nd_2B$. O sinal a 285°C nós interpretamos como sendo o Tc de uma possível nova fase existente neste sistema ternário. A Figura 4.30 mostra as curvas de ATM para a liga $Fe_{35}Nd_{60}B_5$ na condição como fundida e após tratamentos térmicos a 600°C.

As ligas com composições $Fe_{20}Nd_{75}B_5$ e $Fe_{15}Nd_{80}B_5$ apresentam comportamentos semelhantes. Na condição como fundidas elas apresentam uma coercividade em torno de 4,5 KOe. As curvas de ATM mostram somente dois sinais magnéticos, um a 245°C, que é o Tc da fase metaestável P1, e um outro a 287°C, associado à possível nova fase, que designamos de "M". Portanto, o composto $Fe_{14}Nd_2B$ não é formado diretamente da fusão, diferentemente do que ocorre com a liga $Fe_{35}Nd_{60}B_5$. Isto é semelhante ao que é observado nas ligas binárias Fe-Nd de composições eutéticas e hipereutéticas, onde a formação do composto $Fe_{17}Nd_2$ é

suprimida na fusão em detrimento da formação de P1.

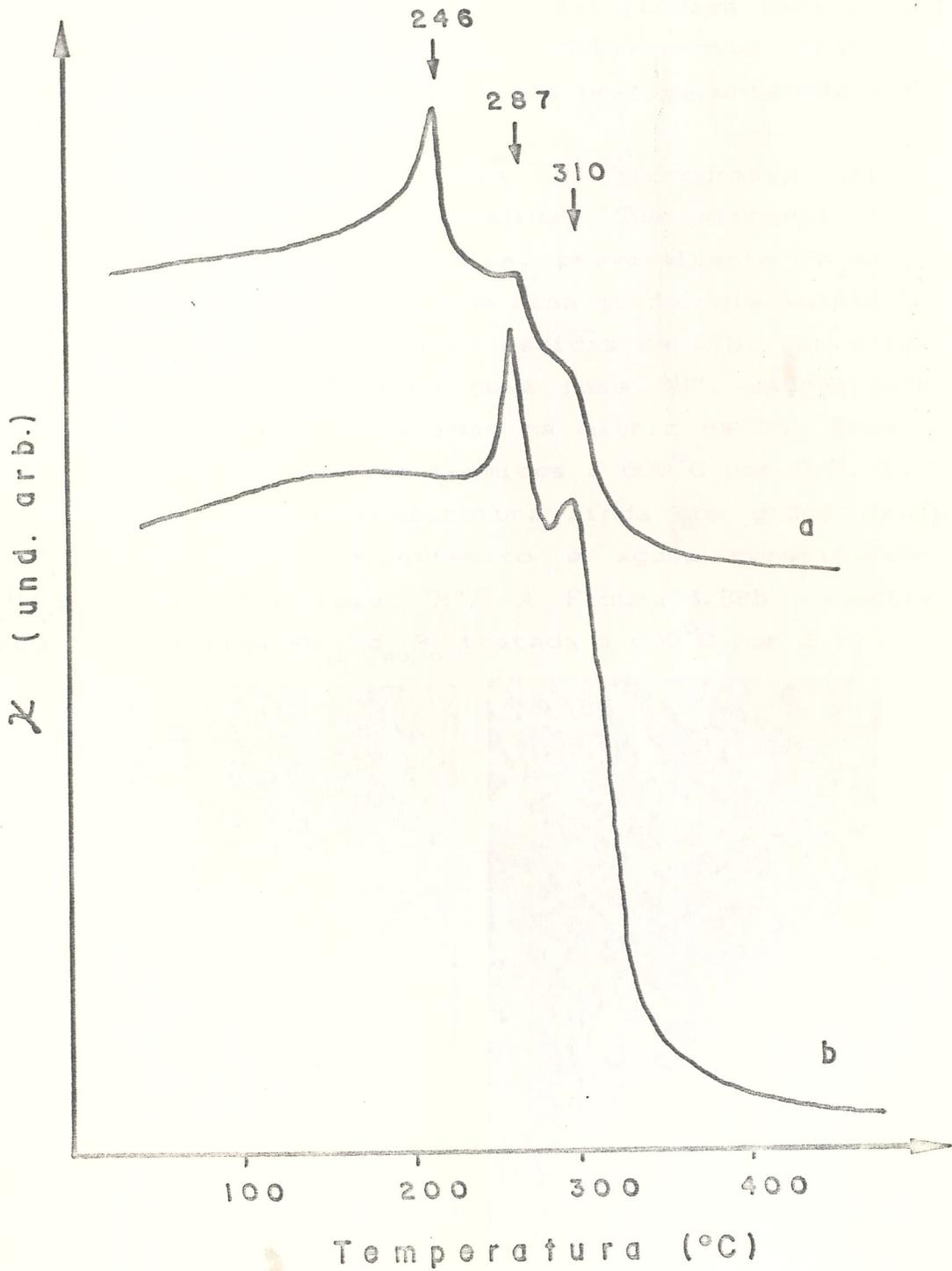


Figura 4.30 - Curva de ATM para a liga de composição nominal $\text{Fe}_{95}\text{Nd}_{60}\text{B}_5$. a) Como fundida. b) Após tratamentos térmicos a 800°C .

Um curto tratamento térmico de 0,5 h a 600°C dissolve P1 e precipita $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$. Essa mudança na microestrutura é acompanhada por um acréscimo na coercividade que passa de 4,5 KOe na condição como fundida para 13,5 KOe após esse tratamento a 600°C. Subseqüentes tratamentos térmicos a 600°C por 1, 2 e 24 horas praticamente não alteram esse valor da coercividade.

A Figura 4.31a mostra a micrografia da liga $\text{Fe}_{15}\text{Nd}_{80}\text{B}_5$ no estado como fundida. Sua microestrutura é constituída de uma fase primária, provavelmente Fe_4NdB_4 , em forma de finas agulhas, e de uma fina morfologia eutética que interpretamos, de acordo com as medidas de ATM, ser composta da fase metaestável P1 e da nova fase "M", magneticamente ordenada, finamente distribuídas na matriz de Nd. Essa liga $\text{Fe}_{15}\text{Nd}_{80}\text{B}_5$, após tratamentos térmicos a 600°C por 0,5, 1, 2 e 24 h, apresenta uma microestrutura ainda com grãos da fase Fe_4NdB_4 ; no entanto, o eutético é agora constituído de $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ e da nova fase "M". A Figura 4.32b mostra a micrografia da liga $\text{Fe}_{15}\text{Nd}_{80}\text{B}_5$ tratada a 600°C por 2 h.



Figura 4.31 - Micrografias da liga de composição nominal $\text{Fe}_{15}\text{Nd}_{80}\text{B}_5$. a) Como fundida. b) Após tratamento térmico a 600°C por 2 h.

Após tratamentos térmicos a 600°C por 7 dias a liga $\text{Fe}_{15}\text{Nd}_{80}\text{B}_5$ mostra uma coercividade de 10,3 KOe, e a liga $\text{Fe}_{20}\text{Nd}_{75}\text{B}_5$ após 30 dias a 600°C ainda apresenta uma alta coercividade de 9,0 KOe. As análises termomagnéticas e metalográficas mostram que nessas duas ligas a nova fase "M", com T_c de 287°C , convive com o composto $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ e Nd. A Figura 4.32 mostra as curvas de ATM para a ligas $\text{Fe}_{15}\text{Nd}_{80}\text{B}_5$, na condição como fundidas e após tratamentos térmicos a 600°C . O sinal magnético associado à nova fase "M" mostra uma mesma característica em todas as ligas onde ele é observado. Em ligas no estado como fundidas essa transição aparece na forma de degrau e após tratamento térmico a 600°C ela se apresenta como um pico Hopkinson, ver Figuras 4.30 e 4.32.

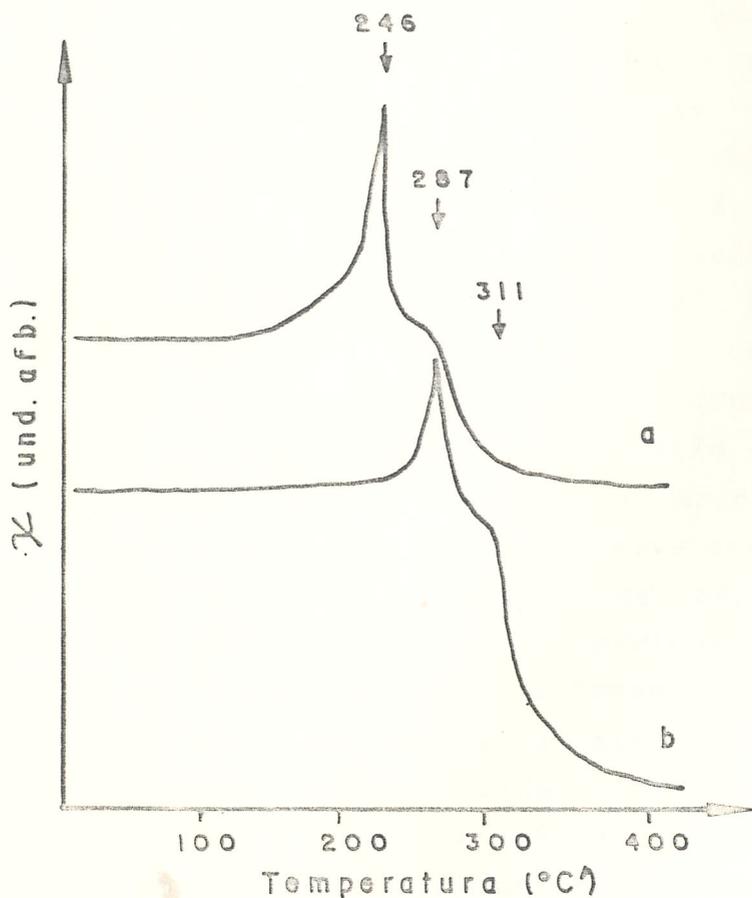


Figura 4.32 - Curva de ATM para a liga de composição nominal $\text{Fe}_{15}\text{Nd}_{80}\text{B}_5$. a) Como fundida. b) Após tratamentos térmicos a 600°C .

O acréscimo da coercividade nas ligas $Fe_{15}Nd_{80}B_5$ e $Fe_{20}Nd_{75}B_5$ após tratamento térmico a $600^{\circ}C$ deve estar associado não só ao desaparecimento da fase metaestável P1 e precipitação do composto $Fe_{14}Nd_2B$, mas também a fatores tais como a presença da nova fase ferromagnética "M" e a fina distribuição dessa fase, e do composto $Fe_{14}Nd_2B$, na matriz não ferromagnética de Neodímio.

4.5.2 - Ligas Fe-Pr-B ricas em Pr

Três ligas de composições $Fe_{25}Pr_{70}B_5$, $Fe_{15}Pr_{80}B_5$ e $Fe_5Pr_{90}B_5$ foram investigadas. Essas ligas estão localizadas próximas ao eutético do sistema Fe-Pr-B.

A liga $Fe_{25}Pr_{70}B_5$ na condição como fundida apresenta uma coercividade de 2,9 KOe. As análises termomagnéticas mostram a existência de duas fases magneticamente ordenadas com temperaturas de Curie de $238^{\circ}C$ e $268^{\circ}C$, respectivamente. O sinal a $238^{\circ}C$ está associado à transição para-ferromagnética da fase metaestável P2 já observada nas ligas binárias Fe-Pr. O sinal a $268^{\circ}C$ nós interpretamos como sendo a temperatura de Curie de uma possível nova fase existente neste sistema ternário Fe-Pr-B como interpretado no caso de Nd. A formação do composto $Fe_{14}Pr_2B$ é suprimida nesta liga fundida a arco. Um curto tratamento térmico a $600^{\circ}C$ por 0,5 h dissolve completamente a fase P2, precipita $Fe_{14}Pr_2B$ e a coercividade cresce de 2,9 para 5,5 KOe. Subseqüentes tratamentos térmicos a $600^{\circ}C$ por 1, 2 e 24 horas praticamente não alteram esse valor da coercividade. A Figura 4.33a mostra a micrografia da liga $Fe_{25}Pr_{70}B_5$ na condição como fundida. Sua microestrutura apresenta grãos de uma fase primária, pressupostamente $Fe_4Pr_4B_4$, em analogia ao diagrama de fases Fe-Nd-B (10,12,36,40,41), e uma fina morfologia eutética que nós entendemos ser constituída de grãos muito pequenos da fase metaestável P2 e da nova fase ferromagnética com Tc de $268^{\circ}C$. As Figuras 4.33b e 4.33c mostram as micrografias da liga

$\text{Fe}_{25}\text{Pr}_{70}\text{B}_5$ tratada a 600°C por 0,5 h e 24 h respectivamente. Após o tratamento térmico por 24 h a coercividade cai para 4,9 KOe e as medidas de ATM mostram ainda a presença da nova fase ferromagnética com temperatura de Curie de 268°C , e do composto $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}$ com T_c de 290°C . Este leve decréscimo na coercividade pode estar associado ao crescimento de grão do composto $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}$ (ver Figura 4.33). Isto pode ser confirmado pela microestrutura dessa liga $\text{Fe}_{25}\text{Pr}_{70}\text{B}_5$ após um mais longo tratamento por 7 dias, onde a coercividade cai para 3,5 KOe (ver Figura 4.33d). As medidas de ATM mostram que a nova fase "M" e o composto $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}$ são as únicas fases ferromagnéticas presentes nesta liga, após esse tratamento térmico a 600°C por 7 dias.

A liga com composição $\text{Fe}_{15}\text{Pr}_{80}\text{B}_5$ na condição como fundida, já apresenta uma alta coercividade de 15,5 KOe em contraste com os valores mais baixos de coercividade alcançados na liga $\text{Fe}_{25}\text{Pr}_{70}\text{B}_5$ ou nas ligas de Fe-Nd-B também no estado como fundidas. As medidas de ATM mostram dois sinais magnéticos a 223 e 268°C respectivamente. O sinal a 223°C é atribuído à temperatura de Curie da fase metaestável P1 já observada em ligas binárias Fe-Pr. Essas observações sugerem que o sinal a 268°C está associado à presença de uma nova fase ferromagnética dura na microestrutura dessas ligas ternárias ricas em Pr, que designaremos também de "M", por desconhecermos sua estequiometria. Novamente se observa que o composto $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}$ não é formado nesta liga fundida a arco. Análises metalográficas mostram uma microestrutura constituída de finas agulhas da suposta fase Fe_4NdB_4 , em analogia ao sistema Fe-Nd-B, e de uma fina morfologia eutética que agora é composta de grãos muito pequenos da fase metaestável P1 e da nova fase "M", distribuídos na matriz de Pr (ver Figura 4.34a). Portanto, o alto valor da coercividade deve estar associado a esta fina microestrutura eutética, onde um dos constituintes é a nova fase ferromagnética "M".

Um curto tratamento térmico a 600°C por 0,5 h induz um acréscimo na coercividade para valores superiores a 18 KOe. As medidas de ATM mostram dois sinais magnéticos a

288 e 290°C respectivamente, indicando que a fase P1 foi dissolvida, precipitando o composto $Fe_{14}Pr_2B$. A nova fase "M" permanece na microestrutura.

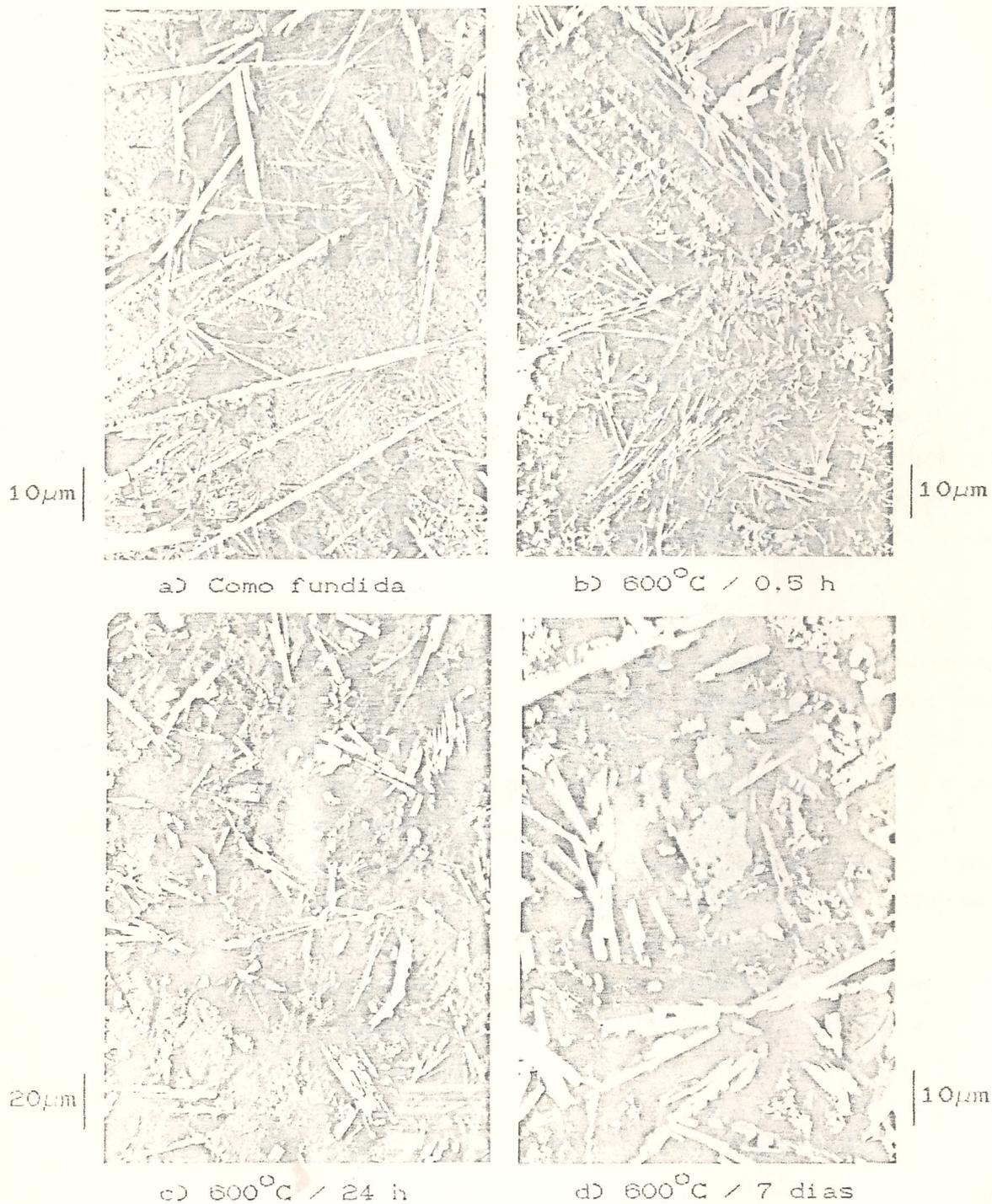


Figura 4.33 - Micrografias da liga de composição nominal $Fe_{25}Pr_{70}B_5$.

Essa observação de que a dissolução de P1 e a precipitação de $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}$ é acompanhada por um acréscimo na coercividade, reforça a idéia de que a nova fase "M" com T_c de 268°C é uma fase ferromagnética dura.

Subsequentes tratamentos térmicos a 600°C por 1, 2 e 24 horas deixam a coercividade com valores sempre superiores a 18 KOe. As análises termomagnéticas indicam a existência da nova fase "M" e do composto $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}$ como fases ferromagnéticas nestas ligas. A Figura 4.34b mostra a micrografia da liga $\text{Fe}_{15}\text{Pr}_{80}\text{B}_5$ tratada a 600°C por 0,5 h. Nesta microestrutura ainda existem agulhas da provável fase Fe_4PrB_4 , mas os finos grãos distribuídos na matriz de Pr são agora do composto $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}$ e da nova fase "M". Contudo, após 24 h a 600°C observa-se por metalografia ótica que praticamente não mais existe a provável fase Fe_4PrB_4 ; nota-se pequenos grãos do composto $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}$ distribuídos na matriz de Pr e o que parece uma formação de agrupamentos de pequenos grãos que poderiam ser da nova fase "M" (ver Figura 4.34c).

Após tratamento térmico a 600°C por 7 dias a coercividade permanece superior a 18 KOe. Após um tratamento mais longo por 30 dias a liga $\text{Fe}_{15}\text{Pr}_{80}\text{B}_5$ ainda apresenta uma alta coercividade de 17,5 KOe. As medidas de ATM mostram os dois sinais magnéticos associados às temperaturas de Curie da nova fase "M" e do composto $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}$.

Essas observações sugerem que esta nova fase magneticamente ordenada é uma fase estável no sistema ternário Fe-Pr-B, tal qual ocorre no sistema Fe-Nd-B.

A surpreendentemente alta coercividade apresentada pela liga $\text{Fe}_{15}\text{Pr}_{80}\text{B}_5$ após 30 dias a 600°C pode ser entendida se interpretamos sua microestrutura como constituída de grãos dos compostos ferromagnéticos, $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}$ e "M" distribuídos na matriz não-ferromagnética de Pr (ver Figura 4.34d). A Figura 4.35 mostra as curvas de ATM para a liga $\text{Fe}_{15}\text{Pr}_{80}\text{B}_5$, no estado como fundida e termicamente tratada a 600°C , e é representativa de todas as ligas ricas em Praseodímio, investigadas. Como no caso do sistema Fe-Nd-B, o sinal

magnético da nova fase "M" aparece em forma de degrau nas ligas como fundidas, e muda para um pico Hopkinson após tratamento térmico a 600°C.



Figura 4.34 - Micrografias da liga de composição nominal $Fe_{15}Pr_{80}B_5$.

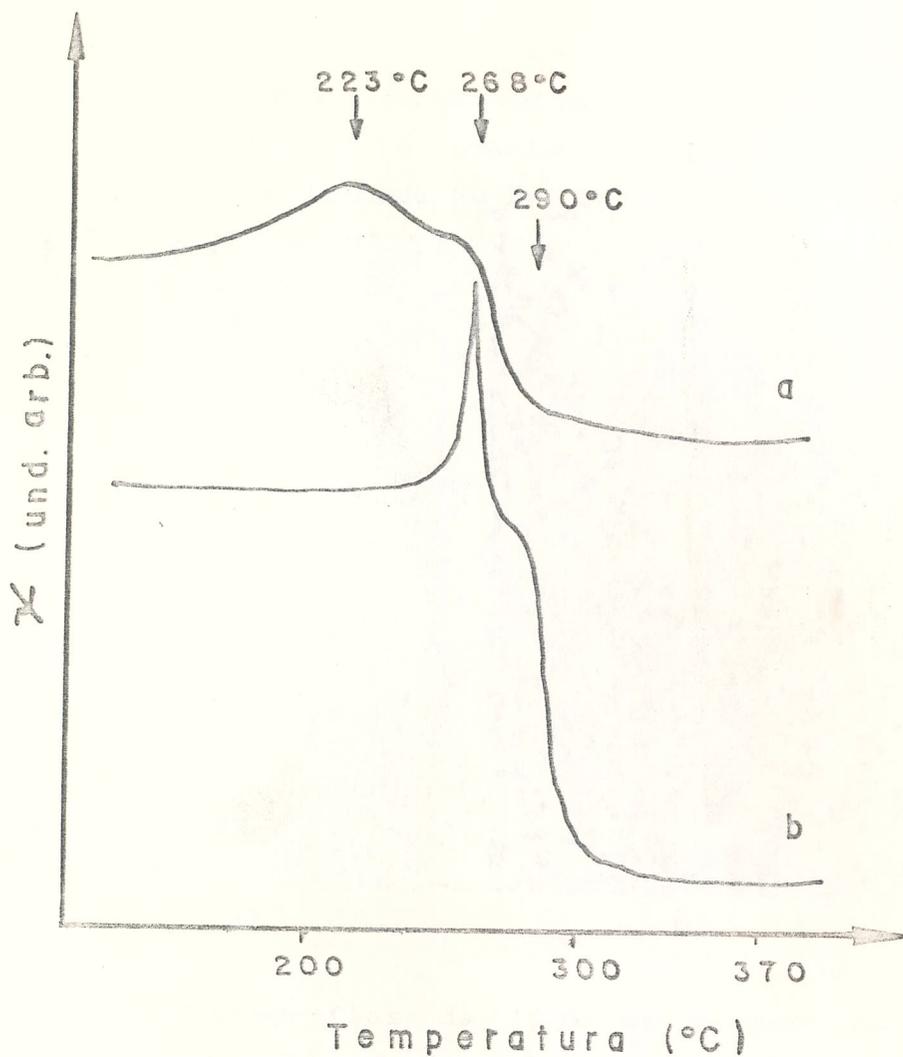


Figura 4.35 - Curva de ATM para a liga de composição nominal $\text{Fe}_{15}\text{Pr}_{90}\text{B}_5$. a) Como fundida. b) Após tratamentos térmicos a 600°C .

Uma liga mais rica em Pr, com composição $\text{Fe}_{15}\text{Pr}_{90}\text{B}_5$, no estado como fundida, mostra também um alto valor de coercividade de 7,5 KOe. Novamente as medidas de ATM mostram a existência da fase binária metaestável P1 com $T_c = 223^\circ\text{C}$ e da nova fase M com $T_c = 268^\circ\text{C}$, semelhante ao que ocorre na liga $\text{Fe}_{15}\text{Pr}_{90}\text{B}_5$, indicando que o composto $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}$ também não se forma na fusão dessa liga mais rica em Pr. Também, um tratamento térmico curto a 600°C por 0,5 h dissolve P1, precipita $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}$ e a coercividade cresce de 7,5 para 15,2 KOe. A Figura 4.36a mostra a micrografia da liga $\text{Fe}_{15}\text{Pr}_{90}\text{B}_5$ no estado como fundida. Subsequentes tratamentos

térmicos a 600°C por 1, 2, e 24 horas fazem decrescer a coercividade mas, após 7 dias, essa amostra ainda apresenta uma coercividade tão alta quanto 8,3 KOe. A Figura 4.36b mostra a micrografia da liga $\text{Fe}_{50}\text{Pr}_{50}\text{B}_5$ após 24 h a 600°C.

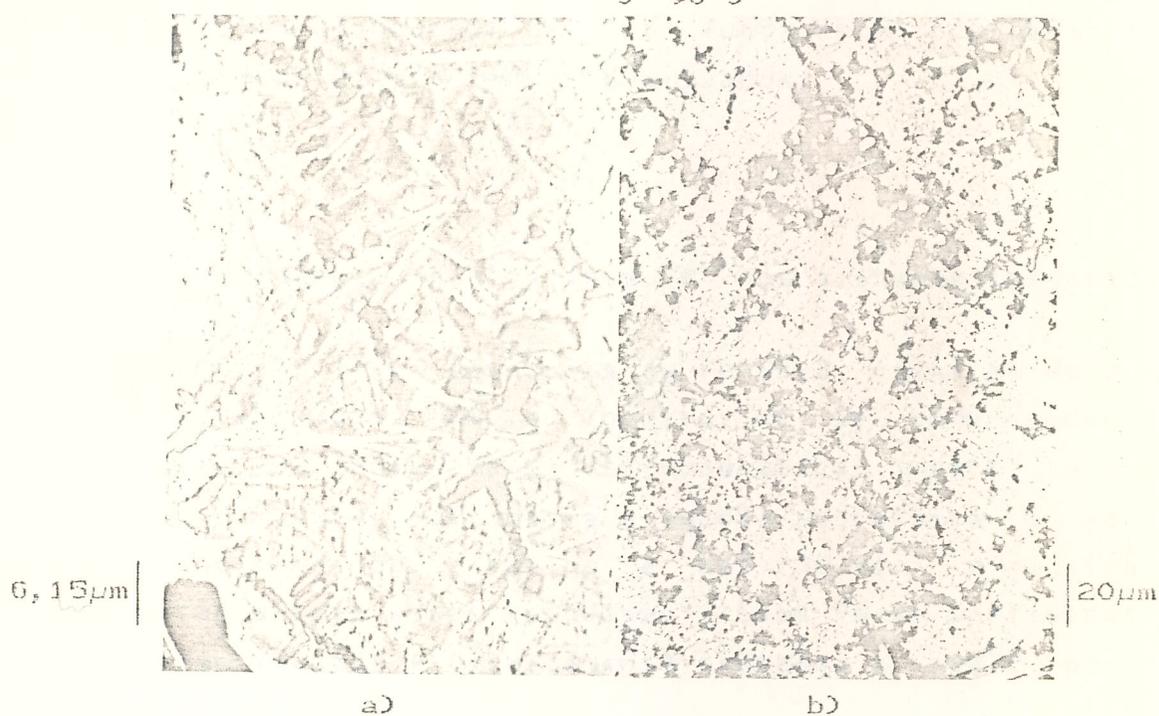


Figura 4.36 - Micrografias da liga de composição nominal $\text{Fe}_{50}\text{Pr}_{50}\text{B}_5$. a) Como fundida. b) Após tratamento térmico a 600°C por 24 h.

Se com essas ligas ternárias ricas em neodímio ou praseodímio nós estamos realmente reproduzindo a microestrutura da região intergranular dos ímãs sinterizados desses materiais, nós podemos concluir que essa microestrutura é fortemente afetada pelo tratamento térmico de pós-sinterização (a um pouco acima de 600°C) a que são submetidos esses materiais sinterizados.

Assim, podemos sugerir que em ambos os ímãs permanentes produzidos com Neodímio ou Praseodímio, a dissolução da fase metaestável P1 com a simultânea precipitação do composto $\text{Fe}_{14}\text{R}_2\text{B}$ é um dos fatores que poderia explicar a necessidade do tratamento térmico de pós-sinterização nesses materiais, para se obter os altos

valores de coercividade.

Contudo, a alta coercividade apresentada pela liga $\text{Fe}_{15}\text{Pr}_{80}\text{B}_5$ já no estado como fundida (15,5 KDe) indica que a nova fase ferromagnética "M", também observada nas ligas Fe-Nd-B, deve desempenhar um papel fundamental nos mecanismos da coercividade desses imãs sinterizados.

4.5.3 - Convivência da nova fase "M" nos sistemas ternários

Outras ligas ternárias de Fe-Nd-B, ricas em Fe ou B foram investigadas com o intuito de se compreender a convivência da nova fase ferromagnética neste sistema ternário. A Figura 4.37 mostra a secção isotérmica a 600°C , sugerida no presente trabalho e Ref.(36,41), e mostra a localização dessas ligas estudadas. Elas foram analisadas no estado como fundida e termicamente tratadas a 600°C por 30 dias.

Em todas essas ligas, na condição como fundida, as medidas de ATM mostraram um sinal magnético a $287 \pm 3^\circ\text{C}$, associado à possível nova fase ferromagnética. Exceto para a liga mais rica em Boro, de composição $\text{Fe}_{35}\text{Nd}_{25}\text{B}_{40}$, todas as demais, após tratamento térmico a 600°C por 30 dias, apresentaram o sinal magnético associado à nova fase junto com o sinal da transição do composto $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$, nas curvas de ATM.

Também as análises termomagnéticas de amostras tão ricas em Fe quanto a liga de composição comercial $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$, no estado como fundida e recozida a 600°C por duas horas, mostraram que a possível nova fase ferromagnética com T_c de 290°C , convive com o composto, também ferromagnético, $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$.

Nas secções isotérmicas abaixo de 600°C do sistema ternário Fe-Nd-B, sugeridas por este trabalho e por outros autores (10,36,40,41), existe um campo de três fases onde convivem $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$, Fe_4NdB_4 e Nd(ss) (ver Figuras 2.6 e 4.27).

É importante notar que estas últimas ligas investigadas, tratadas a 600°C por 30 dias, estão situadas neste campo de três fases. Exceto a de composição $\text{Fe}_{35}\text{Nd}_{25}\text{B}_{40}$, em todas as demais, além das fases $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}_4$, Fe_4NdB_4 e $\text{Nd}(\text{ss})$, nós detectamos o sinal magnético a $287 \pm 3^{\circ}\text{C}$, nas curvas de ATM, associado à possível nova fase "M".

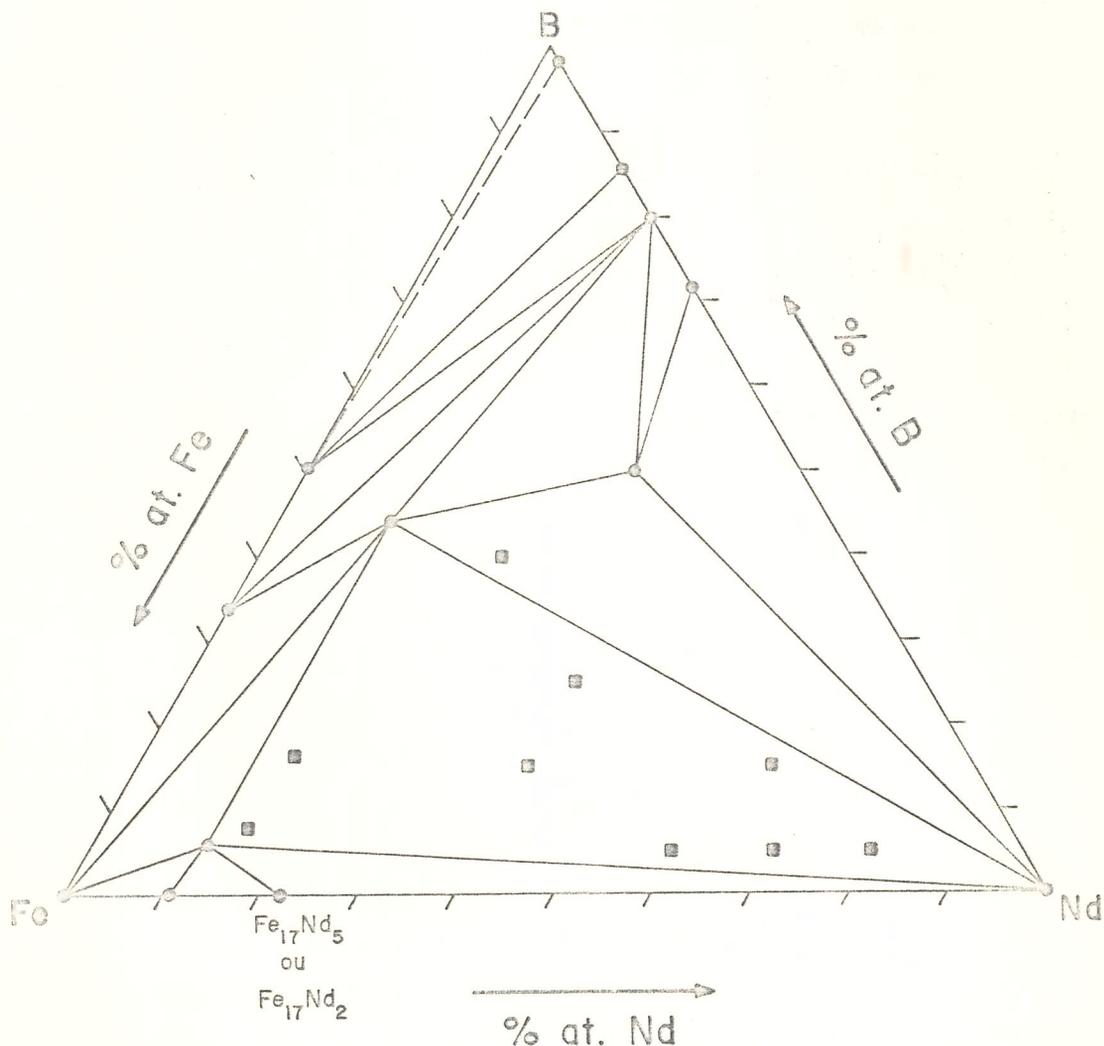


Figura 4.37 - Seção isotérmica a 600°C do sistema Fe-Nd-B sugerida por (36,41) e este trabalho, para a região pobre em Boro. Contudo, exceto na liga mais rica em Boro, em todas as demais, marcadas na figura, se observa a presença de uma nova fase ferromagnética.

Essas observações juntamente com o que foi discutido

na seção anterior, permite-nos sugerir que fase "M" é um composto estável deste sistema ternário. O fato da fase "M" conviver a 600°C junto com mais três fases, $Fe_{14}Nd_2B$, Fe_4NdB_4 e Nd(ss), pode ser explicado se sugerirmos que ela tem uma cinética de crescimento muito baixa, a essa temperatura. A hipótese desta fase ser estabilizada por oxigênio, e portanto pertencer a um sistema quaternário Fe-Nd-B-O, não pode ser descartada. Contudo a observação do sinal magnético desta fase, nas medidas de ATM de ligas no estado como fundidas, reduz essa possibilidade.

Também, uma liga ternária com Praseodímio, rica em Fe, de composição Fe_4PrB , foi investigada por ATM, na condição como fundida e termicamente tratada a 600°C. Em ambos os casos as curvas de ATM mostraram o sinal magnético a 268°C, observado nas ligas ricas em Pr, e que interpretamos pertencer à uma nova fase ferromagnética existente neste sistema ternário, semelhante ao que ocorre no sistema Fe-Nd-B.

Recentemente, Strnat et.al. (85) estudando um magneto sinterizado de Fe(Co)-Nd(Dy)-B mostraram evidências de que a alta coercividade nesse material é devido ao ancoramento de paredes de domínio em uma fase ferromagnética existente nos contornos de grãos. Esta fase, de composição desconhecida, é sugerida por esses autores ter uma temperatura de Curie entre 50 a 80°C abaixo da temperatura de Curie da matriz 14:2:1.

Em um magneto sinterizado de Fe-Nd-B, (cedido pela VACUUMSCHMELZE, por cortezia do Dr. Rodewald), nós observamos, através de análise termomagnética, um sinal de uma transição magnética, a 290°C; portanto a 20°C da temperatura de Curie do $Fe_{14}Nd_2B$, que interpretamos pertencer a fase "M".

Estas observações indicam que na microestrutura dos magnetos fabricados à base desses elementos, existe uma nova fase ferromagnética dura que deve desempenhar um papel importante nos mecanismos de endurecimento magnético nesses materiais.

5 - CONCLUSÕES

5.1 - DOS SISTEMAS BINÁRIOS

5.1.1 - Ferro-Neodímio

No sistema Fe-Nd três fases intermetálicas foram observadas. Duas são estáveis; $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$, já conhecida na literatura, e uma nova fase, aqui designada como P2, de provável estequiometria Fe_7Nd_2 ou $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$ (65). A terceira fase é metaestável, e só é observada como constituinte do eutético rico em Neodímio.

A nova fase estável P2 é ferromagnética com temperatura de Curie de 231°C e é formada periteticamente através da reação $\text{L} + \text{Fe}_{17}\text{Nd}_2 \rightarrow \text{P2}$, ocorrendo entre 760 e 780°C com uma cinética de formação muito lenta. O espectro de difração de raio-X de amostras policristalinas contendo essa fase P2 sugere ter ela uma estrutura hexagonal com parâmetros de rede $a = 16,75 \text{ \AA}$ e $c = 10,06 \text{ \AA}$. Contudo nós vemos a necessidade de dados de difração em monocristais dessa nova fase, para uma melhor determinação de sua estrutura.

A fase metaestável, designada aqui de P1, também é ferromagnética com temperatura de Curie de 246°C e de composição ainda desconhecida.

Esse sistema Fe-Nd apresenta três microestruturas eutéticas. Duas são metaestáveis e resultam das reações $\text{L} + \text{Fe}_{17}\text{Nd}_2 + \text{Nd}$ e $\text{L} + \text{P1} + \text{Nd}$, respectivamente. A terceira resulta da reação eutética estável $\text{L} \rightarrow \text{P2} + \text{Nd}$ e ocorre em torno de 680°C .

Nas curvas de resfriamento de ATD de ligas com composições entre 15 e 75 % at. Nd sempre é observado um duplo sinal térmico em torno da temperatura da reação eutética, que sugerimos estar associado à reação eutética metaestável $\text{L} \rightarrow \text{Fe}_{17}\text{Nd}_2 + \text{Nd}$ e à reação eutética estável $\text{L} \rightarrow \text{P2} + \text{Nd}$.

A composição eutética é estimada em 75 % at. Nd. Ligas nas vizinhanças da composição eutética solidificam através da reação eutética metaestável $L \rightarrow P1 + Nd$, com $Fe_{17}Nd_2$ como fase primária para ligas hipoeutéticas e com Neodímio primário para ligas hipereutéticas.

Para ligas de composições eutéticas e hipereutéticas esse eutético metaestável apresenta uma morfologia globular com grãos muito pequenos de P1 finamente distribuídos na matriz de Neodímio, o que confere à essas ligas uma alta coercividade. Curtos tratamentos térmicos a $600^{\circ}C$ modificam drasticamente essa microestrutura, deixando P1 com uma morfologia de agulhas e baixando a coercividade da liga.

Para ligas hipoeutéticas, com $Fe_{17}Nd_2$ como precipitação primária, temos simultaneamente as duas morfologias eutéticas e uma baixa coercividade.

Nessas ligas vizinhas à composição eutética tratamentos térmicos a $600^{\circ}C$ com duração acima de 2 horas dissolvem completamente a fase P1, precipitando $Fe_{17}Nd_2$ e P2. Tratamento térmico de mais longa duração dissolve $Fe_{17}Nd_2$ deixando na microestrutura a fase estável P2 convivendo com Neodímio.

5.1.2 - Ferro-Praseodímio

O sistema Fe-Pr apresenta uma única fase intermetálica estável, o composto $Fe_{17}Pr_2$. Contudo, uma fase estabilizada por oxigênio, com uma razão Fe:Pr de 1:2, é observada em ligas ricas em Fe recozidas a temperaturas acima de $930^{\circ}C$. Também, um composto com uma razão Fe:Pr de 2:3, aqui designada por P3 e provavelmente estabilizado por oxigênio, é observado em ligas ricas em Pr recozidas a $600^{\circ}C$. Além dessas, duas fases metaestáveis, de composições desconhecidas, designadas aqui de P1 e P2, são observadas em ligas ricas em Pr, fundidas a arco. Essas fases metaestáveis P1 e P2 são ambas ferromagnéticas, com temperaturas de Curie de 222 e $240^{\circ}C$, respectivamente, e somente são observadas

como constituintes de uma microestrutura eutética.

A contaminação por oxigênio em ligas desse sistema Fe-Pr tem também o efeito de decompor o composto $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ em Fe e Pr_2O_3 . Se a contaminação é pesada, essa decomposição ocorre em toda a extensão da amostra, e uma liga antes constituída de $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ e Pr, por exemplo, após a contaminação, resulta em microestrutura composta de Fe e Pr_2O_3 . Se a contaminação é pequena essa decomposição ocorre somente em regiões com concentração de defeitos, tais como contornos de grãos e frente de difusão.

Da reavaliação do diagrama de equilíbrio de fases do sistema binário Fe-Pr, determinamos a temperatura do peritético $L + \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ como sendo 1101°C , e o limite desse peritético em torno de 43 % at.Pr. A composição do eutético é estimada em 79 % at.Pr.

Esse sistema apresenta três microestruturas eutéticas. Duas são metaestáveis e resultam das reações $L \rightarrow P1 + \text{Pr}$ e $L \rightarrow P2 + \text{Pr}$. A terceira resulta da reação eutética estável $L \rightarrow \text{Fe}_{17}\text{Pr}_2 + \text{Pr}$.

Nas curvas de resfriamento de Análise Térmica Diferencial de ligas hipoeutéticas, com composições entre 15 e 79 % at.Pr, sempre é observado um duplo sinal térmico em torno da temperatura da reação eutética. Esses eventos térmicos detectados a 648 e 658°C , diferentemente do que ocorre no sistema Fe-Nd, são também observados em ligas hipereutéticas, com composição de 90 % at.Pr, tanto nas curvas de resfriamento quanto nas curvas de aquecimento de ATD. Esse duplo sinal pode ter duas origens diferentes. Nas ligas hipoeutéticas ele deve estar associado às reações eutéticas metaestáveis $L \rightarrow P1 + \text{Pr}$ ou $L \rightarrow P2 + \text{Pr}$, e à reação eutética estável $L \rightarrow \text{Fe}_{17}\text{Pr}_2 + \text{Pr}$. Nas ligas hipereutéticas o duplo sinal deve estar associado à reação eutética $L \rightarrow \text{Fe}_{17}\text{Pr}_2 + \text{Pr}$ e à reação de formação ou decomposição da fase P3 de razão Fe:Pr 2:3 observadas nessas ligas.

Ligas hipoeutéticas, nas vizinhanças da composição eutética, solidificam-se através das reações metaestáveis $L \rightarrow P1 + \text{Pr}$ e $L \rightarrow P2 + \text{Pr}$ e da reação estável

$L + Fe_{17}Pr_2 + Pr$ e apresentam um baixo valor de coercividade. Três tipos de morfologias eutéticas estão presentes nessas ligas: uma globular, que compreende pequenos grãos de P1, e outras duas que são uma mistura de grãos de P2 e $Fe_{17}Pr_2$, como uma morfologia de agulhas.

Ligas de composição eutética e hipereutética, solidificam-se através do eutético metaestável $L + P1 + Pr$, como uma morfologia globular, onde os grãos muito pequenos de P1 são finamente distribuídos na matriz não ferromagnética de Praseodímio, o que confere à essas ligas um alto valor de coercividade.

Em todas essas ligas ricas em Pr curtos tratamentos térmicos a $600^{\circ}C$ dissolvem completamente P1, precipitam P2 e $Fe_{17}Pr_2$ e diminuem a coercividade. Tratamentos térmicos a $600^{\circ}C$ por mais de 2 horas dissolvem a fase P2.

Em ligas eutéticas e hipereutéticas esses tratamentos térmicos de curta duração fazem também precipitar a fase P3. Tratamentos térmicos de mais longa duração ($600^{\circ}C$ por 730 h) deixam essas ligas com uma microestrutura consistindo de $Fe_{17}Pr_2$, P3 e Praseodímio. A fase P3 apresenta uma razão Fe:Pr de 2:3 e sugerimos ser estabilizada por oxigênio, portanto pertencendo ao sistema ternário Fe-Pr-O.

5.2 - Dos sistemas ternários

5.2.1 - Ligas Fe-Nd-B próximas ao composto $Fe_{14}Nd_2B$

O estudo da solidificação de ligas com composições próximas ao composto $Fe_{14}Nd_2B$ reproduz basicamente os resultados já obtidos por outros autores (10,12,40,41). Essas ligas apresentam uma estrutura de solidificação contendo Fe ou $Fe_{14}Nd_2B$ como fase primária. A liga de composição comercial $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ não contém Fe primário. O composto $Fe_{14}Nd_2B$ forma-se periteticamente a $1177^{\circ}C$, através da reação $Fe + L \rightarrow Fe_{14}Nd_2B$.

A principal diferença em nossos resultados é a observação, nas curvas de ATM de algumas dessas ligas, de um sinal magnético a 20^oC abaixo da temperatura de Curie do composto Fe₁₄Nd₂B. Este sinal também é observado em ligas ricas em Nd, e está associado à existência de uma nova fase ferromagnética estável nesse sistema ternário.

A secção isotérmica a 700^oC, na região do diagrama ternário com baixo conteúdo de Boro, concorda bem com os resultados de outros autores (10,36,40,41). A principal diferença é a presença do novo composto binário P2, de estequiometria "Fe₇Nd₂" ou "Fe₁₇Nd₅" a essa temperatura. Isto implica na existência de um campo de equilíbrio de três fases onde convivem os compostos Fe₁₄Nd₂B, Fe₁₇Nd₂ e a nova fase binária P2; um campo de três fases onde coexistem Fe₁₄Nd₂B e P2 em equilíbrio com um líquido rico em Nd, e um campo de duas fases com Fe₁₄Nd₂B em equilíbrio com essa fase líquida, a 700^oC.

5.2.2 - Microestrutura e coercividade de ligas Fe-Nd-B e Fe-Pr-B ricas em Nd ou Pr

A evolução da microestrutura, mediante tratamentos térmicos a 600^oC, desses dois sistemas de ligas ternárias ricas em Neodímio ou Praseodímio apresenta características semelhantes.

Em ambos os sistemas as ligas fundidas a arco solidificam-se através de reações eutéticas metaestáveis que resultam em uma fina microestrutura contendo uma fase metaestável P1 magneticamente ordenada, já observada nos sistemas binários, e uma provável nova fase estável, também magneticamente ordenada, distribuídas na matriz não ferromagnética de Nd ou Pr. Esta fina microestrutura é responsável por uma alta coercividade nessas ligas como fundidas. Em ligas mais ricas em Nd ou Pr, o composto Fe₁₄R₂B (R = Nd, Pr) não é formado diretamente da fusão.

Também, em ambos os sistemas, tratamentos térmicos

de curta duração a 600°C dissolvem a fase metaestável P1 e precipitam $\text{Fe}_{14}\text{R}_2\text{B}$. Esta mudança na microestrutura é acompanhada de um aumento na coercividade das ligas.

Contudo, enquanto ligas contendo 80 % at Pr no estado como fundidas apresentam uma alta coercividade de 15,5 KOe, a liga com neodímio de composição semelhante (80 % at Nd), também na condição como fundida, apresenta um valor muito mais baixo de coercividade, 4,5 KOe. Além do mais, após tratamentos térmicos a 600°C , o máximo valor de coercividade alcançado pela liga com neodímio (80 % at Nd) é de 13,5 KOe enquanto que na liga com praseodímio (80 % at Pr) é superior a 18 KOe.

A alta coercividade apresentada pelas ligas ricas em terra rara de ambos os sistemas, está associada à presença, na microestrutura, de uma nova fase ferromagnética dura, de composição ainda desconhecida. No sistema Fe-Nd-B essa nova fase tem uma temperatura de Curie de $287 \pm 3^{\circ}\text{C}$ e no sistema Fe-Pr-B de $268 \pm 3^{\circ}\text{C}$.

Esta nova fase está presente também em ligas ricas em Fe nos dois sistemas. Ligas tão ricas em Fe como a de composição comercial $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$ ou de composição $\text{Fe}_4\text{R}_4\text{B}$ (R = Nd, Pr) mostram a existência dessa fase, em ambas as condições como fundidas ou termicamente tratadas a 600°C . No magneto sinterizado também foi detectado, por medida termomagnética, a presença desta fase.

A convivência dessa nova fase nesses sistemas ternários ainda não é bem entendida, assim como o papel que ela pode desempenhar nos mecanismos da coercividade nos ímãs sinterizados. Observações preliminares, em ligas tratadas a 600°C , indicam ser ela uma fase estável e com uma cinética de crescimento muito baixa a essa temperatura.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- (1) I. S. JACOBS - Magnetic Materials and Applications-A Quarter Century Overview - J. Appl. Phys. vol. 50 pp. 7294-7306 (1979).
- (2) M. SAGAWA, S. FUJIMURA, N. TOGAWA, H. YAMAMOTO and Y. MATSUURA - New Material for Permanent Magnets on a Base of Nd and Fe - J. Appl. Phys. 55 (6) 2083-2087 (1984).
- (3) H. WINKLER - Availability and Economics of Raw Materials for Nd-Metal-Production - Nd-Fe Permanent Magnets Their Present and Future Applications, ed. Mitchell, pp 25-28, Elsevier Applied Science Publishers, London and New York (1984)
- (4) J. ORMEROD - The Physical Metallurgy and Processing of Sintered Rare Earth Permanent Magnets - J. Less-Common Met. 111, 49-69 (1985).
- (5) K. HIRAGA, M. HIRABAYASHI, M. SAGAWA and H. HARADA - A Study of Microstructures of Grain Boundaries in Sintered $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$ Permanent Magnet by High-Resolution Electron Microscopy - Jpn. J. Appl. Phys. 24 (6), 699-703 (1985).
- (6) M. TOKUNAGA, M. TOBISE, N. MEGURO and H. HIRADA - Microstructure of R-Fe-B Sintered Magnet - IEEE Trans. Magn. MAG-22, 5, 904-909 (1986).
- (7) V. F. TEREKHOVA, E. V. MASLOVA and Ye. M. SAVITSKIY - Iron-Neodymium Equilibrium Diagram - Russ. Metall. (6) 50-52 (1965).

- (8) A. E. RAY - The Crystal Structure of CeFe_7 , PrFe_7 , NdFe_7 , SmFe_7 - Acta. Cryst. (21), 426-430 (1966).
- (9) Q. JOHNSON, D. H. WOOD, G. S. SMITH and A. E. RAY - Refinement of a $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ Structure: $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ - Acta. Cryst. B 24, 274-276 (1968).
- (10) H. H. STADELMAIER, N. A. ELMASRY, N. C. LIU and S. F. CHENG - The Metallurgy of the Iron-Neodymium-Boron Permanent Magnet System - Mat. Letters 2, 5 A, 411-415 (1984).
- (11) K. H. BUSCHOW, D. B. De MOOIJ and H. M. Van NOORT - The Fe-Rich Isothermal Section of Nd-Fe-B at 900°C - Philips J. Res. 40, 227-238 (1985).
- (12) Y. MATSUURA, S. HIROSAWA, S. FUJIMURA, M. SAGAWA and K. OSAMURA - Phase Diagram of the Nd-Fe-B Ternary System - Jpn. J. Appl. Phys. 24, L635-L637 (1985).
- (13) O. KUBASCHEWSKI - Iron Binary Phase Diagrams - Springer-Verlag pp 101 (1982).
- (14) R. C. MANSEY, G. V. RAYNON and I. R. HARRIS - Rare-Earth Intermediate Phases - J. Less-Common Met. 14, 329-336 (1968).
- (15) J. F. CANNON, D. L. ROBERTSON and H. T. HALL - Mat. Res. Bull. 7, 5-12 (1972). Citado na Ref. (23).
- (16) H. H. STADELMAIER, G. SCHNEIDER and M. ELLNER - A CaCu_5 -Type Iron-Neodymium Phase Stabilized by Rapid Solidification - J. Less-Common Met. 115, L11-L14 (1986).

- (17) J. J. CROAT - Magnetic Hardening of Pr-Fe and Nd-Fe Alloys by Melt-Spinning - J. Appl. Phys. 53, (4), 3161-3169 (1982).
- (18) R. C. TAYLOR, T. R. McGUIRE, J. M. D. COEY and A. GANGULEE -Magnetic Properties of Amorphous Neodymium-Transition Metal Films - J. Appl. Phys. 49, (5), 2885-2893 (1978).
- (19) H. ALPERIN, W. R. GILLMOR, S. J. PICKART and J. J. RHYNE - Magnetization and Neutron Scattering Measurements on Amorphous NdFe₂ - J. Appl. Phys. 49, 1958-1960 (1979).
- (20) A. E. RAY - The Iron-Praseodymium Phase Diagram - Technical Report AFML-TR-69-239 (1969).
- (21) W. G. MOFFAT ed. - Handbook of Binary Phase Diagrams General Electric Co., NY (1976).
- (22) L. R. SALMANS - M.S. Thesi, GPS/PH/68-13 Air Force Institute of Technology Wright-Palterson Air Force Base, Ohio pp. 43 - Citado na Ref. (20).
- (23) M. SHIMOTOMAI, H. MIYAKE and M. DOYAMA - Magnetic Characteristics of Laves Phase Compound PrFe₂ - J. Phys. F: Metal Phys. 10, 707-713 (1980).
- (24) H. R. KIRCHMAYR and C. A. POLDY - Magnetism in Rara Earth-3d Intermetallics - J. Mag. Magn. Mat. 8, 1-42 (1978).
- (25) G. T. CHART - Commision des Communautes Europeennes, CECA n^o 7210-CA/3/303 nov. 1981. Citado na Ref.(13).

- (26) W. B. PEARSON - A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, vol.2 Oxford Pergamon (1967).
- (27) K. I. PORTNOI and V. M. ROMASHOV - Sov. Metall. Met. Ceram. 11, 378 (1972). Citado na Ref. (13).
- (28) J. V. CARLSSON and T. J. LUNDSTROM - The Solution Hardening of Rhomboedral Boro - J. Less-Common Met. 22, 317-(1970).
- (29) K. E. SPEAR - Applications of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics vol.2, ed. Carter NBS Spec. Publ. 496, 744 (1978).
- (30) F. A. SIDONENKO, N. N. SEREBRENNIKOV, V. D. BUDOZHANOV, Yu. V. PUTINTSEV, S. N. TRUSHKII, V. D. KORABANOVA and P. V. GELD - High Temp. 15, 36 (1977). Citado na Ref. (13).
- (31) T. B. MASSALSKI ed. - Binary Phase Alloys Diagrams vol.1, pp.369, ASM Metals Park, Ohio (1987).
- (32) S. La PLACA - citado por P. ROGL - Phase Equilibria in Ternary and Higher Order Systems with Rare Earths Elements and Boro - Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, ed. K. A. GSCHNEIDNER and EYRING, VOL.6, PP.335, North Holland (1984).
- (33) K. E. SPEAR - Phase Diagrams in Science and Technology, ed. A. M. ALPER, VOL.6, PP.91-159, Acad. Press., NY (1976).
- (34) H. A. EICK and P. W. GILLES - J. Am. Chem. Soc. 81, 5030-5032 (1959). Citado por M. HANSEN - Constitution of Binary Alloys 2^a ed., pp.126, MacGraw-Hill Book Company (1958).

- (35) N. N. ZHURAVLEV, A. A. STEPANOVA, Yu. B. PADERNA and G. V. SAMSONOV - X-Ray Determination of Expansion Coefficients of Hexaborides - Soviet Phys. Cryst. 6, 636-638 (1962).
- (36) N. F. CHABAN, Yu. B. KUZ'MA, N. S. BILONISHKO, O. O. KACHMAR and N. V. PETRIV - Dopov. Akad. Nauk Ukr RSR ser. A, 875 (1980). Citado na Ref.(33).
- (37) J. F. HERBST, J. J. CROAT, F. E. PINKERTON and W. B. YELON - Relationships Between Crystal Structure and Magnetic Properties in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ - Phys. Rev. B, 29, n^o 7, 4176-4178 (1984).
- (38) A. BEZINGE, H. F. BRAUN, J. MULLER and K. YVON - Tetragonal Rare Earth (R) Iron Borides $\text{R}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ ($\epsilon \cong 0.1$) with Incommensurate Rare Earth and Iron Substructures - Solid State Commun. 55, n^o 2, 131-135 (1985).
- (39) D. GIVORD, J. M. MOREAU and P. TENAUD - $\text{Nd}_5\text{Fe}_{19}\text{B}_{19}$ ($\text{Nd}_{1.11}\text{Fe}_4\text{B}_4$) A New Nowotny-Like Phase Structural and Magnetic Properties - Sol. State Commun. 55, n^o 4, 303-306 (1985).
- (40) G. SCHNEIDER, E. T. HENIG, G. PETZOW and H. H. STADELMAIER - Phase Relations in the System Fe-Nd-B - Z. Metallkde, 77, 755-761 (1986).
- (41) K. H. J. BUSCHOW, D. B. De MOOIJ, J. L. C. DAAMS and H. M. Van NOORT - Phase Relationships, Magnetic and Crystallographic Properties of Nd-Fe-B Alloys - J. Less-Commun Metals 115, 357-366 (1986).

- (42) K. H. J. BUSCHOW, D. B. DeMOOIJ and H. M. Van NOORT - Properties of Metastable Ternary Compounds and Amorphous Alloys in the Nd-Fe-B System - J. Less-Commun Metals 125, 135-146 (1986).
- (43) Z. ALTOUNIAN, d. h. RYAN and G. H. TU - A New Metastable Phase in the Nd-Fe-B System - J. Appl. Phys. 64, 10, 5723-5725 (1988).
- (44) J. M. D. COEY - Intrinsic Magnetic Properties of Compounds with the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Structure - J. Less-Commun Metals 126, 21-34 (1986).
- (45) S. HIROSAWA and M. SAGAWA - Spin Reorientation and Magnetization Anomaly in $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and $\text{Tm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ - Sol. State Commun. 54, n^o4, 335-337 (1985).
- (46) CHIN LIN, ZUN-XIAO LIU, YUN-XI SUN, ZHENG-HUA LOU and BAYINQILAO - Spin Reorientation in $(\text{Y}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ - J. Appl. Phys. 63, 3967-3968 (1988).
- (47) E. B. BOLTICH and W. E. WALLACE - Differences in the Low Temperature Magnetic Anisotropy of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Interpreted on a Crystal Field Model - Sol. State Commun. 55, n^o6, 529-532 (1985).
- (48) H. R. RECHENBERG, J. P. SANCHEZ P. L'HÉRITIER and R. FRUCHART - Crystal-Field Interactions and Spin Reorientation in $(\text{Er}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ - Phys. Rev. B vol.36, n^o4, 1865-1871 (1987).
- (49) CIN LIN, ZUN-XIAO LIU, YUN-XI SUN, CHUN-XIA BAI and TIE-SONG ZHAO - Effect of Exchange Interaction on Spin Reorientation in the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ System - Phys. Rev. B, vol.39, n^o10, 7273-7276 (1989).

- (50) K. D. DURST and H. KRONMÜLLER - The Coercive Field of Sintered and Melt-spun NdFeB Magnets - J. Magn. Mag Mat. 68, 63-75 (1987).
- (51) M. SAGAWA, S. HIROSAWA, H. YAMAMOTO, Y. MATSUURA, S. FUGIMURA, H. TOKUHARA and K. HIRAGA - Magnetic Properties of the BCC Phase at Grain Boundaries - IEEE Trans. Magn. MAG 22, 5, 910-912 (1986).
- (52) J. Fidler - Analytical Microscope Studies of Sintered Nd-Fe-B Magnets - IEEE Trans. Magn. MAG 21, 5, 1955-1957 (1985).
- (53) S. Hirosawa and M. Sagawa - Effects of Co Addition on the Temperature Dependence of the Intrinsic Coercivity in Pr-Fe-B Sintered Magnets - J. Appl. Phys. 64, 10, 5553-5555 (1988).
- (54) S. Y. Jiang, H. Y. Chen, S. F. Cheng, E. B. Boltich, S. G. Sankar, D. E. Laughlin and W. E. Wallace - Magnetic Properties of R-Fe-B and R-Fe-Co-Al-B Magnets (R = Pr and Nd) - J. Appl. Phys. 64, 10, 5510-5512 (1988).
- (55) M. Doser and G. Keeler - Long-term Stability of Fe-B-Nd-Dy Alloys made by Dy₂O₃ Additions - J. Appl. Phys. 64, 10, 5311-5313 (1988).
- (56) Bao-Min and K. S. V. L. Narasimhan - Nd-Fe-B Magnets with Curie Temperature - IEEE Trans. Magn. MAG 22, 5, 916-918 (1986).
- (57) M. Sagawa - High Coercivity Nd-Fe-B Sintered Contained Vanadium with new Microstructure - IEEE Trans. Magn. Mag. 26, 5, 1957-1960 (1990).

- (58) F. A. O. Cabral, S. Gama, C. A. B. Sales da Costa, L. P. Cardoso, A. I. C. Persiano e J. D. Ardisson - Um Novo Composto no Sistema Fe-Nd - XIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, pg. 119, maio de 1990, Caxambu-MG.
- (59) G. Schneider, E. T. Henig, G. Petzow and H. H. Stadelmaier - The Binary System Iron-Neodymium -Z. Metallkde. 78, 10, 694-696 (1987).
- (60) S. Gama and F. A. O. Cabral - The Existence of the Fe_2Nd Phase - J. Mat. Science Lett. 7, 405-406 (1988).
- (61) F. A. O. Cabral and S. Gama - Phase Coexistence in the Fe-Nd System - J. Mat. Eng. 11, 83-86 (1989).
- (62) F. A. O. Cabral, S. Gama, R. S. Turtelli e F. A. L. Machado - Comportamento Magnético de Ligas Hiper e Hipoeutéticas dos Sistemas Fe-R (R = Ce, Pr e Nd) - II Seminário Sobre Materiais Magnéticos, ABM, pg. 97-104, (1989) São Paulo-SP.
- (63) Hu Bo-Ping and J. M. D. Coey - Ferromagnetic Neodymium Iron Oxide - J. Less-Common Met. 144, L29-L31 (1988).
- (64) G. Schneider, F. J. G. Landgraf, V. Villas-Boas, G. H. Bezerra and F. P. Missell - New Stable Phase in the Binary Fe-Nd System - Mat. Let. 8, n° 11, 12, 472-476 (1989).
- (65) J. M. Moreau, L. Paccard, J. P. Nozieres, F. P. Missell, G. Schneider and V. Villas-Boas - New Phase in the Nd-Fe System: Crystal Structure of Nd_5Fe_{17} - J. Less-Common Met. 163, 245-251 (1990).

- (66) F. A. O. Cabral e S. Gama - A Reação Eutética nos Sistemas Fe-R (R = Ce, Pr e Nd) - XII Encontro Nacional de Física da Materia Condensada pg. 141 (1989) Caxambu-MG.
- (67) F. A. O. Cabral, S. Gama and C. A. Ribeiro - Oxidation on the Fe-Pr System - J. Magn. Mat. 75, L197-L200 (1988).
- (68) P. Schrei - TEM Studies of Sintered Fe-Nd-B Magnets - IEEE Tras. Magn. MAG 22, 913-915 (1986).
- (69) G. C. Coelho e S. Gama - Calculo de Diagrama de Fases - Comunicação Interna - Laboratório de Materiais e Baixas Teemperaturas, Unicamp-Campinas-SP.
- (70) D. Kubaschewski, E. Ll. Evans and C. B. Alcock - Metallurgical Thermochemistry - Pergamon Press, Oxford (1967).
- (71) G. Inden - Project Meeting, Calphad V, Ch. III, 4-1 -Max-Planck-Inst., Eisenforschung, Dosseldorf (1976).
- (72) M. Hillert and M. Jarl - A Model for Alloying Effects in Ferromagnetic Metals - Calphad 2, 227-228 (1978).
- (73) H. L. Lukas, J. Weiss U. Katther and E. T. Henig - Manual of the Computer Programs BINGSS, TERGSS, QUAGSS, BINFKT, TERFKT, QUAFKT and PMLFKT - MPI-PML, Stuttgart, Version 11, Internal Report (1988).
- (74) O. Relhich and A. T. Kister - Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions - Ind. Eng. Chem. 40, 345-348 (1948).

- (75) J. Agren - Thermodynamic Analysis of the Fe-C and Fe-N Phase Diagram, Metall. Trans. A, 10, 1847-1852 (1979).
- (76) I. Barin, O. Knacke and O. Kubaschewski - Thermochemical Properties of Inorganic Substances, pp 541, Springer, Berlin (1977).
- (77) V. Drozzina and R. Janus - Nature, 135, 36-37 (1935). Citado na Ref.(78).
- (78) G. Schneider, F. J. G. Landgraf and F. P. Missell - Additional Ferromagnetic Phases in the Fe-Nd-B System and the effect of a 600°C Annealing - J. Less-Common Met. 153, 169-180 (1989).
- (79) F. A. O. Cabral, R. S. Turtelli, S. Gama and F. L. A. Machado - Magnetic Behaviour of the Rare Earth Binary R-Fe Alloys - IEEE Trans. Magn. MAG 25, 5, 3318-3320 (1989).
- (80) F. A. O. Cabral and S. Gama - Evolution of Stable and Metastable Phases and Coercivity in Rare-Earth-Rich Alloys of the Fe-Nd and Fe-Pr Systems - IEEE Trans. Magn. Mag. 26, 5, 1930-1932 (1990).
- (81) F. A. O. Cabral and S. Gama - Phase Coexistence and Coercivity in the Fe-Nd and Fe-Pr Systems J. Less-Common Met. 167, 31-43 (1990).
- (82) G. Schneider, G. Martinek, H. H. Stadelmaier and G. Petzow - High Magnetic Coercivity Due To A New Phase in Cast Eutectic Fe-Nd Alloys - Mater. Lett. 7, 215-218 (1988).

- (83) F. J. G. Landgraf, G. Schneider, V. Villas-Boas and F. P. Missell - Solidification and Solid State Transformations in Fe-Nd: A Revised Phase Diagram - J. Less-Common Met. 163, 209-218 (1990).
- (84) J. L. Sanches Llamazares, F. Calderon, F. Bolzoni, F. Lecabue, Xue Rong Hua and J. P. Nozieres - Preprint.
- (85) K. J. Strnat, H. F. Mildrum, M. Tokunaga and H. Harada - Evidence for Domain Wall Pinning by Magnetic Grain-Boundary Phase in Sintered Nd-Fe-B Based Permanent Magnets - J. Appl. Phys. 63, 8, 3321-3323 (1988).
- (86) A. I. C. Persiano et. al. - Possible Stoichiometry and Structural Characterization of a new Stable Phase in the Fe-Nd System - Latin Am. Conf. on the Application of the Mossbauer Spectroscopy, Havana - Cuba, outubro de 1990.

6 - PROPOSTAS PARA FUTUROS TRABALHOS

- Redeterminação dos diagramas de equilíbrio de fases dos sistemas binários Fe-R (R = La, Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb).
- Estudar detalhadamente a reação eutética dos sistemas Fe-R através do método de análise térmica de Smith.
- Estudar a oxidação controlada nos sistemas Fe-R e Fe-R-B.
- Investigar as relações de fases nos sistemas ternários Fe-R-B na região do eutético ternário, e a presença da nova fase ferromagnética "M".