

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Departamento de Engenharia Metallúrgica e de Materiais
PMT 594 Trabalho de Formatura II - Relatório Final

**Efeito do excesso de redutor na produção de ligas Nd-Fe-B por
redução-difusão calciotérmica**

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800004057

Aluno : Paulo de F. Nogueira

Orientador : Prof. Eduardo Camargo de O. Pinto

Dezembro, 1993

Agradecimentos

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas, através do Chefe do Agrupamento de Elaboração de Metais e Ligas, Eduardo C. O. Pinto, pelas condições oferecidas para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Eduardo C. O. Pinto e a Flávio Beneduce Neto, pela orientação deste trabalho.

Aos Técnicos do Agrupamento de Elaboração de Metais e Ligas, em especial ao Vicente Izabel dos Santos pela preparação dos corpos de prova metalográficos, sem a qual este trabalho não seria possível.

Ao Augusto C. Neiva, pela operação do Microscópio Eletrônico de Varredura da EPUSP.

A Rogério Machado, pelas intermináveis dis trações de Raios-X realizadas para este trabalho.

Aos meus pais, por terem me proporcionado a oportunidade de terminar meus estudos sem outras preocupações.

A todos aqueles que tenham contribuido de alguma forma para a realização deste trabalho.

Índice

1. Introdução	pg 1.
2. Processos de Produção de Terras Raras Metálicas	pg 2.
3. Processo Redução Disusão	pg 4.
4. Objetivos	pg 12.
5. Procedimento Experimental	pg 13.
6. Resultados e Discussão	pg 18.
7. Considerações Finais	pg 36.
8. Conclusões	pg 38.
9. Bibliografia	pg 39.

1. Introdução

Dentre as diversas classes de imãs, é a dos imãs de terras raras, aquela que possui o maior produto energético, permitindo uma crescente miniaturização dos equipamentos que necessitam deste tipo de material. Além disso, possibilita o desenvolvimento de novos nichos mercadológicos, tais como equipamentos de ressonância magnética, substituindo bobinas supercondutoras de nióbio-titânio, utilizados para geração de um campo magnético, ou então permitindo um aumento da performance e da capacidade dos discos rígidos para computadores, graças ao surgimento de motores do tipo *Voice-Coil*, só possível devido aos imãs de NdFeB^(1,2).

Desde 1983 o IPT vêm estudando, juntamente com o IFUSP, processos de fabricação de imãs de terras raras, das famílias SmCo e NdFeB⁽³⁾. A partir de 1989, teve início, no Instituto, o estudo dos processos de produção em larga escala destas ligas, uma vez que as matérias primas usadas anteriormente eram importadas, ou então produzidas pela fusão dos elementos constituintes elementares em fornos a arco de laboratório com capacidade para até 3g. Em 1991, foram feitas as primeiras experiências para produção de liga de SmCo(34%Sm) por redução calciotérmica do óxido de samário na presença de Cobalto, pelo processo denominado Redução-Disusão(R/D)⁽⁴⁾. Já no caso do NdFeB, o IPT têm estudado uma das rotas existentes, a fusão dos elementos constituintes em forno de indução sob vácuo, que, apesar dos bons resultados apresentados, ainda implica na dependência da matéria prima metálica importada, seja na forma de neodímio metálico puro ou na forma de uma liga Fe-Nd. As ligas NdFeB também podem ser produzidas pelos mesmos processos existentes para produção das ligas SmCo, dentre estes o processo de Redução-Disusão(R/D).

2. Processos de Produção de Terras Raras Metálicas

Os metais de terras raras são elementos com elevada afinidade pelo oxigênio. Pode-se ter uma noção desta característica ao se observar a série de estabilidade dos óxidos: $\text{CaO} > \text{TR}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3$ ⁽⁵⁾. Isto faz com que a redução destes elementos envolva problemas de ordem técnica elevados. Outros problemas são encontrados nas etapas seguintes até a obtenção do produto final. Dentre estes, pode-se citar o ataque químico destes metais a praticamente qualquer revestimento refratário óxido⁽⁶⁾.

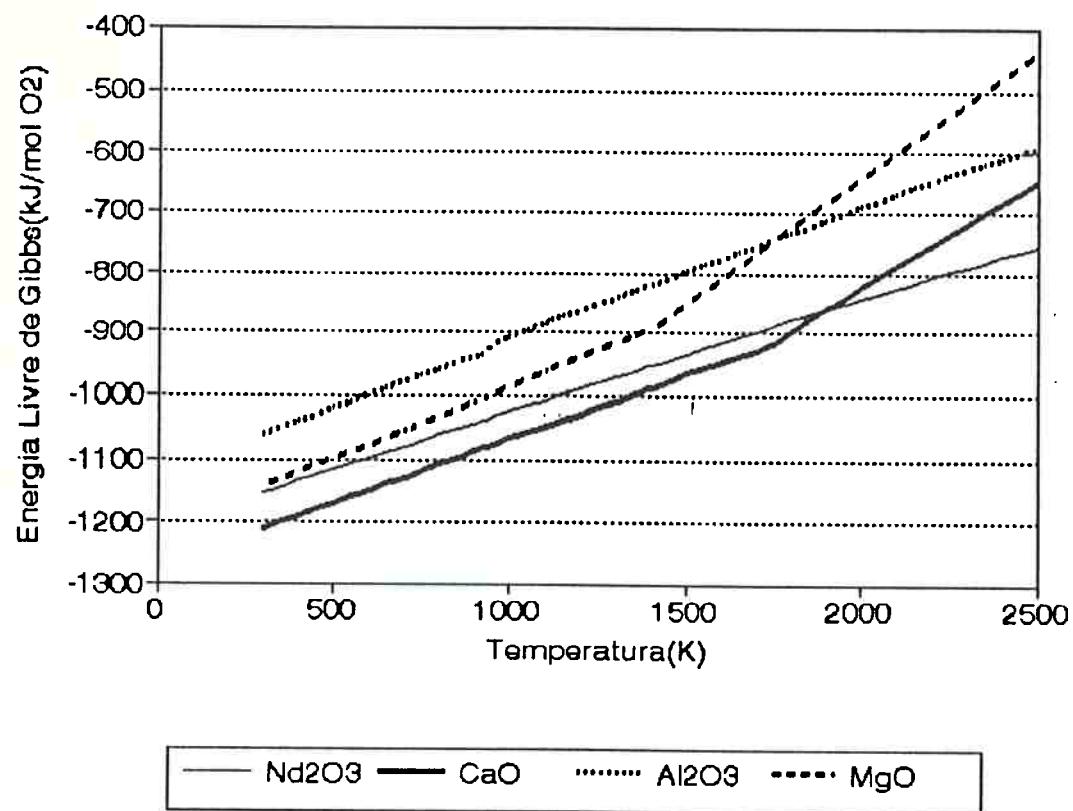


Figura 1 - Curvas de variação de energia livre para o óxido de cálcio, de magnésio, de alumínio e de neodímio⁽⁵⁾

Os processos de redução destes metais, podem ser separados de acordo com a natureza da matéria prima utilizada, ou então com o tipo do processo utilizado.

a. De acordo com a matéria prima:

1. Cloreto de terra rara
2. Fluoreto de terra rara
3. Óxido de terra rara

b. De acordo com o processo utilizado:

1. Redução Metalotérmica
2. Eletrólise Ígnea

Com os processos mencionados, pode-se obter a liga pronta, uma liga-mãe ou o metal puro. Entretanto, os processos de redução metalotérmica para a obtenção da liga pronta, com uma composição química próxima à final, possuem uma grande importância tecnológica atual. Dentre eles, destacam-se os processos redução-difusão (R/D)⁽⁷⁾ e corredução⁽⁸⁾.

Os processos R/D e corredução foram desenvolvidos simultaneamente, diferindo entre si em poucos pontos, possuindo a mesma característica básica, a redução calciotérmica do óxido de terra rara e a difusão deste no metal de transição para formação da liga.

Tendo sido desenvolvidos com o intuito de se obter ligas destinadas à produção de imãs, que constituem o mais importante mercado para terras raras com elevada pureza, estes processos são responsáveis pela quase totalidade da produção mundial de ligas SmCo, detendo também uma considerável parcela da produção de ligas NdFeB.

O presente trabalho detalhará somente o processo R/D, uma vez que é ele o utilizado nas experiências realizadas.

3. Processo Redução-Difusão

Desenvolvido por Cech⁽⁷⁾ em 1973 para a produção de liga SmCo, o processo de Redução-Difusão possui diversas variantes, em especial no tocante à atmosfera utilizada e ao redutor utilizado.

São vários os motivos para que tanto este processo quanto a corredução não dominem a produção de ligas NdFeB. Dentre eles, o mais importante é a existência de uma dificuldade tecnológica na separação dos produtos de reação⁽⁹⁾. Além disso, uma parcela da produção de ligas NdFeB, é consumida na fabricação de imãs via *melt-spinning* seguida de aglomeração polimérica das fitas produzidas, conhecido como processo *Magnequench*⁽¹⁰⁾.

A principal característica deste processo está no envolvimento de duas etapas que ocorrem quase simultaneamente, uma de redução do óxido de terra rara e a outra de difusão desta nas partículas sólidas do metal de transição, resultando na formação sequenciada das fases intermetálicas com teores de terra rara crescentes. Conforme pode ser observado na seção isotérmica do sistema Nd-Fe-B a 673K(400°C), mostrada na figura 2, existem sete fases estáveis na região de interesse para produção de imãs do ternário Nd-Fe-B, sendo duas do sistema Fe-Nd (Nd_2Fe_{17} e Nd_3Fe_{17}), os dois vértices do diagrama(Fe- α , Nd- α), o boreto Fe_2B e duas fases ternárias, η ($Nd_{1+\epsilon}Fe_4B_4$, sendo $\epsilon \approx 0,1176$) e $\phi(Nd_2Fe_{14}B)$.

Pode-se supor a sequência de formação de intermetálicos com o enriquecimento em neodímio, baseando-se na figura 2. Partindo-se de uma matriz com mesma relação Fe/B da composição do imã (9,41 at% B, ponto A), a microestrutura deverá atravessar três triângulos deste diagrama, no sentido de enriquecimento em neodímio. O primeiro possui como vértices o Fe- α , o boreto Fe_2B e a fase η . A cerca de 3 at% de Nd(ponto B), as fases estáveis serão o Fe- α , e as fases η e ϕ . Finalmente, entrar-se-á no triângulo que possui como vértices as fases η , ϕ e o Nd- α a cerca de 10 at% de Nd(pontoC).

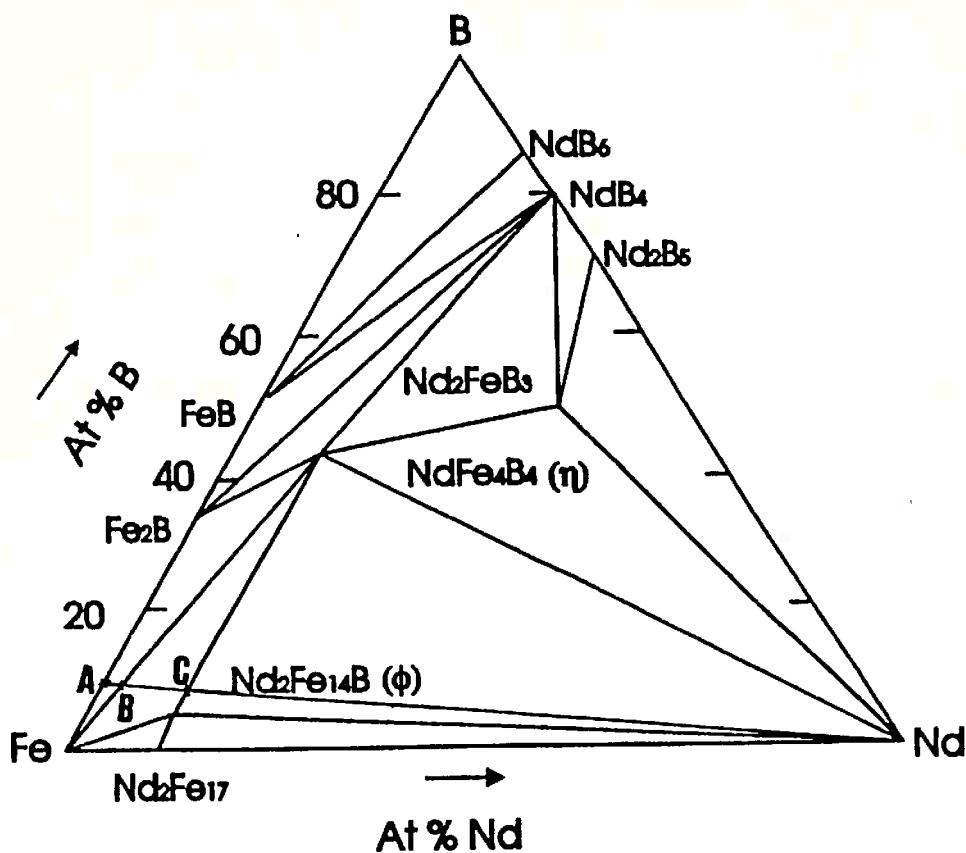


Figura 2 - Seção isotérmica a 673 K(400°C) do sistema Nd-Fe-B⁽¹¹⁾.

Desta forma pode-se prever que a primeira fase rica em Nd a se formar é a fase η , sendo seguida pela fase ϕ e finalmente o Nd α . Esta suposição baseia-se entretanto na hipótese de ocorrer homogeneidade química entre o ferro e o boro antes do início da difusão do neodímio.

A reação de redução ocorre entre um sólido (o óxido de terra rara) e um líquido, o cálcio (Ponto de Fusão: 1083K(810°C)), resultando em dois produtos líquidos, segundo o diagrama Ca-Nd mostrado na figura 3, sendo um rico em terra rara e o outro em cálcio, e o óxido de cálcio, sólido. O líquido rico em terra rara será consumido durante a reação de difusão no estado sólido reduzindo-se assim a quantidade deste líquido, segregando cálcio, praticamente insolúvel no ferro⁽¹²⁾. O líquido rico em redutor entretanto, deverá manter o neodímio em solução após a redução do óxido. Estes fatos tornam tanto a homogeneidade dos reagentes, quanto o excesso de cálcio variáveis de vital importância para o sucesso do processo.

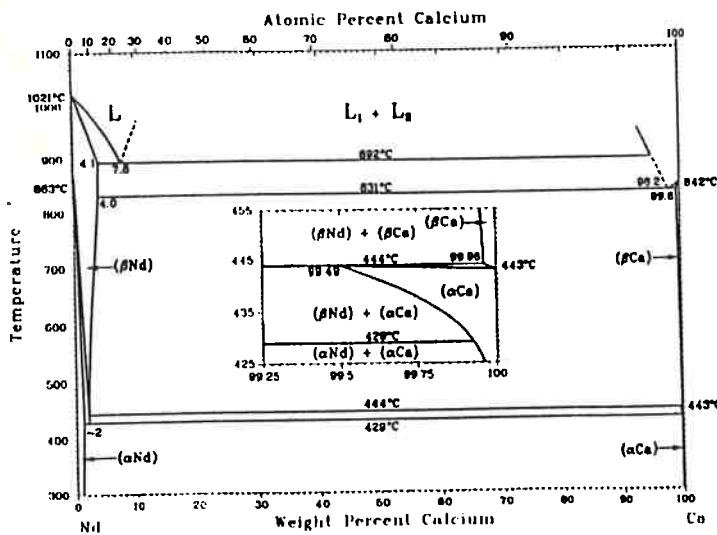


Figura 3. Diagrama Ca-Nd⁽¹³⁾

A mistura do reagentes é muito importante para se obter um alto rendimento de incorporação de neodímio e uma homogeneidade microestrutural, pois ambos dependerão do contato entre os reagentes. No caso específico da produção de ligas Nd-Fe-B, o ponto de fusão do neodímio é um pouco menor do que a temperatura utilizada no processo, enquanto que o final da solidificação ocorre entre 993K(720°C) - no equilíbrio → reação univariante $L+\eta = \phi+Nd$ - e 958K(685°C), em situações fora do equilíbrio, no eutético $L = Fe_2Nd_{17} + Nd$ ⁽¹⁴⁾, que podem ser vistos na projeção liquidus da figura 4. No entanto, a presença de óxido de cálcio, com um elevado ponto de fusão, impede o coalescimento dos produtos de reação⁽⁹⁾, e por consequência uma boa separação entre os produtos de redução. A adição de fundentes como por exemplo o $CaCl_2$ pode reduzir os problemas devidos ao CaO especialmente no tocante à desintegração da liga^(15,16).

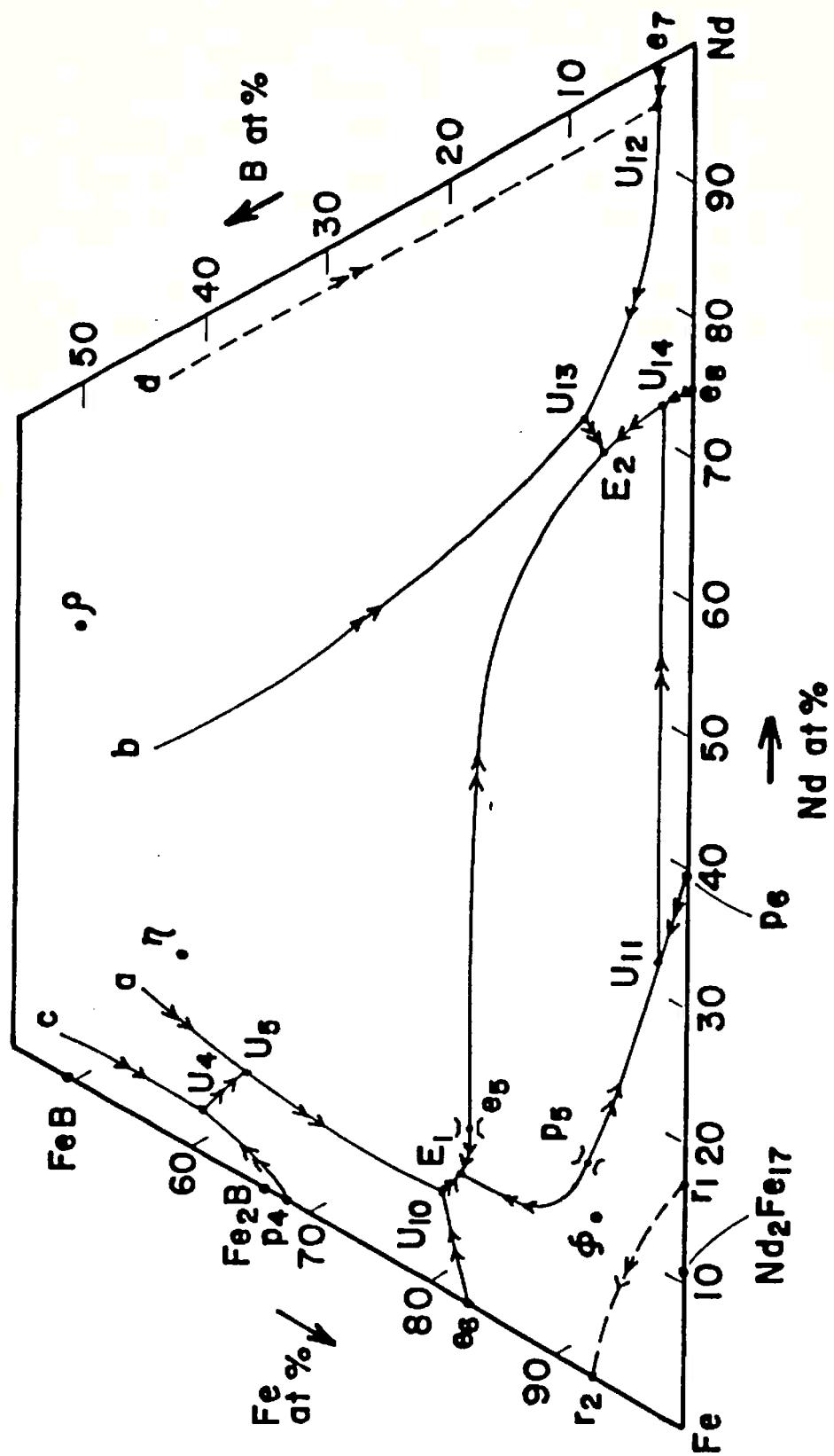


Figura 4 - Projeção liquidus do sistema Nd-Fe-B⁽¹⁷⁾

Todos estes fatores influem na escolha das matérias primas. O boro pode ser adicionado na forma de boro metálico, óxido de boro e ferro-boro. O baixo teor de boro utilizado(em torno de 1%) pode levar à heterogeneidades microestruturais, apesar de que este elemento é o primeiro a se difundir no ferro⁽¹⁸⁾. Para evitar este tipo de problema, pode-se usar ferro-boro, um produto comercial com teor de boro entre 15 e 20%. Deve-se mencionar entretanto que o FeB comercial por ser um produto de reação metalotérmica pode apresentar uma contaminação excessiva de Al e/ou Si.

O ferro utilizado deve ter uma elevada pureza, e também possuir uma granulometria tal que possibilite uma mistura homogênea dos reagentes, permitindo porém o percolamento da carga pelo cálculo líquido, a exemplo do que ocorre no caso das ligas SmCo⁽¹⁹⁾

O óxido de neodímio utilizado deve possuir elevada pureza, de forma a garantir as propriedades magnéticas da liga produzida. Além disso, seu tamanho de partícula deve permitir o livre contato entre os reagentes, já que a formação de uma película metálica sólida na superfície da partícula pode reduzir a cinética da reação ou até mesmo impedir que esta ocorra.

Conforme pode ser observado na série de estabilidade dos óxidos mencionada anteriormente, o cálculo é o único elemento fora do grupo das terras raras que pode reduzi-las. O cálculo pode ser utilizado tanto na forma metálica como um hidreto(CaH₂). Este último apresenta a vantagem de ser frágil, permitindo sua moagem e, consequentemente, uma maior homogeneidade da mistura, ao contrário do cálculo metálico, que não pode ser moído por ser extremamente dútil, tendo de ser utilizado na forma de pequenos grãos, que é o menor tamanho disponível deste elemento na forma metálica. Apesar de facilitar a segregação entre os reagentes, o cálculo metálico em grãos tem sido o redutor mais utilizado, principalmente devido à alta higroscopidade do hidreto, bem como uma maior disponibilidade comercial.

De modo a garantir que todo o óxido de terra rara possa ser alcançado pelo redutor e manter uma atmosfera isenta de O₂, costuma-se utilizar um excesso deste em relação ao estequiométricamente necessário, mesmo quando o cálculo é adicionado na

forma de hidreto. Para o SmCo, este excesso oscila entre 30 e 40 %⁽⁸⁾, sendo que no caso de NdFeB o excesso varia entre 50 e 300%⁽²⁰⁾. Dentre todos os reagentes, o cálculo é aquele que responde pela maior parcela dos custos, principalmente no caso da produção de ligas NdFeB, devido ao menor preço do óxido de neodímio quando comparado com o óxido de samário⁽²⁰⁾.

Para obter um melhor contato entre os reagentes pode-se dispor ainda de outros recursos, como por exemplo a compactação da carga, já que a pressão aplicada deve diminuir o tamanho dos interstícios, resultando em uma maior área de contato⁽¹⁸⁾. Entretanto, esta mesma redução na área de contato pode dificultar a percolação do redutor pela carga e a desagregação posterior do produto de reação. O vácuo também pode ser utilizado para este fim, uma vez que o redutor utilizado possui uma elevada pressão de vapor, e neste estado facilitaria seu acesso à todos os reagentes da carga.

Além de facilitar o contato entre os reagentes, o vácuo atua também como meio de proteção da carga à oxidação. Ao invés do uso do vácuo, pode-se utilizar também atmosferas protetoras inertes ou ativas, tomando-se o cuidado de manter uma pressão parcial de oxigênio inferior à do equilíbrio de formação do Nd_2O_3 . Geralmente usa-se argônio purificado como atmosfera inerte⁽¹⁸⁾, ou então o hidrogênio, neste caso como atmosfera ativa^(7,18).

Devido à elevada afinidade das terras raras com o oxigênio, praticamente nenhum refratário cerâmico pode ser utilizado. No entanto, como a reação se processa praticamente sem a existência de fases líquidas, torna-se desprezível a solubilização de revestimentos metálicos por líquidos contendo terras raras. O maior problema, que norteia a escolha do revestimento do reator, são as altas temperaturas a que este é submetido (entre 1173 e 1373 K - 900 e 1100°C), uma possível reação com alguma fase líquida ou vapor, como por exemplo a difusão do cálculo observada em reatores de Cromel no IPT, resultando no caldeamento entre a carga e o reator. Pode-se usar tanto cadinhos de metal refratário, quanto ligas resistentes ao calor, sendo que a preferência recaia sobre os últimos, em especial os aços resistentes ao calor (Cr-Mo)⁽⁸⁾ e os

Inoxidáveis^(16,21). Entretanto obteve-se ótimos resultados com cadiinhos confeccionados em aço extra-doce no IPT.

Das duas reações envolvidas, a reação de difusão é a mais lenta, o que resulta na necessidade da manutenção da carga a altas temperaturas por longos tempos⁽¹⁸⁾. Para o SmCo, inicialmente foi utilizado uma série de patamares curtos, sendo posteriormente substituído por apenas 2 patamares, cada qual com uma duração aproximada de duas horas. Já no caso da produção de liga NdFeB pelo processo Redução-Difusão, os trabalhos publicados indicam uma preferência por apenas um patamar de 4 a 5 horas a 1373 K (1100°C)^(10,16,20-22), deve-se observar entretanto uma elevada perda de cálcio por vaporização, principalmente por não se utilizar reatores selados. A esta temperatura, o tempo necessário para total redução do óxido de neodímio é próximo a uma hora⁽¹⁸⁾. Assim, o tempo de permanência depende principalmente do tamanho das partículas de ferro utilizadas.

Como já foi mencionado anteriormente, a presença de CaO impede o coalescimento total das fases líquidas presentes, impossibilitando uma separação metal/escória eficiente. Assim, há uma etapa posterior com o intuito de se obter uma separação dos produtos de reação.

Para tanto, torna-se necessária a desagregação do material reduzido, de forma a expor todos os produtos de reação. Isto pode ser realizado mecanicamente, através de britadores e moinhos. Uma alternativa muito utilizada está no aproveitamento de uma das características do CaO e do cálcio, sua afinidade pela água. A hidratação do CaO, resultante da redução ou da oxidação do cálcio excedente, gerando como produto o Ca(OH)₂ é acompanhada por uma expansão volumétrica, resultando na desagregação do material reduzido, sem aumentar exageradamente a superfície exposta do material.

Na família de ligas NdFeB, há a possibilidade de se desagregar o material sem riscos de oxidação excessiva. Isto pode ser obtido graças à elevada afinidade pelo hidrogênio possuída por algumas ligas à base de terras raras, em especial o intermetálico LaNi₅, que pode absorver mais hidrogênio por unidade de volume do que

o mesmo líquido a 20K⁽²³⁾. Apesar de não possuir a mesma capacidade que o LaNi₅, as ligas NdFeB, ao absorverem hidrogênio têm um aumento de volume que causa a crepitação, semelhante à aquosa, porém em um meio isento de oxigênio, já que a eliminação do hidrogênio absorvido se dá pelo aquecimento sob vácuo, sem que ocorra contaminação.

Uma vez expostos, tem-se início uma série de operações destinadas à separação dos produtos de reação. Inicialmente uma grande quantidade é retirada através da lavagem, química e mecânica, do material, removendo assim o CaO e o Ca(OH)₂. Entretanto, esta etapa não é capaz de retirar todo o cálcio presente, seja qual for a forma com que ele se apresente (livre, óxido e hidróxido), o que torna necessário uma nova operação, que permita a retirada deste cálcio e outros óxidos residuais não removidos.

Para tanto, utiliza-se de uma lixiviação ácida, que reage com o óxido, hidróxido e com o próprio cálcio, retirando também os óxidos de terra rara residuais. Para o SmCo, utiliza-se para este fim ácido acético diluído⁽⁴⁾, não havendo entretanto nenhuma referência à solução usada para a lixivia de ligas NdFeB. Esta etapa é a que apresenta os maiores problemas, principalmente devido à existência de uma fase eutética com 70% de neodímio, de fácil oxidação ou corrosão.

A lixivia ácida é a etapa mais sensível do processo de produção de ligas magnéticas diretamente por redução calciotérmica. Esta é a razão pela qual evita-se inclusive o patenteamento desta etapa, o que facilitaria a utilização da tecnologia pelos eventuais concorrentes após o vencimento da patente. Os conhecimentos adquiridos no trabalho desenvolvido no IPT para o sistema Sm-Co indicam a necessidade de se reduzir a atividade do oxigênio na solução de lixivia, o que pode ser obtido via complexantes, ou então diluindo-se a solução em um meio pobre em oxigênio, como o álcool etílico ou a acetona.

Além disso, deve-se utilizar um ácido o mais fraco possível, minimamente oxidante. O ácido bórico(H₃BO₃) é o ácido mais fraco existente. Entretanto, o ácido

acético(H_3CCOOH , segundo ácido mais fraco) é mais indicado para solução de lixívia pois possui uma capacidade de fornecer oxigênio inferior à do ácido bórico.

A seguir estão listadas as variáveis envolvidas no processo Redução-Difusão, consideradas importantes para as características do material produzido:

- Matérias Primas

- Granulometria
- Pureza
- Natureza
- Composição da carga
- Excesso de cálcio
- Compactação
- Atmosfera
- Cadiño
- Temperatura de Reação
- Tempo de Residência
- Desagregação do produto de reação
- Separação dos produtos de redução
 - Lavagem
 - Lixívia ácida

4. Objetivos

Deseja-se, através deste trabalho, estudar o efeito do excesso de cálcio em relação estequiometricamente necessário no processo de redução-difusão do óxido de neodímio e na incorporação de Nd à liga. Além disso, este trabalho permitirá o início dos estudos da Redução-Difusão para produção de liga NdFeB no Instituto, dando continuidade ao desenvolvimento deste processo para ligas magnéticas à base de terras raras e metais de transição.

5. Procedimento Experimental

Foram realizados quatro ensaios de redução em duplicata, perfazendo um total de oito ensaios. A composição química objetivada foi a Nd₁₅Fe₇₇B₈ (Nd 33 % e B 1,3%), prevendo-se um rendimento de redução do óxido de neodímio de 100% para o cálculo de carga. Variou-se o excesso de cálcio de 0 a 150% (1,0 a 2,5 vezes o estequimetricamente necessário).

A análise química dos constituintes da carga foi realizada via espectroscopia de absorção atômica para a maioria dos elementos, enquanto que as análises de oxigênio e nitrogênio foi feita por fusão sob gás inerte, e as de carbono e enxofre foram por combustão direta. Os demais constituintes não foram analisados, assumindo-se a análise química fornecida pelo fabricante.

O ferro foi utilizado na forma de pó de ferro atomizado, produzido pelo Laboratório de Metalurgia do Pó e Materiais Magnéticos, a partir de um aço extra-doce elaborado a vácuo e dessulfurado com "Mischmetal", preparado pelo Laboratório de Processamento Pirometalúrgico. Após ser classificado na faixa granulométrica desejada (44 a 88 µm) o pó foi tratado em forno de atmosfera de hidrogênio para remoção do óxido formado na atomização. A análise química do material utilizado na produção do pó foi está na tabela 1, juntamente com a análise dos intersticiais do pó, pressupondo-se que durante a fusão e atomização não ocorreu a contaminação do pó.

Tabela 1 - Análise química do aço extra-doce utilizado na atomização e do pó obtido, já tratado em forno de hidrogênio.

Elemento (%)	C	Mn	Si	P	S	Cu	Ti
ED	0,005	0,037	0,047	0,024	0,0008	0,022	<0,001
Pó Fc	0,008	--	--	--	0,003	--	--
Elemento (%)	Cr	Mo	Nb	Ni	Al	O(ppm)	N(ppm)
ED	0,0034	0,004	0,01	0,13	0,046	89	21
Pó Fe	--	--	--	--	--	821	11

O boro foi adicionado na forma de ferro-boro, com um teor de boro de 23%. Para se adequar à granulometria dos demais constituintes o ferro boro foi moído em um moinho de anel de carbeto de tungstênio. A granulometria utilizada foi inferior a 53 μm (-270#). A análise química deste material está na tabela 2.

Tabela 2 - . Composição química do ferro-boro utilizado

	Boro	Alumínio	Oxigênio	Nitrogênio
Teor	21,14%	5,07%	20222 ppm	103 ppm

Utilizou-se um óxido de neodímio com pureza mínima de 96%, fornecido pela Molycorp. Este material foi acondicionado em um cadinho de zirconita fabricado pela técnica de cera perdida e calcinado por 3 horas a 900°C em um forno poço(*Lindberg*) do Departamento de Engenharia Metalúrgica da EPUSP. A calcinação foi avaliada comparando-se: a massa inicial (333,82g) e final (327,74g) e por difração de raios-X. Foi observada uma variação de massa de 6,08g(1,8%), sendo que não foi notada nenhuma alteração no espectro de difração de raio-X.

O cálcio utilizado foi fornecido pela Pfizer, sendo o mesmo utilizado como redutor nas experiências para produção de liga SmCo, com tamanho entre 3 e 6 mm, e uma pureza próxima a 99,5%. As principais impurezas são o magnésio (4000 ppm), manganês e carbono(150ppm). Nitrogênio, alumínio, ferro e cobre possuem teores inferiores a 100 ppm.

A carga consistiu em uma mistura de pó de ferro, ferro-boro e óxido de neodímio misturados previamente em um misturador rotativo durante 3 horas. Após a obtenção da mistura, ela foi dividida em partes iguais, adicionando-se a quantidade de cálcio necessária para perfazer o excesso desejado, acrescentada de uma pequena parcela para compensar o teor de oxigênio dos demais constituintes. As cargas foram

então compactadas em uma prensa uniaxial com uma pressão de 100MPa, obtendo-se briquetes com 18,8 mm de diâmetro e altura compreendida entre 24,9 e 36 mm.

Os briquetes obtidos foram pesados e medidos, sendo então mantidos sob vácuo até o momento de serem utilizados, de maneira a se evitar a oxidação do cálcio. Momentos antes da experiência o briquete era acondicionado em um cadiño feito em aço extra doce ou inoxidável AISI 310, sendo o conjunto alocado em um dessecador, evacuado a uma pressão de 1000 Pa(7,6 torr) e pressurizado com argônio comum.

O forno utilizado foi do tipo tubular a resistência, permitindo temperaturas na câmara de até 1473 K(1200°C). Esta consiste em um tubo de mulita com um comprimento superior ao do forno, provendo assim duas regiões para acelerar o resfriamento da carga. Tampas nas extremidades garantiam uma pressão positiva da atmosfera utilizada, argônio purificado, com uma pressão parcial de oxigênio inferior a 10^{-33} Pa. A temperatura era controlada por um pirocontrolador utilizando um termopar tipo K, mantendo uma zona de temperatura homogênea de 70mm de comprimento com variação inferior a ± 5 K em relação à temperatura desejada.

O argônio foi purificado utilizando-se o sistema apresentado esquematicamente na figura 5. Inicialmente o gás é borbulhado em um recipiente contendo ácido sulfúrico concentrado, de maneira a tentar garantir um teor de umidade de 0,02 %.

Posteriormente, o gás passava por cilindros contendo sulfato de cálcio e sílica-gel tentando reduzir a umidade a aproximadamente 0,013%. O oxigênio livre era removido em um forno contendo cavacos de magnésio e titânio, aquecidos a 873K (600°C), atingindo assim a pressão parcial de oxigênio desejada.

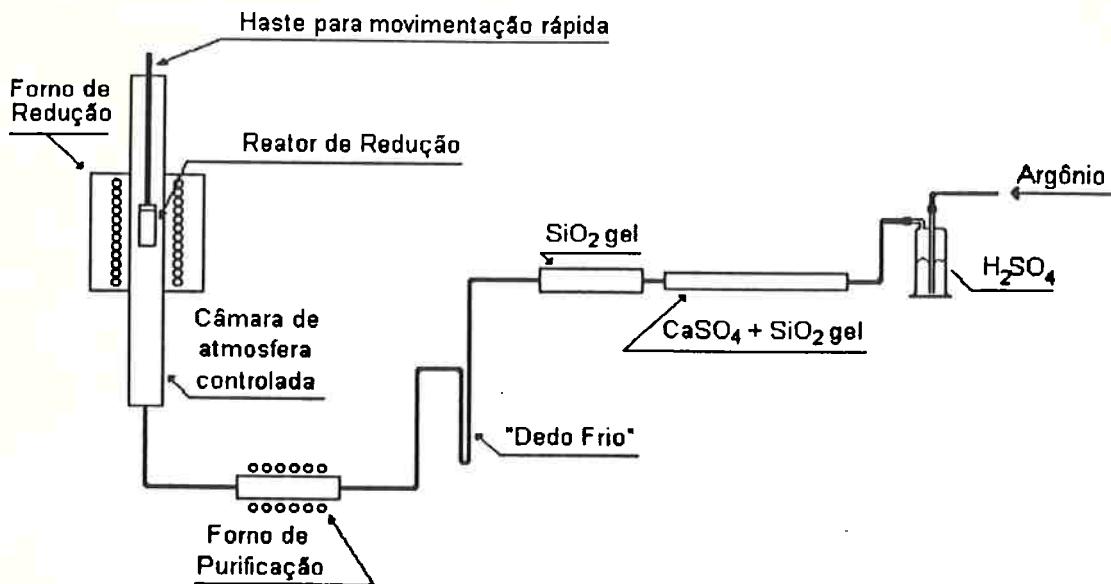


Figura 5 - Esquema do Aparato Experimental a ser usado neste trabalho

Para evitar o trincamento do tubo de mulita, o forno era carregado a uma temperatura de 573 K (300°C), sendo então aquecido a uma taxa de 50 K.min⁻¹ até 1373 K (1100°C), permanecendo nesta temperatura por 5 horas, tempo após o qual a carga foi colocada em uma região mais fria, sem registro da taxa de resfriamento (aproximadamente 10 K.min⁻¹).

O briquete era novamente pesado e medido, sendo então cortado nas duas extremidades para confecção de dois corpos e prova metalográficos. Os pedaços eram embutidos em baquelite e impregnados com resina de cura a frio para evitar a ruptura dos panos de polimento. Após serem impregnadas, os corpos de prova eram lixados em papéis abrasivos até grana 1000 e polidos em pano Dur com pasta de diamante de granulometria de 3 e 1 µm. A lubrificação, tanto no lixamento quanto no polimento era realizada com álcool etílico absoluto. As amostras foram analisadas por microscopia

ótica com efeito Kerr de forma a permitir a visualização das paredes de domínio da fase ϕ .

De maneira a permitir uma melhor avaliação das fases presentes, utilizou-se difração de raios-X do pó obtido a partir da moagem em almofariz da secção transversal extraída do meio do briquete. Utilizou-se um difratômetro Zeiss-Jena URD6, equipado com um tubo de radiação Co K α , varrendo-se de 20 a 80°, a uma velocidade de 0,05°/s. O controle e a aquisição de dados, bem como o tratamento matemático para redução da variação da radiação de fundo foram feitos com programas desenvolvidos pelo IFUSP. Outro recurso utilizado foi observação dos corpos de prova metalográficos em um microscópio eletrônico de varredura Cambridge Estereoscan 2200 acoplado a um AED¹ LINX, de maneira a permitir a identificação por análise por energia dispersiva das fases observadas por metalografia ótica. Para a análise quantitativa via AED, utilizou-se um padrão de cobalto para calibrar o comprimento de onda da análise.

¹AED- Análise de energia dispersiva (EDS)

6. Resultados Experimentais e Discussão

6.1. Introdução

Nas tabelas 3 e 4 a seguir, estão apresentadas as massas e dimensões iniciais e finais. Nota-se uma redução das massas, alturas e diâmetros, em relação às características iniciais dos briquetes, sendo o mais interessante, a formação de um tronco de cone, parecido com uma chaminé, em todos os briquetes, como pode ser visto na figura 7.

Tabela 3 - Massas iniciais e finais dos briquetes e tipo do reator utilizados

Ensaios	Excesso de Ca(%)	Cadinho	massa i (g)	massa f (g)
TF 1	50	Inox	26,20	26,12
TF 2	100	Inox	27,61	27,41
TF 3	150	Inox	29,08	28,53
TF 4	0	ED	24,80	24,78
TF 5	150	ED	28,97	28,12
TF 6	0	Inox	24,98	24,80
TF 7	100	ED	27,66	27,09
TF 8	50	ED	26,40	26,18

Tabela 4 - Alturas e Diâmetros iniciais e finais dos briquetes utilizados

Ensaios	altura inicial (mm)	altura final (mm)	diâmetro inicial (mm)	diâmetro cabeça final (mm)	diâmetro pé final (mm)	Conicidade (%)
TF 1	29,1	28,6	18,8	17,9	18,7	4,28
TF 2	32,4	31,4	18,8	18,1	18,9	4,23
TF 3	34,0	35,3	18,8	17,8	18,8	5,32
TF 4	24,9	24,8	18,8	18,5	18,9	2,12
TF 5	36,0	35,5	18,8	18,0	19,6	8,16
TF 6	25,0	24,8	18,8	18,5	18,7	1,07
TF 7	32,3	31,1	18,8	17,3	19,2	9,09
TF 8	28,9	28,2	18,8	17,0	19,0 ²	3,26

² Diâmetro máximo, ocorrido a 7,0 mm do pé do briquete

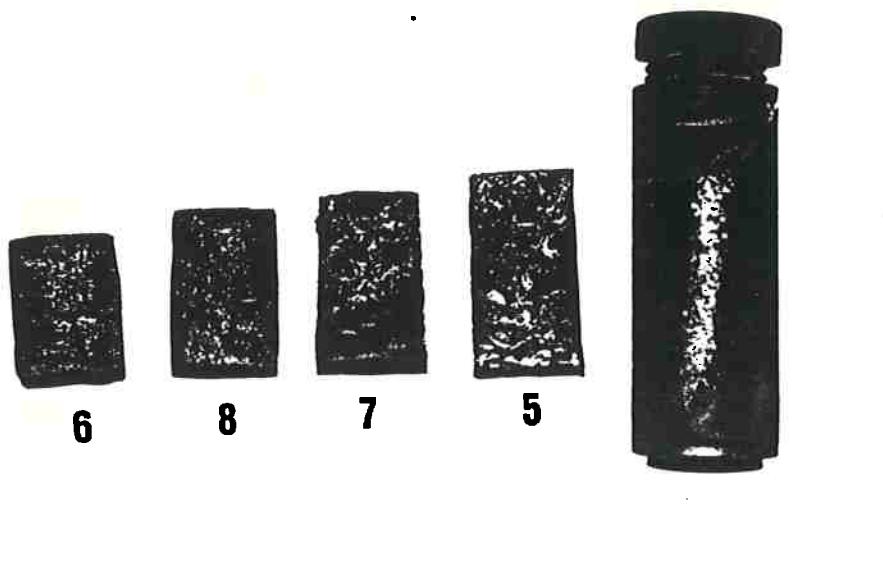


Figura 6 - Aspecto dos briquetes obtidos nos ensaios 6, 8, 7 e 5; bem como do cadinho de aço extra-doce utilizado.

A perda de massa observada deve ser creditada à evaporação do cálcio antes do seu consumo pela reação de redução, devida principalmente à sua pressão de vapor a 1373K, cerca de 3500 Pa(26,7 torr)⁽⁵⁾. Já a redução das dimensões deve ser creditada principalmente à sinterização das partículas, e em menor escala à perda de cálcio já citada.

Quanto à formação do tronco de cone ,a hipótese mais provável para este fato é o aparecimento de uma grande quantidade de fases líquidas à temperatura utilizada. Corrobora com esta afirmação o fato de que a conicidade aumentou juntamente com o excesso de cálcio, que está líquido à esta temperatura, e possui um importante papel estrutural no briquete, semelhante à pedra britada no concreto. Além disso, a fase neodímio metálico está completamente fundida, mantendo uma parcela de ferro e de boro em solução, coexistindo com as fases ϕ e η . A conjunção da perda do elemento estrutural com a presença de fases líquidas levou a um fluxo de material semi-sólido em direção à parte inferior do briquete.

6.2. Ensaios com cálcio estequiométrico

No quarto ensaio, observou-se uma fase polarizável incrustada numa matriz, conforme pode ser observado na figura 7. Procurou-se identificar estas fases por AED quantitativa e o resultado está apresentado na tabela 5. Ela indica a presença maciça de ferro em ambas as fases, sendo que na segunda fase observou-se uma grande quantidade de cloro, de origem inexplicada, muito embora ele já tenha sido detectado anteriormente em amostras de imãs de Nd-Fe-B produzidos por fusão, geralmente associados a boretos.

Por outro lado, na imagem de elétrons retroespalhados, a segunda fase apresentou-se mais escura do que a matriz que a circunda, indicando a presença de elementos mais leves. Como a análise via AED apontou uma maior quantidade de neodímio na segunda fase, pode-se supor que ela seja um boreto de ferro, provavelmente Fe_2B , que estaria de acordo com o corte isotérmico do sistema Nd-Fe-B da figura 2.

Tabela 5 - Composição química do precipitado e da matriz obtidas por AED (%)

	Nd	Fe	Ca	Al	Cl
Matriz	0,62	98,53	0,851	--	--
2ª fase	2,75	84,65	1,06	1,13	10,41

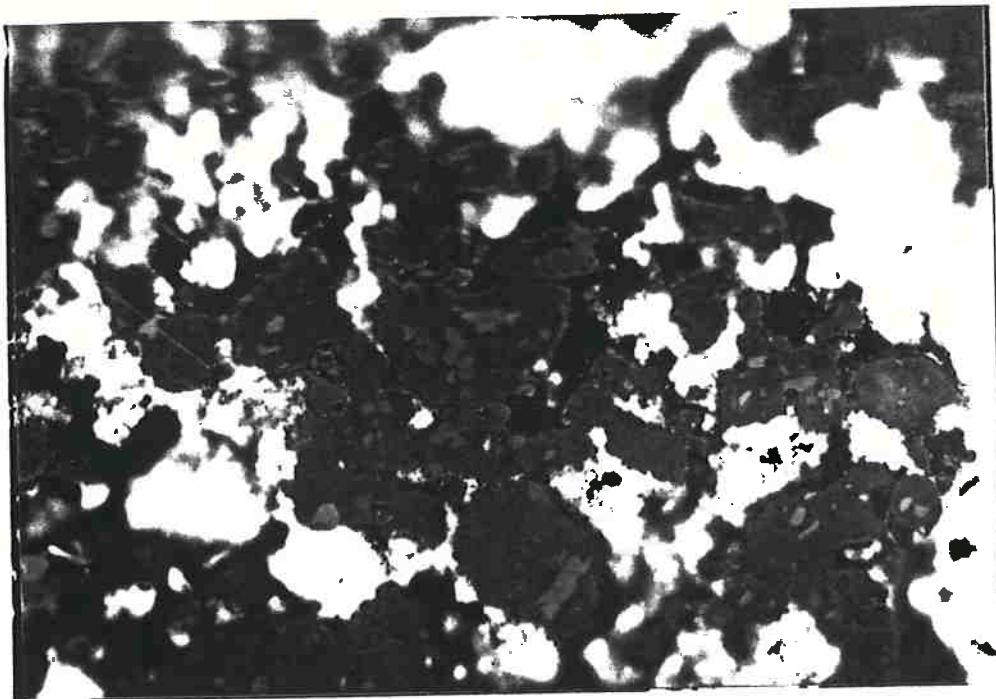


Figura 7 - Microestrutura observada no ensaio TF4, sob luz polarizada. Observa-se uma matriz altamente desgastada pelo polimento, possuindo precipitados mais claros, facilmente polarizados, não desgastados. (200X)

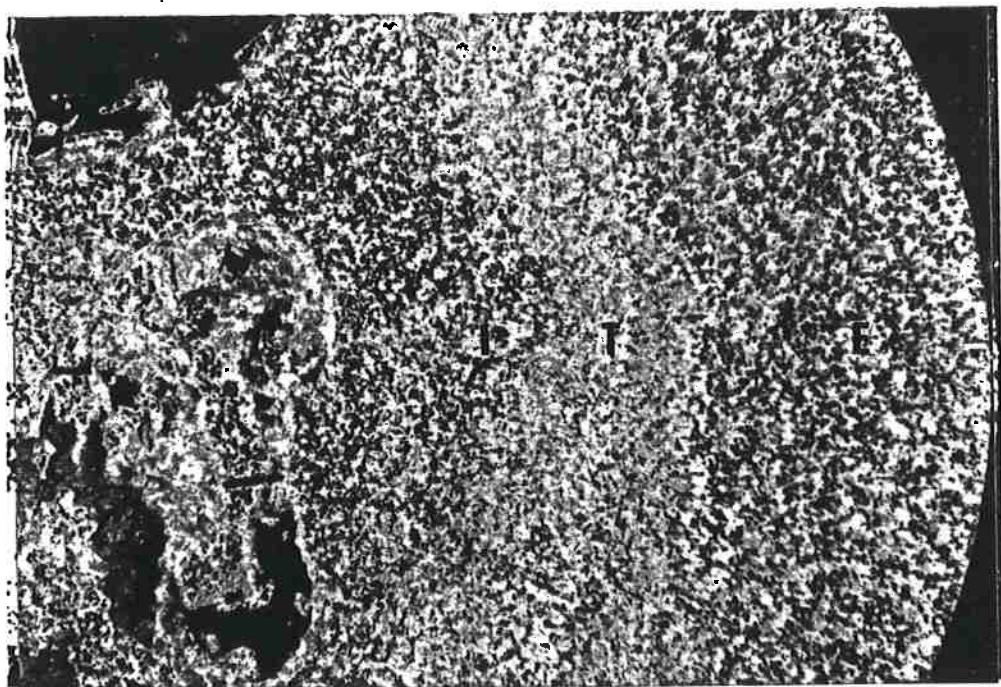


Figura 8 - Aspecto macroscópico da cabeça do briquete obtido no sexto ensaio, apresentando três zonas distintas (Interna, intermediária e Externa).

O outro ensaio foi prejudicado por uma baixa homogeneidade de mistura, que resultou em três zonas macroscópicas conforme pode-se observar na figura 8. Estas zonas mostradas em maior detalhe nas figuras 9, 10 e 11 apresentam uma notável variação microestrutural. Na figura 9, a região mostrada corresponde à externa da figura 8, sendo predominantemente monofásica, apresentando ainda alguns precipitados mais claros, semelhantes aos observados no quarto ensaio, ou seja, provavelmente um boreto. Esta fase é predominantemente ferro, suposição inicialmente baseada no alto desgaste observado durante o polimento, compatível com a baixa dureza do ferro- α , e confirmada por análise via AED.

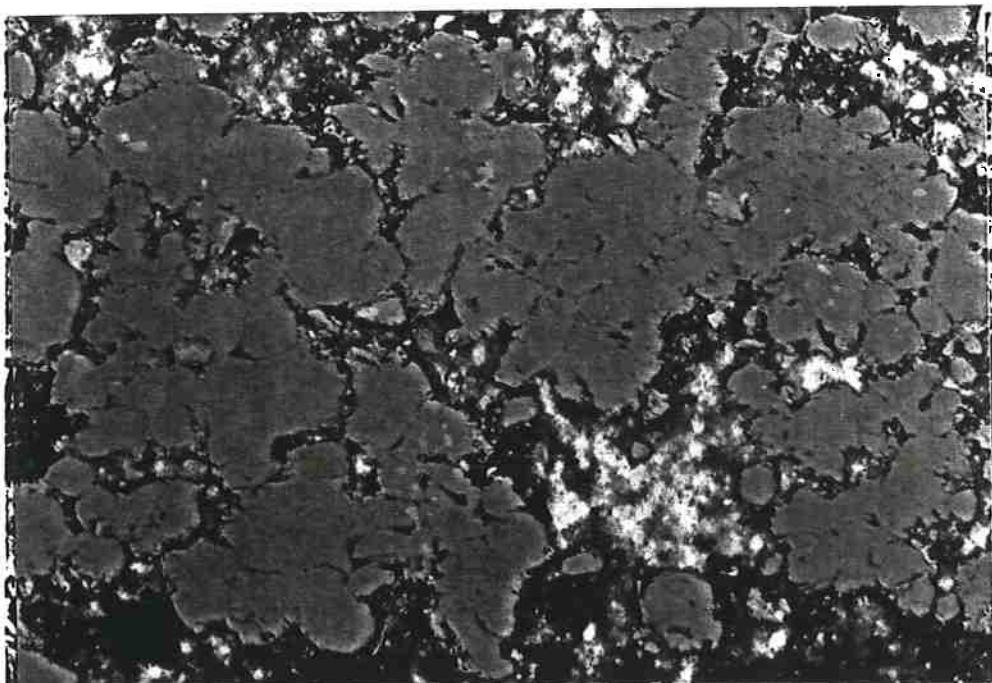


Figura 9 - Microestrutura da fase externa observada na figura 8. Nota-se precipitados claros no interior das partículas.(200X).

A região intermediária da figura 8, mostrada na figura 9, já apresenta as fases do ternário Nd-Fe-B, apesar da predominância de ferro na microestrutura. O intermetálico predominante é a fase η , observando-se uma quantidade relativamente pequena da fase ϕ . Um fato interessante é a intensa erosão da superfície das partículas, aparentemente causada pelo cálculo fundido ou outro metal líquido. A região não-

metálica observada apresenta grande quantidade de cálcio, neodímio e ferro. Os dois primeiros devem estar na forma óxida, indicando que a reação de redução iniciou-se, mas não foi completada por motivos desconhecidos. O terceiro deve ser o principal componente da matriz sobre a qual estão os óxidos, aparecendo no espectro devido à excitação profunda causada pelo feixe de elétrons para análise. Uma parte do neodímio observado também deve ser proveniente do mesmo efeito.

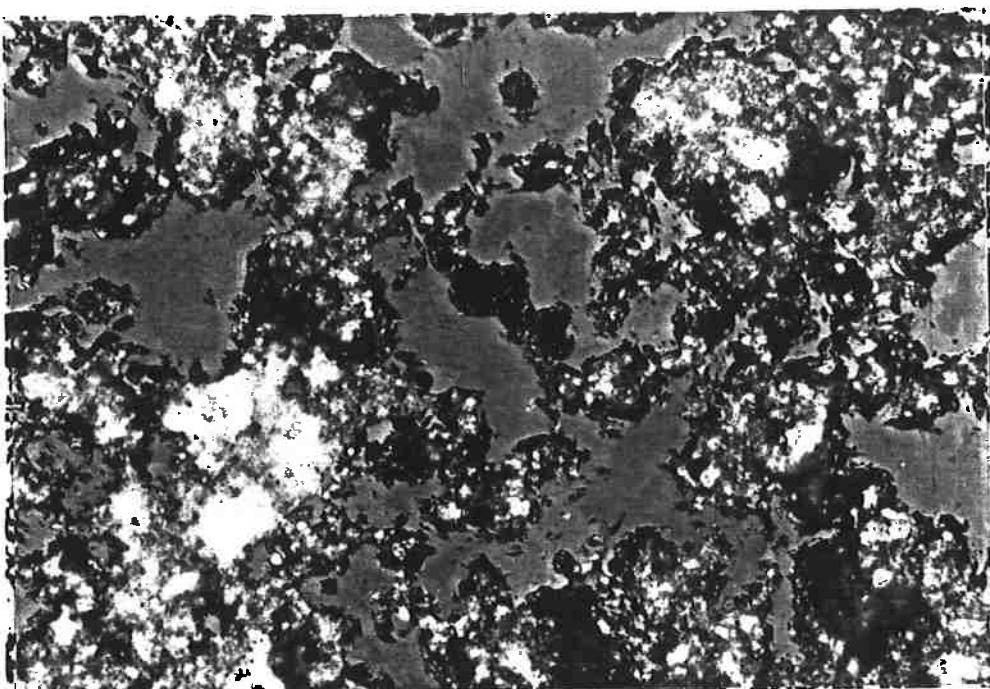


Figura 10 - Microestrutura da região intermediária mostrada na figura 8. Apesar de não estar muito claro, pode-se observar que o centro da figura, mais escuro e apresentando riscos de polimento é o ferro- α , sendo circundado por uma camada composta predominantemente pela fase η (claro) e em menor escala pela fase ϕ (zebras claro/escuro).(200X)

A zona restante, a mais interna, próxima aos poros recobertos com baquelite na figura 8, mostrada com maior aumento na figura 11, possui uma microestrutura contendo predominantemente as fases ϕ e η , e em menor quantidade, Nd- α . Esta microestrutura pode ser considerada ideal, principalmente pela grande quantidade da fase ϕ , importante do ponto de vista magnético.

Pode-se explicar a variação observada da microestrutura considerando-se apenas o papel do redutor. A região interna, exemplificada na figura 11 estava próxima

às partículas de cálcio, que após a reação resultaram nos poros recobertos com baquelite da figura 8. Nesta região, o aporte de redutor foi suficiente para total redução do óxido de neodímio presente, resultando em uma microestrutura "ideal", ao contrário do que foi observado nas restantes. Na parte mais externa, não foi observado praticamente nenhum indício de redução por metalografia ótica, enquanto que através da imagem de elétrons retroespelhados em MEV pôde-se constatar a presença de uma fina camada um pouco mais clara do que a matriz, indicando a presença de neodímio, provavelmente resultante da redução do óxido com o cálcio vaporizado.

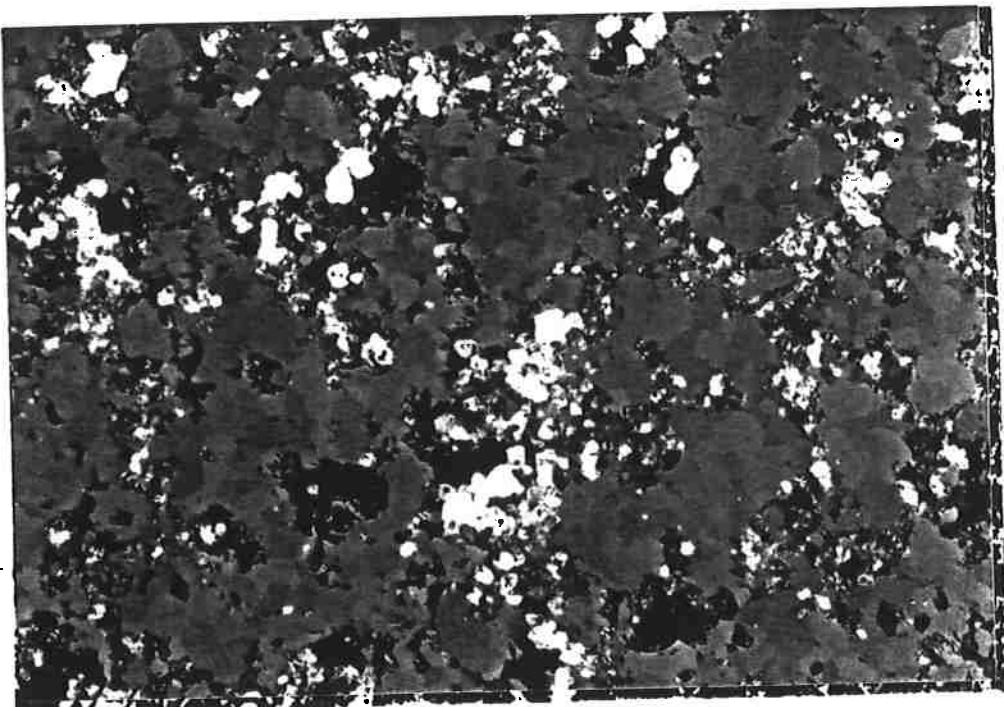


Figura 11 - Microestrutura da região interna observada na figura 9. Notar a grande quantidade das fases ϕ e η , bem como a presença de Nd metálico(pequenos precipitados de cor verde no contorno dos grãos das outras fases).(200X)

Na região intermediária, houve um pequeno aporte de cálcio líquido, insuficiente para completar a reação de redução, resultando assim na microestrutura de uma reação incompleta. Outro indicativo disto é a rugosidade observada, que pode ser atribuída à erosão pelo líquido bifásico formado durante a redução, cuja quantidade foi

insuficiente para que ocorresse total difusão do neodímio dentro da matriz. Este fato é importante para exemplificar a importância do grau de homogeneidade da mistura a se reagir.

Os espectros de difração de raios-X são úteis para permitir uma avaliação qualitativa geral, uma vez que as observações metalográficas localizam-se em pequenas áreas, sendo utilizadas para detectar heterogeneidade microestrutural, invisíveis nos espectros.

Os espectros de ambos, apresentados nas figuras 12 e 13, indicam a presença das mesmas fases, Fe, Nd₂O₃, CaO, ϕ e η . Como pode ser observado, em ambos a fase predominante é a ferro- α (CCC), seguida pelo óxido de neodímio em intensidade, e pelo CaO, η e ϕ em ordem decrescente. A única diferença entre ambos é uma aparente maior homogeneidade aparente do espectro do sexto ensaio.

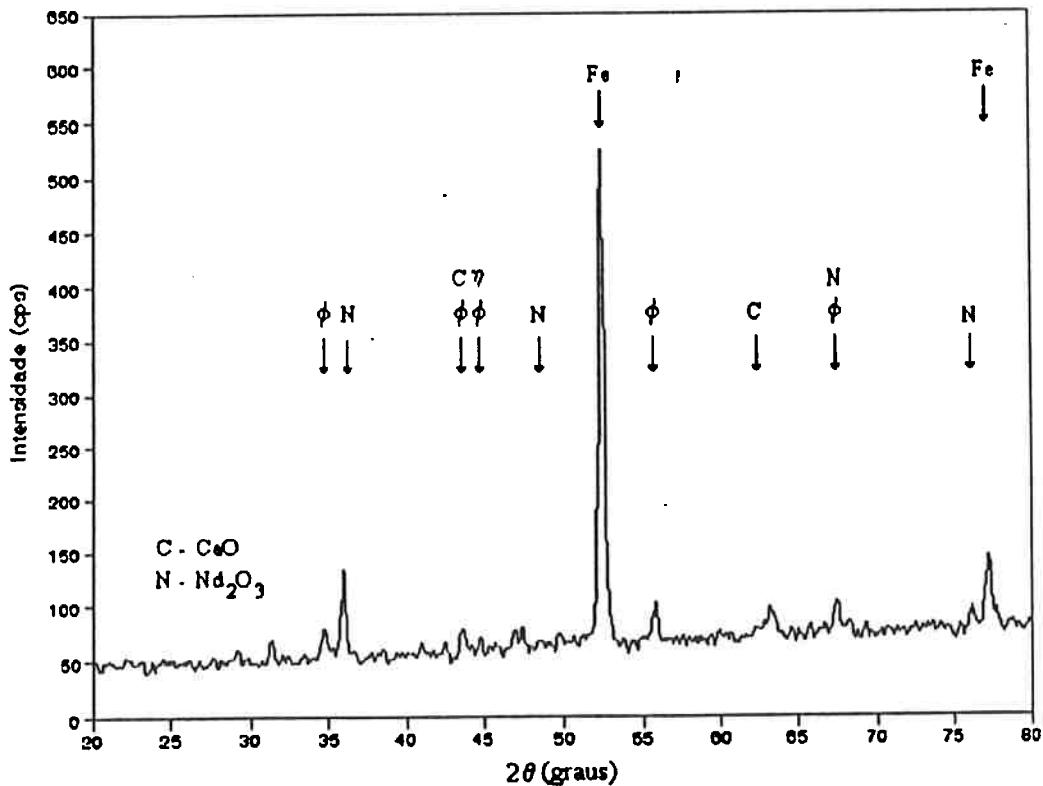


Figura 12 - Espectro de difração de raios-X do ensaio TF4.

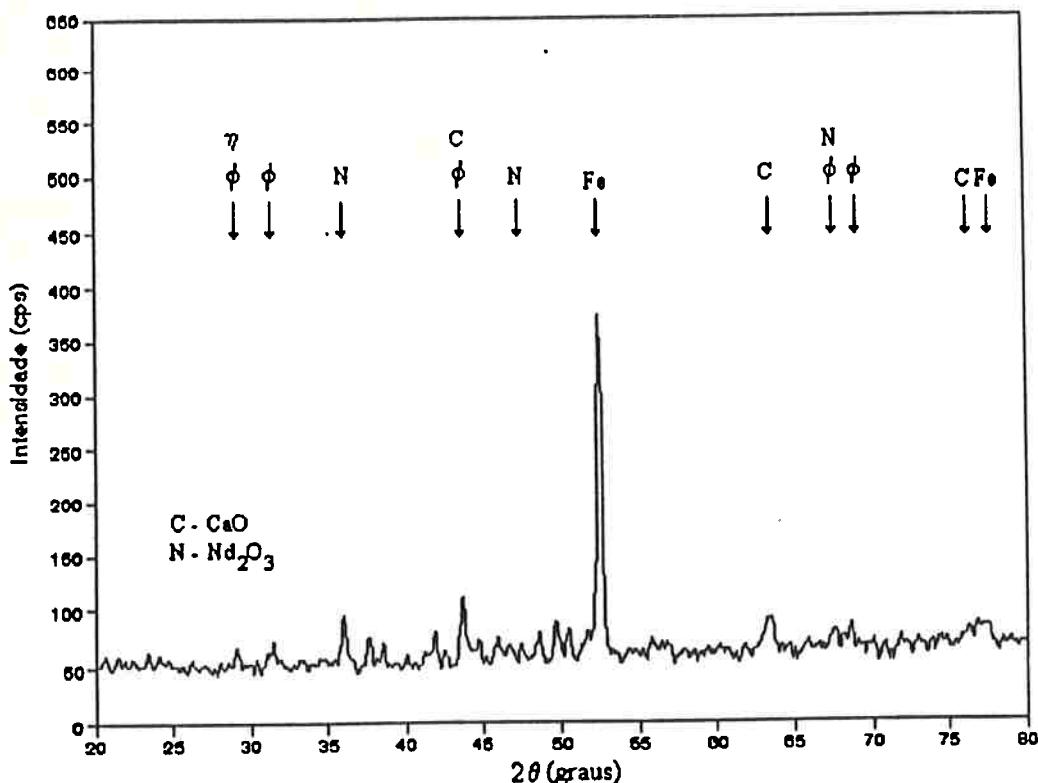


Figura 13 - Espectro de difração de raios-X do ensaio TF6.

6.3. Ensaios com 50% de excesso de cálcio

A microestrutura destes ensaios apresenta uma grande quantidade das fases ϕ e η , além de uma pequena quantidade de ferro e neodímio, em especial no oitavo ensaio. O ferro observado está sempre associado à heterogeneidades, semelhantes à observada nos ensaios com cálcio estequiométrico, mostrada na figura 14. Neste caso, devido à quantidade maior de cálcio presente, a razão da heterogeneidade não é necessariamente a ausência de redutor, mas talvez o tempo necessário para que este atingisse a referida região, resultando numa difusão incompleta do neodímio no ferro- α .

Esta suposição é apoiada na menor quantidade de ferro- α na microestrutura, observada justamente nas maiores partículas da figura 14. Entretanto, a microestrutura destes ensaios, em especial no primeiro, apresentou-se, de uma maneira geral, adequada, com grande quantidade de ϕ , e em menor escala de η e Nd- α .

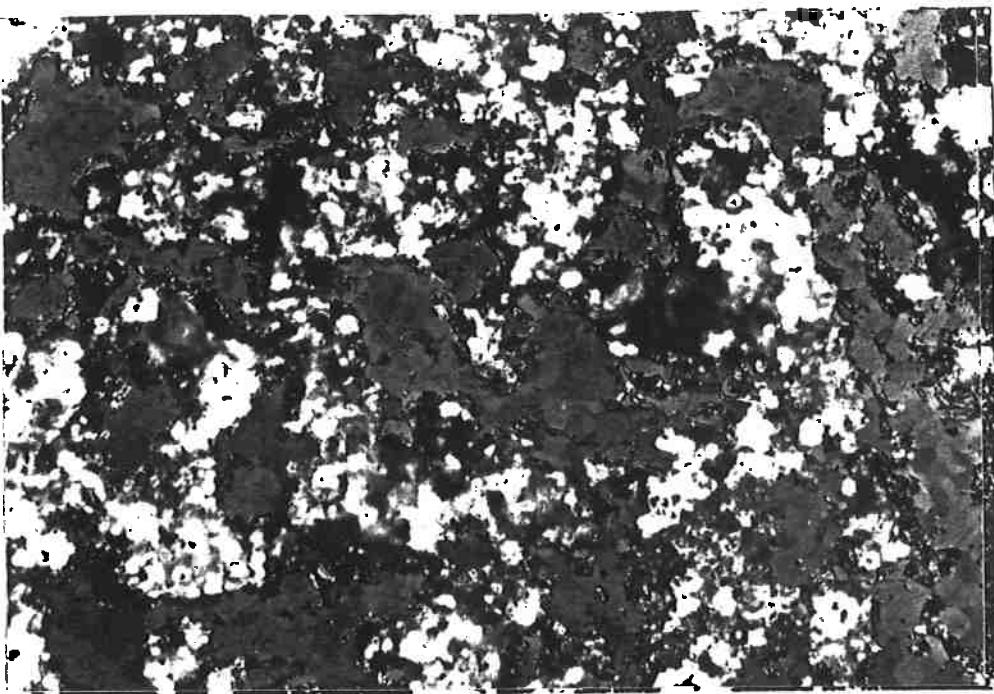


Figura 14 - Microestrutura de região heterogênea do ensaio TF8. Observar a presença das fases ϕ , η e Nd, e em especial de ferro- α no centro de algumas partículas.(200X)

A suposição feita anteriormente é confirmada pelo espectro de difração de raios-X do oitavo ensaio, mostrado na figura 15, que não apresenta picos de Nd_2O_3 ou de Nd- α , o que indica uma quantidade pequena, ou a ausência, de ambos, insuficiente para gerar um pico no espectro com intensidade superior à radiação de fundo. Também observou-se uma quantidade muito pequena de ferro- α , em acordo com as observações microestruturais.

O espectro do ensaio TF1, mostrado na figura 16, é muito semelhante ao do ensaio TF8, excetuando-se os picos de ferrita observados, apresentando uma predominância absoluta da fase ϕ , além da presença de CaO e Ca(OH)₂ e de uma pequena quantidade de η . Aparentemente, a quantidade desta fase não é suficiente para gerar elevados picos de radiação difratada. O hidróxido de cálcio observado é resultante da hidratação da cal, processo que, conforme mencionado oportunamente, é um dos mecanismos utilizados para separação dos produtos de reação.

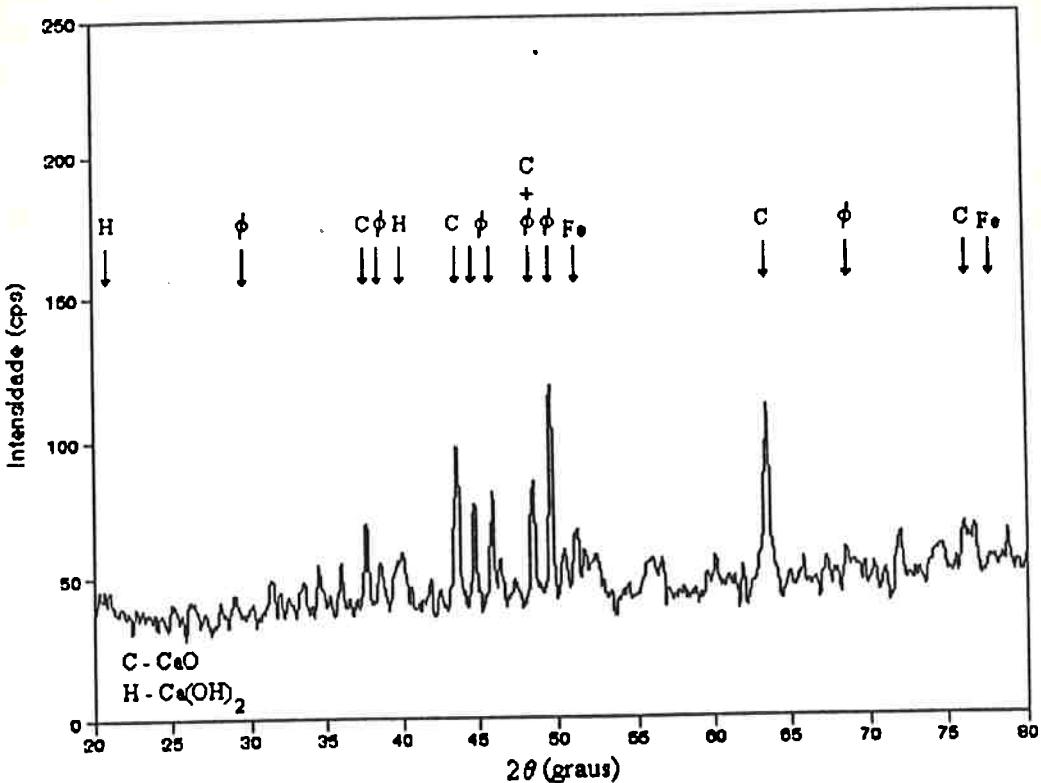


Figura 15 - Espectro de difração de raios-X do ensaio TF8.

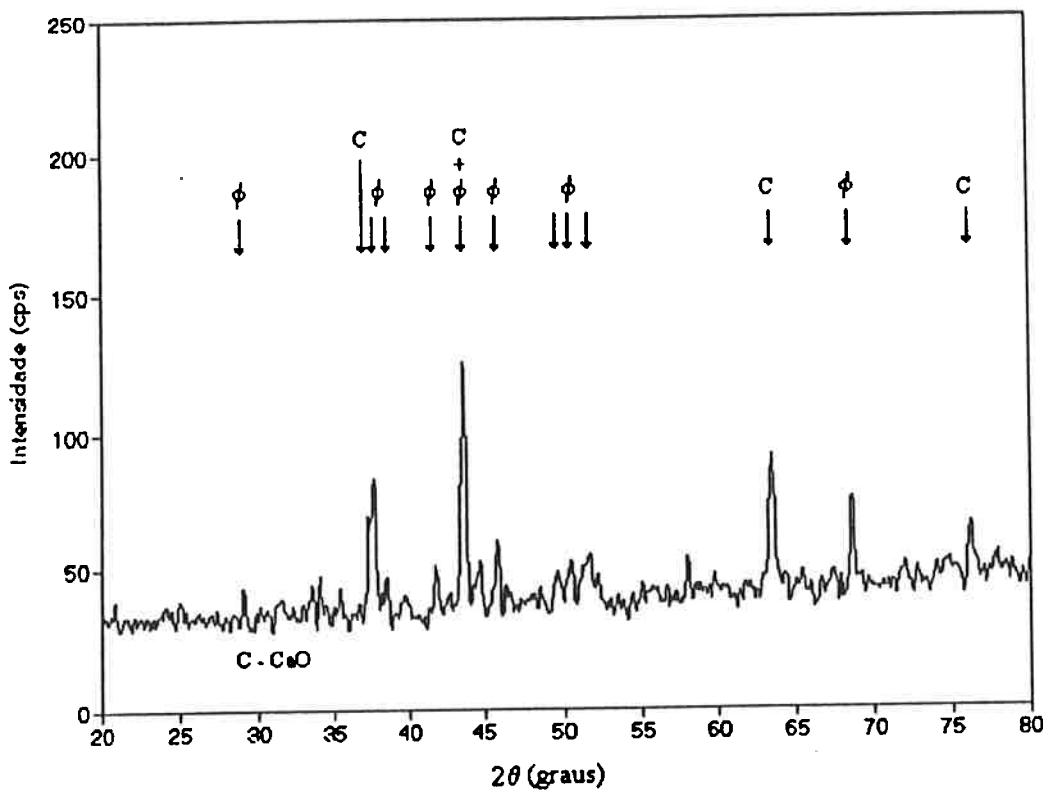


Figura 16 - Espectro de difração de raios-X do ensaio TF1.

6.4. Ensaios com 100 % de excesso de cálcio

Nestes ensaios, observou-se uma microestrutura considerada ideal, mantendo-se grandes quantidades das fases η e ϕ observadas nos ensaios com 50% de excesso de redutor, sendo notado apenas um aumento da quantidade de Nd, conforme pode ser visto na figura 17. Nesta figura, há um grande grão de neodímio, entremeado por uma fase clara. Devido à impregnação da amostra com resina, foi impossível a análise via AED, pois a resina interfere no feixe de elétrons.

Pode-se supor, entretanto, que esta fase clara seja composta por cálcio, uma vez que havendo um domo de imiscibilidade no diagrama Nd-Ca, supõe-se que, conforme já mencionado, após o consumo do líquido rico em neodímio durante a reação de difusão, restaria um segundo líquido, rico em cálcio, com certa quantidade de neodímio em solução. No resfriamento, este líquido rico em redutor decomporia-se em neodímio e cálcio em uma reação eutética a 1004K (831°C). Desta maneira, ocorre uma redução no rendimento de incorporação do neodímio à liga, devido ao aprisionamento deste no líquido rico em cálcio.

A presença de um núcleo de ferro- α em uma das partículas, muito embora em baixa quantidade, pode indicar um tempo ou uma temperatura de difusão insuficientes, impedindo a obtenção de uma microestrutura isenta de ferro- α . Por outro lado, as hipóteses colocadas anteriormente para explicar este acontecimento perdem força, pois supõe-se que haja nestas condições quantidade de neodímio suficiente para formação dos intermetálicos ϕ e η , presumindo-se a presença de cálcio em toda a carga, devido à grande quantidade utilizada neste ensaio.

O elevado rendimento de redução de neodímio nestes ensaios pode ser comprovado observando-se a figura 18. Nesta figura pode-se notar a presença de uma grande quantidade de neodímio intergranular, resultante da solidificação do líquido que ocorre nas condições do experimento, e não ao neodímio formado na solidificação do líquido rico em redutor. A ocorrência da quantidade observada de neodímio interno às

partículas deve-se a um rendimento de redução tal que compense a perda de neodímero no líquido contendo cálcio.

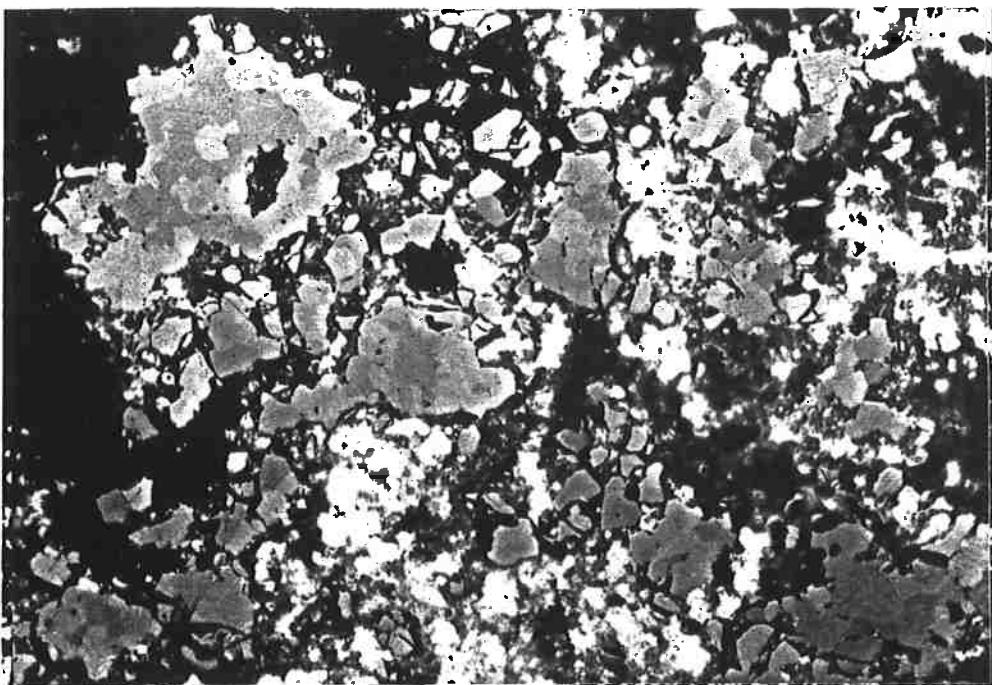


Figura 17 - Microestrutura do ensaio TF7. Notar quantidade de neodímero fora dos grãos (regiões verdes), em especial partícula de neodímero que possui uma segunda fase mais clara. Observar também partícula com núcleo de ferro- α . (200X)

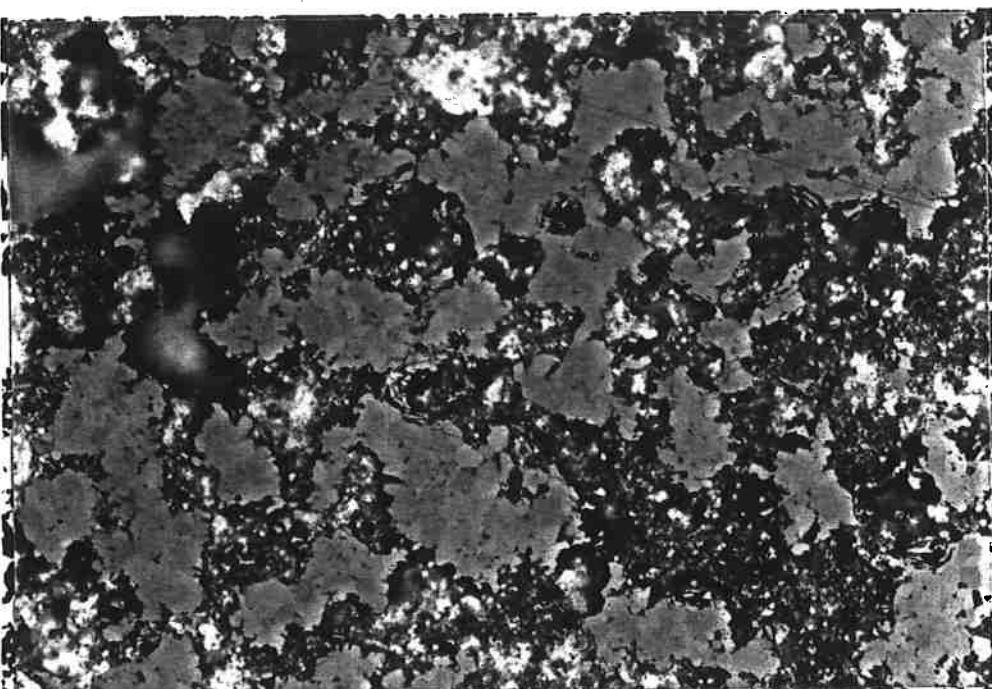


Figura 18 - Microestrutura do ensaio TF2. Observar tanto a presença de neodímero intergranular (pontos verdes) e de neodímero externo às partículas (manchas verdes). Notar a presença das fases ϕ e η , bem como a ausência de ferro- α . (200X)

Observou-se um aumento na intensidade dos picos de difração do CaO e do Ca(OH)₂ nos espectros dos ensaios TF2 e TF7, mostrados nas figuras 19 e 20. Este aumento deve-se à quantidade de cálcio utilizada nestes experimentos, que se não era um produto de reação, oxidou-se durante a amostragem para difração ou durante a sua estocagem. Não foi notado nenhum pico de difração de η , óxido de neodímio, neodímio ou ferro- α , o que pode ser atribuído à baixa fração volumétrica, ou então à baixa intensidade de difração de uma fase, em especial daquelas observadas por metalogrfia ótica. A única fase presente em grande quantidade no espectro é a fase ϕ , a exemplo do que ocorreu em ensaios anteriores.

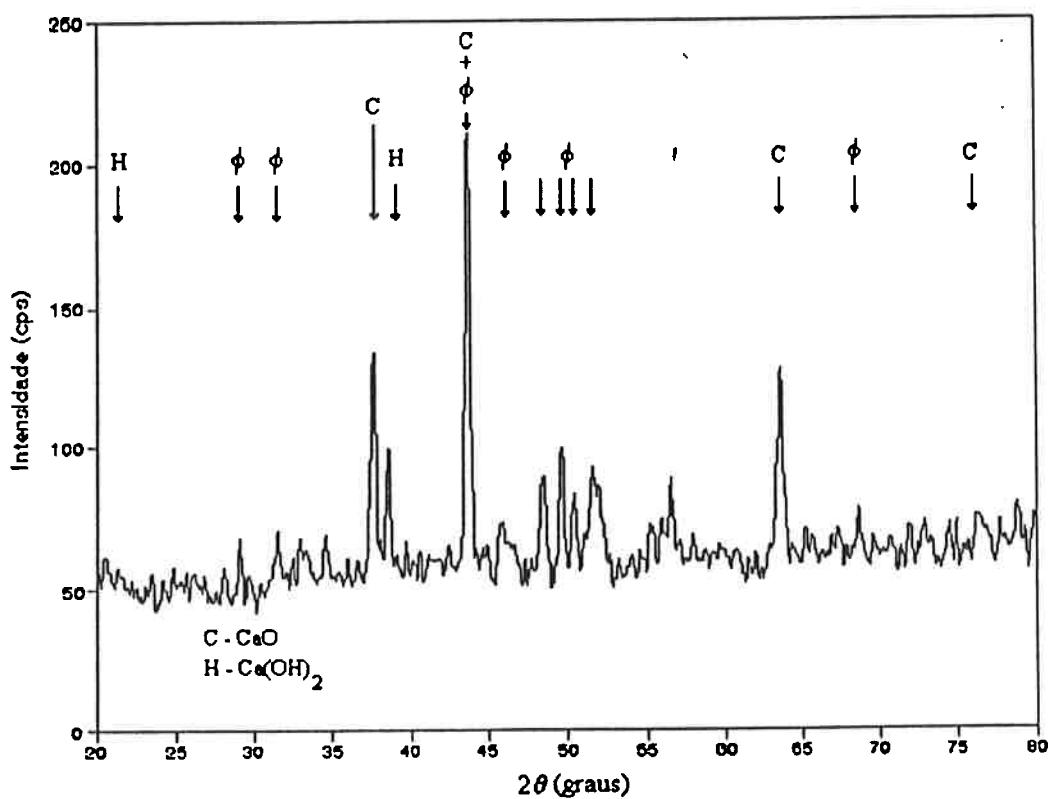


Figura 19 - Espectro de difração de raios-X do ensaio TF2.

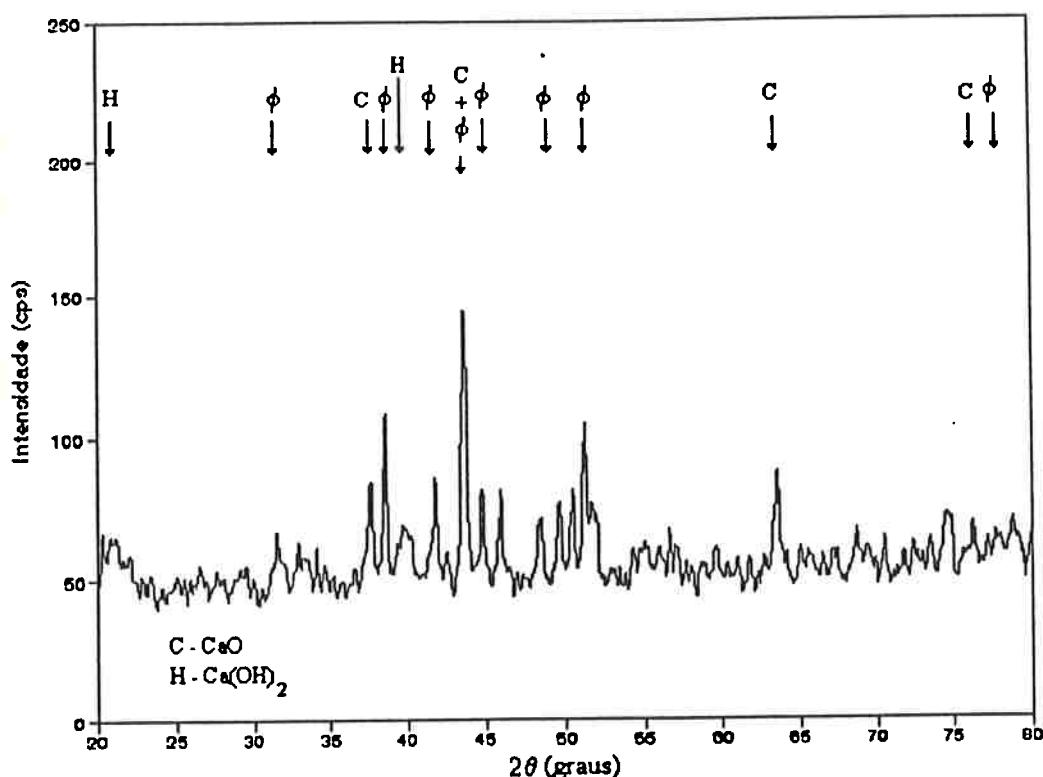


Figura 20 - Espectro de difração de raios-X do ensaio TF7.

6.5. Ensaios com 150% de excesso de cálcio

Nestes ensaios obteve-se uma microestrutura semelhante à obtida para um excesso de redutor de 100%. Observou-se a presença de ferro- α localizadamente na microestrutura, indicando que realmente o tempo e/ou temperatura foram insuficientes para a homogeneização da carga por difusão. Nota-se também uma pequena elevação da quantidade de neodímio intergranular, conforme pode ser confirmado pela figura 21, que não é proporcional ao aumento da quantidade de redutor.

É interessante comentar a redução do tamanho de grão dos intermetálicos ϕ e η associado à presença de neodímio intergranular, fenômeno semelhante ao ocorrido nos experimentos com 100% de excesso de redutor, sendo provavelmente decorrente da solidificação do líquido contendo Nd, Fe e B em equilíbrio com partículas sólidas de ϕ e de η .

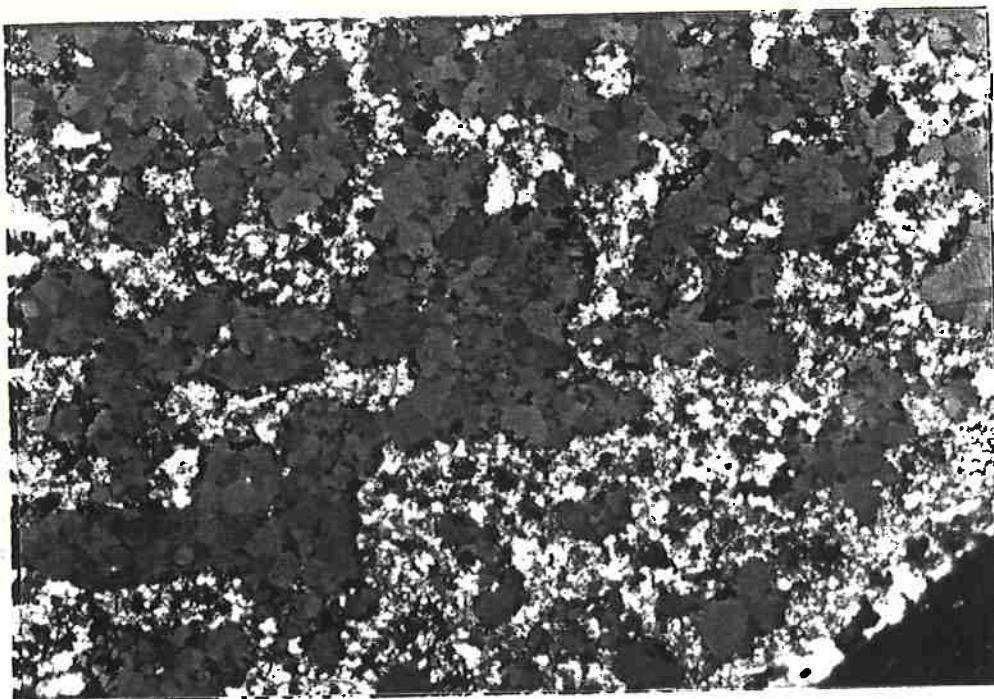


Figura 21 - Microestrutura do ensaio TF3. Notar a grande quantidade de neodímio intergranular na partícula central, quando comparada com a observada nas demais partículas. (200X)

De maneira a maximizar as propriedades magnéticas, deseja-se obter um tamanho de grão tal que permita a obtenção de partículas monocrystalinas durante a moagem. Assim, não é desejável a redução do tamanho de grão do produto final, em especial da fase ϕ . A presença de neodímio intergranular, associado à redução do tamanho de grão torna-se contraprodutivo, não só devido às características citadas acima, mas também à perda de Nd- α por oxidação e corrosão durante a etapa de separação dos produtos de reação.

Na figura 22, pode-se observar com maior detalhe a quantidade de neodímio livre, com uma fase clara no interior das partículas. Não foi possível precisar quais fases seriam, admitindo-se que a fase lamelar não seja a mesma com hábito cristalográfico definido, formando um "T" deitado, circundado por neodímio entremeado por uma fase lamelar. De qualquer maneira, como já foi citado, não é desejável a ocorrência de Nd- α .

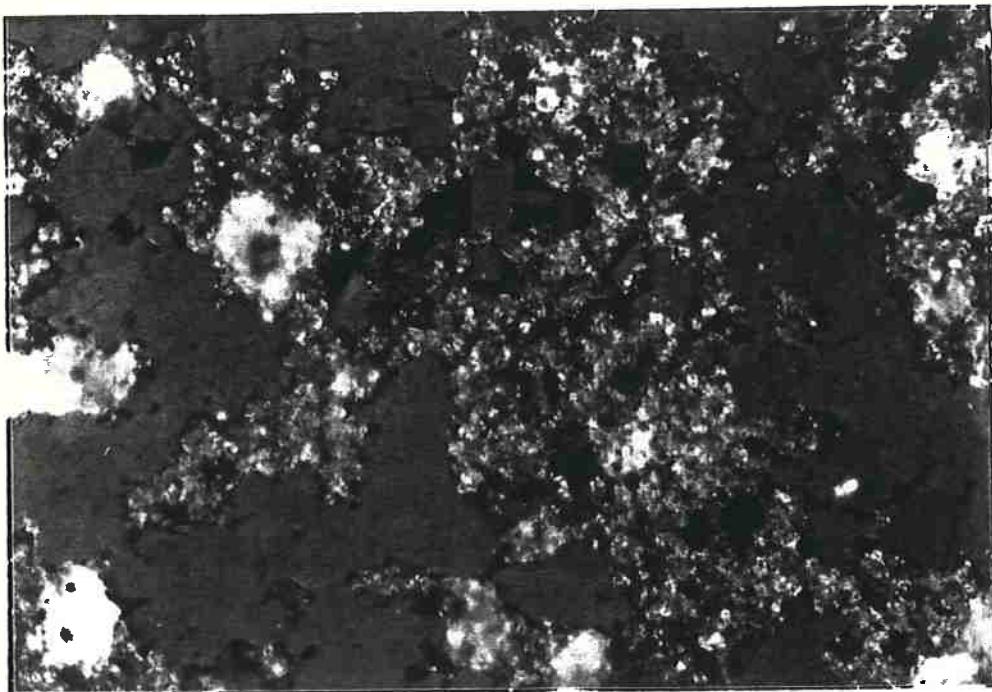


Figura 22 - Detalhe da microestrutura obtida no ensaio TF5. Notar a grande quantidade de neodímio livre e em contorno de grão. (320X)

De acordo com as figuras 23 e 24, observou-se um aumento na intensidade relativa da cal e do hidróxido de cálcio, sendo a maior intensidade quando comparado com os outros ensaios, devendo-se ao maior aporte de cálcio nesta condição. Nota-se a presença maciça da fase ϕ , a exemplo do que ocorreu nas condições anteriores, não sendo registrado nenhum pico relativo ao neodímio nem à fase η . Entretanto, notou-se no ensaio TF5 (figura 23), a presença de picos de ferro- α , ao contrário do ocorrido no ensaio TF3. A ocorrência desta, notada também em observações por metalografia ótica, deve ser atribuída à heterogeneidades localizadas, já que comparando-se as intensidades dos picos relativos à ferro- α deste espectro e daqueles obtidos na condição estequiométrica, pode-se estimar que a fração volumétrica observada neste ensaio é inferior à dos ensaios TF4 e TF6, sendo superior à dos demais ensaios.

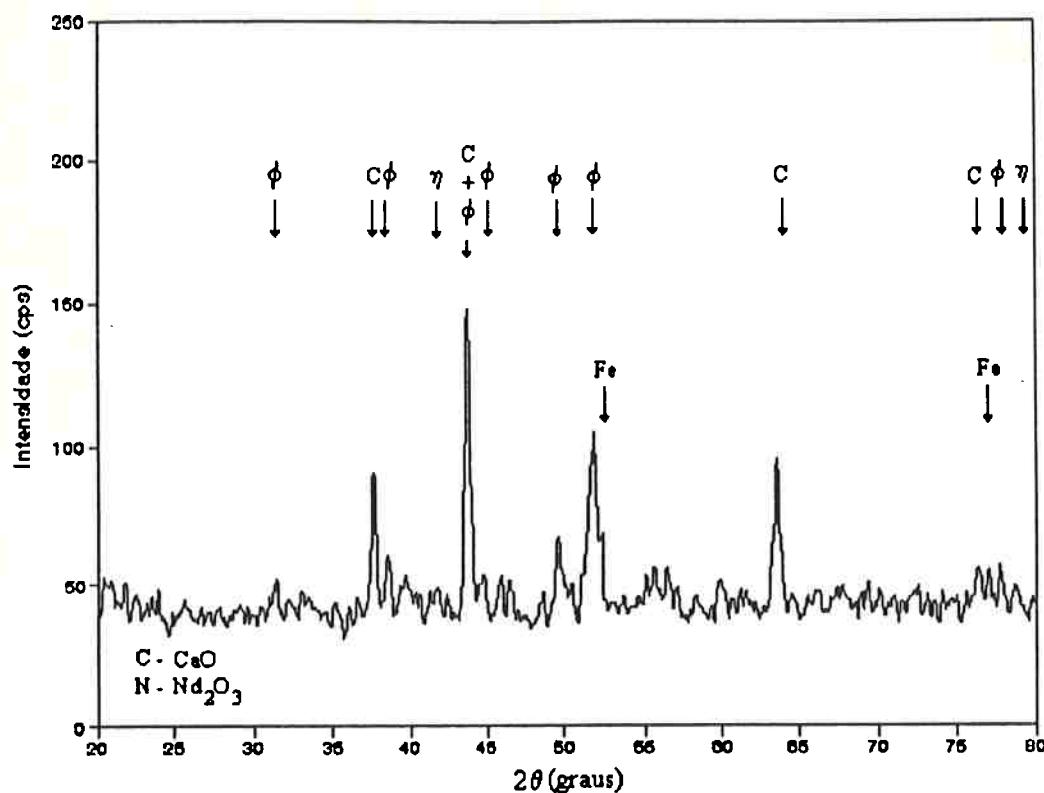


Figura 23 - Espectro de difração de raios-X do ensaio TF5. Notar a ocorrência de picos relativos à ferro- α .

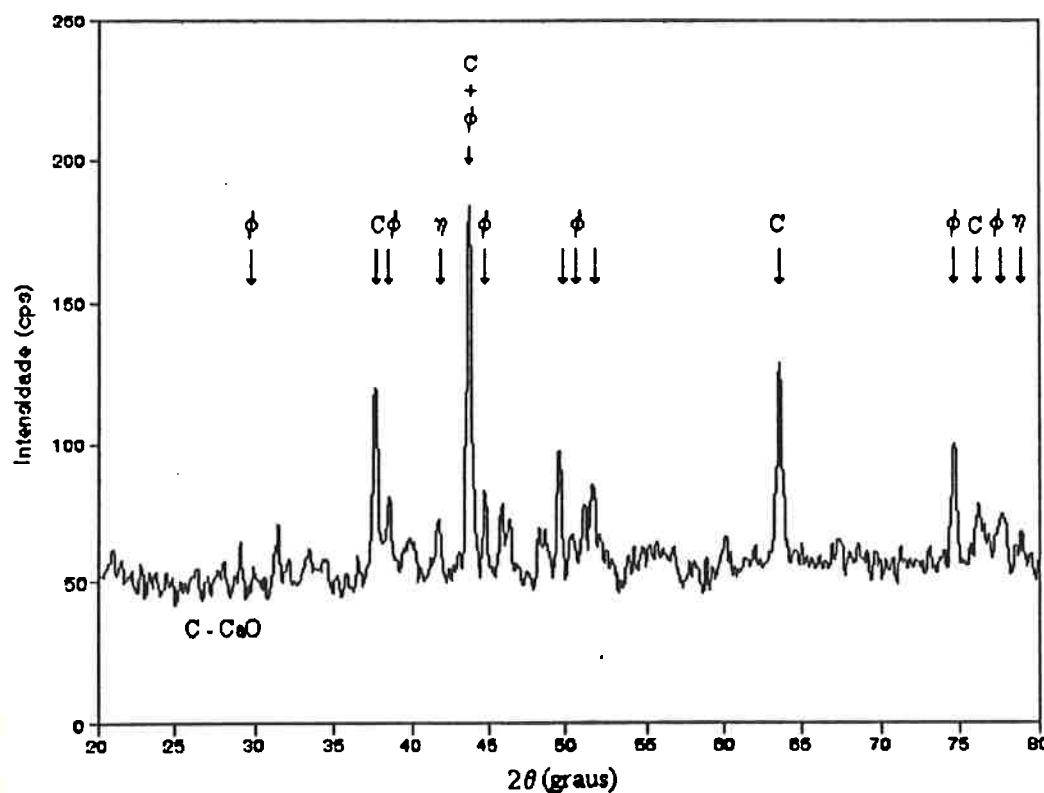


Figura 24 - Espectro de difração de raios-X do ensaio TF3

7. Considerações Gerais

Observou-se uma evolução do rendimento de redução de neodímio com o aumento do excesso de cálcio. Por outro lado, a elevação da quantidade de redutor implicou em um menor rendimento de incorporação de neodímio. Ambos acontecimentos contrabalançaram-se, o que resultou em um aumento da incorporação de neodímio à liga. Não é desejável, entretanto, devido à previsão de perdas de neodímio durante as etapas necessárias para separação dos produtos de reação, quantidades elevadas de neodímio metálico, que implicariam em uma redução no rendimento global de reação.

Baseando-se nas considerações acima, e associando-as aos resultados experimentais obtidos no presente trabalho, pode-se supor que o excesso de redutor ideal situe-se ligeiramente acima de 50%. Esta afirmação baseia-se nas evidências microestruturais obtidas para os excessos de 50 e 100%. No caso do primeiro, obteve-se uma microestrutura considerada ideal, com uma grande quantidade de ϕ , aliada à presença das fases η e Nd- α . Na outra condição, ocorreu um grande aumento da quantidade de neodímio livre, mantendo-se a presença das demais fases observadas no primeiro caso, sendo que parte deste neodímio esteve associado à uma fase desconhecida, supostamente rica em cálcio.

A presença de ferro- α na microestrutura de ambas as condições é um fato preocupante com relação à afirmação acima, justamente por esta ser um elemento indesejado na microestrutura deste material. Entretanto, por esta ter ocorrido em todos os ensaios, supõe-se que seja devido a condições de difusão (tempo e/ou temperatura) insuficientes. Seria necessário então a realização de novos ensaios a temperaturas mais elevadas, ou com tempo de residência mais longo, de maneira a obter resultados que corroborem a afirmação acima.

As condições microestruturais observadas na maioria dos ensaios permitem afirmar que, devido principalmente à quantidade das fases intermetálicas ϕ e η , é possível a obtenção de ligas NdFeB por redução-difusão calcotérmica. Para tanto

seriam necessários maiores estudos, em especial de maneira a solucionar as tanto as questões levantadas com este trabalho, em especial a questão da presença de ferro- α e a confirmação dos resultados, quanto as etapas de separação dos produtos de reação e sua relação com a microestrutura bruta de redução.

8. Conclusões

1. A heterogeneidade de mistura da carga deve ser cuidadosamente controlada, em especial a distribuição do redutor, de maneira a minimizar o excesso e aumentar o grau de homogeneização da microestrutura.
2. O excesso de cálcio é imprescindível na redução do óxido de neodímio, para obtenção de uma microestrutura adequada à produção de imãs.
3. Ocorre um aumento no rendimento de redução do óxido de neodímio com o aumento do excesso de cálcio.
4. Há um aumento na quantidade de neodímio livre com o aumento do excesso de cálcio.
5. Há uma redução no rendimento de incorporação de neodímio à matriz devido à associação deste a uma outra fase, ainda não determinada, associado a altos excessos de redutor.
6. As condições de difusão utilizadas neste trabalho são insuficientes para a obtenção de uma microestrutura apropriada à fabricação de imãs.
7. O excesso de cálcio ideal situa-se próximo a 50% em relação ao estequiométrico.
8. É possível a obtenção de ligas Nd-Fe-B para fins magnéticos pela rota redução difusão.

7. Bibliografia

1. WHEELER, P.M. ; "Rare earth magnets beyond 2000 - The past predicts the future"
- In: Proceedings of the 11th International Workshop on Rare Earth Magnets,
Pittsburgh, PA. 22-24 de outubro de 1990.
2. FIEPKE, J.W.; "Permanent magnet materials" - Metals Handbook 10th. edition,
ASM, 1990, pp. 782-803.
3. RODRIGUES, D. et alli; "Fabricação de imãs sinterizados de Nd-Fe-B em escala
piloto" - Metalurgia e Materiais - ABM, 48(407) : 423-426, jul. 1992.
4. BENEDUCE, F.N. et alli; "Obtenção de liga SmCo pelo processo R/D - Estudos
preliminares" - In: anais do 10º CBECIMAT, Águas de Lindóia, SP., 1992.
5. GLASSNER, A.; "Thermochemical properties of oxides, fluorides and chlorides to
2500°K" - Argonne National Laboratory, Atomic Energy Commission, ANL-
5750.
- 6.. GUPTA, C. K. et al ; "Extractive metallurgy of rare earths" - International
Materials Reviews, 37(5) : 197-248, 1992.
7. CECH, R. E.; "Cobalt-rare earth intermetallic compounds produced by calcium
hydride reduction of oxides" - Journal of Metals, 26(2) : 32-35, 1974.
8. HERGET, C. et al ; "Methods for the production of rare earth-3d metal alloys" -
Goldschmidt Informiert, (35) : 3-33, 1975.
9. HERGET, C. ; "Metallurgical ways to NdFeB alloys. Permanent magnets from Co-
reduced NdFeB" - In: Proceedings of the 8th International Workshop on Rare
Earth Magnets, Dayton, Ohio. 6-8 de maio de 1985.
10. CROAT, J.J. et alli ; "Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: A new class of high-
performance magnets" - Journal of Applied Physics, 55(6) : 2078-2082, mar.
1984.

11. BUSCHOW, K.H.J. et alii ; "Phase relationships, magnetic and cristallographic properties of Nd-Fe-B alloys" - Journal of Less Common Metals, 155 : 357-366, 1986.
12. Binary Alloy Phase Diagrams. 2.^{ed.} Editor: T.B. Massalski . Materials Park : ASM International, 1990. v.1, p. 912.
13. ASM Handbook. 10.^{ed.} Materials Park : ASM International, 1992. v.3: Alloy Phase Diagrams, p. 2.119.
14. LANDGRAF, F.J.G. ; "Transformações de fase no sistema neodímio ferro boro" - Tese(Doutorado em Engenharia Metalúrgica), Escola Politécnica da USP, 1992, p.243.
15. OHMORI, K. et al ; "Influence of preparation methods on morphology of powder particles for sintered NdFeB magnets" - Journal of Applied Physics, 69(8) : 5504-5506, abr. 1991.
16. CHEN, C- J. et alii ; "Effect of CaCl₂and NdCl₃ on the manufacturing of Nd-Fe-B by thr reduction-diffusion process" - Journal of Applied Physics, 69(8) : 5501-5503, abr. 1991.
17. MATSUURA, Y. et alii ; "Phase diagram of the Nd-Fe-B ternary system" - Japan Journal of Applied Physics, 24(8) : L635-L637, ago 1985.
18. TANABE, T. et alii ; "Formation of Nd₂Fe₁₇ in the reduction-diffusion process with CaH₂" - Metallurgical Review of MMJ, 8(1) : 98-112, 1991.
19. OGAWA, O. ; "On basic studies of the reduction-diffusion process" - Metallurgical Review of MMJ, 8(1) : 1-21, 1991.
20. JONES, F.G. ; "Metallurgical processes for making rare earth-transition metal magnet precursor alloys: An overview" - In: Proceedings of the 9th International Workshop on Rare Earth Magnets, Bad Soden, Alemanha. 31 de agosto - 2 de setembro de 1987.

- 21 GUILHERME, E. G. et al ; "Estudo do processo de obtenção da liga Nd₁₅Fe₇₇B₈ por redução-difusão (R/D) calciotérmica" - In: Anais 47º Congresso da ABM, Belo Horizonte, MG. , 1992, pp.219-233.
22. HERGET, C.S., "Metallurgical methods for the production of Rare Earths - Transition Metals permanent magnets materials" - Metal Powder Report, :438-444, jun. 1987.
23. GSHNEIDER Jr.,K. A.; "Past, Present and Future of Rare Earth Metallurgy" - Journal of the Less-Common Metals, (100) : 1-13, 1984.