

Estudo da microestrutura de solidificação em função da taxa de resfriamento de ligas Nd-Fe-B para ímãs sinterizados

Study of the solidification microstructure as a function of the cooling rate in Nd-Fe-B alloys for sintered magnets

João Ricardo Filipini da Silveira^a, Thiago Pires Nagasima^b

^a Centro de Tecnologia Em Metalurgia e Materiais, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S. A., São Paulo-SP, Brasil

^b Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, Brasil

*E-mail: joaorfs@ipt.br

Palavras-chave:
solidificação; terras raras;
Nd-Fe-B; nucleação;
crescimento.

Keywords:
Solidification, rare-earths,
Nd-Fe-B, nucleation, growth

Resumo

Foi realizado um experimento de solidificação da liga $Nd_{15}Fe_{77,5}B_{7,5}$ em forno de indução a vácuo, com atmosfera de argônio, vazando-se o metal sobre uma coquilha de cobre refrigerada a água, com objetivo de avaliar o efeito da taxa de resfriamento na microestrutura de solidificação. A medição das temperaturas ao longo do tempo foi feita em termopares às alturas de 1 mm, 7 mm e 31 mm da base. A análise das curvas de resfriamento e da microestrutura do material mostra que a formação de Fe- α é inibida apenas em super-resfriamentos relativamente altos e, conseqüente, solidificação rápida, em acordo com a literatura. A análise química mostrou que a perda de Nd por evaporação é baixa e que os contaminantes são relativamente parecidos com os de ligas comerciais, excetuando-se o Si, que pode ter aparecido devido à reatividade do banho líquido com o cadinho de alumina-silica.

Abstract

A solidification experiment with an alloy with composition $Nd_{15}Fe_{77,5}B_{7,5}$ was performed under argon atmosphere using a vacuum induction furnace, by pouring the liquid metal onto a water-cooled copper chill, aiming at evaluating the effect of the cooling rate on the solidification microstructure. Temperature measurements were conducted throughout the experiment with thermo couples placed at the heights of 1 mm, 7 mm and 31 mm from the chill base. The analysis of the temperature curves and the material's microstructure showed that the formation of alpha-iron is inhibited only with a relatively super high cooling and, consequently, with high solidification rates, in accordance with the literature. The chemical analysis revealed that the loss of Nd by evaporation is negligible and

that most contaminants present are similar to those of commercial alloys, except for Si, which may have originated from the reaction of the liquid metal with the alumina-silica crucible.

1 Introdução

Ímãs permanentes de neodímio-ferro-boro, ditos superímãs, são utilizados em diversos equipamentos, tais como geradores eólicos, motores elétricos (incluindo veículos elétricos e híbridos), fones de ouvido e discos rígidos. As propriedades magnéticas superiores desse composto, ou seja, a maior densidade de campo magnético gerado e maior resistência à desmagnetização quando comparadas com ímãs de ferrite, permitem que os equipamentos tenham dimensões reduzidas e melhor desempenho do que os feitos com ímãs tradicionais.

Embora o Brasil tenha 17 % das reservas mundiais de terras raras do mundo, apenas atrás da China, que detém 44 % das reservas, o mercado mundial de elementos de terras raras (ETR) é dominado pelos fornecedores chineses com 85,2 % da produção, como mostrado na **Tabela 1** (ANDRADE, 2016). Frente à imposição de cotas de exportação para ETR pelo governo chinês em 2010, ocorreu uma alta de preços que despertou interesse internacional por este mercado. Nesse cenário, diversos países, como o Brasil, passaram a ter investimentos novos para a exploração de suas reservas de ETR.

Tabela 1 – Reserva e produção mundial de Elementos de Terras Raras.

Discriminação	Reservas (10 ³ t)		Produção (t)	
	2014	2013	2014	%
Países				
Brasil	22000	600	0	0
China	55000	95000	95000	85,2
USA	1800	5500	7000	6,3
Austrália	3200	2000	2500	2,2
Índia	3100	2900	3000	2,7
Malásia	30	180	200	0,2
Rússia	(1)	2500	2500	2,2
Tailândia	n/d	800	1100	1,0
Vietnã	(1)	220	200	0,2
Outros Países	41000	n/d	n/d	n/d
TOTAL	126130	109700	111500	100

Fonte: United States Geological Survey (2015 apud ANDRADE, 2016, p. 108).

(1) Incluídas em outros países; n/d: não disponível ou desconsiderado.

A Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM, que explora nióbio em sua mina de Araxá, MG, cujo minério contém terras raras, desenvolveu o processo de concentração do mineral de ETR com capacidade de 3000 t/ano além da separação dos diferentes óxidos de terras raras para produzir o óxido de didímio (mistura de neodímio e praseodímio) com capacidade de 3 t/ano.

Desde 2014, o Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. - IPT vem desenvolvendo projetos em parceria com a CBMM com o apoio da Empresa Brasileira de Pesquisa e Inovação Industrial, Embrapii, para investigar as duas etapas seguintes da cadeia de produção dos ímãs de Nd-Fe-B: a redução do óxido de didímio e a solidificação da liga Nd-Fe-B de forma que possa ser utilizada para a fabricação de ímãs sinterizados (FERREIRA NETO et al., 2016).

Em confluência com esses projetos, está a participação do IPT no Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Processamento e Aplicação Terras Raras na Indústria de Alta Tecnologia, (INCT - PATRIA), pesquisando, além de outros temas, a solidificação rápida de ligas do sistema Nd-Fe-B.

O composto $Nd_2Fe_{14}B$, presente nos ímãs de terras raras, é fortemente anisotrópico com relação às suas propriedades magnéticas. Por este motivo, uma das etapas na fabricação de ímãs sintetizados é o alinhamento de partículas da liga moída, de forma que a orientação cristalográfica com melhores propriedades de cada partícula esteja alinhada com o eixo da peça.

Somado a isto, o tamanho de partícula impacta no tamanho de grão final do ímã, que afeta sua resistência à desmagnetização. Desta forma, a liga deve ser solidificada de forma a gerar uma microestrutura que após as etapas de hidretação e moagem resulte em partículas pequenas e monocristalinas do composto $Nd_2Fe_{14}B$.

Algumas dificuldades na solidificação dessa liga envolvem a possível precipitação de Fe gama (que se converte em Fe alfa a temperatura ambiente) e que possui efeito deletério para as propriedades do ímã, além da morfologia incorreta da fase Φ (composto $Nd_2Fe_{14}B$) que possa exigir maior gasto de energia, tempo de moagem e risco de oxidação do material para chegar ao tamanho de partícula desejado.

O recurso industrial para a produção da liga com microestrutura adequada para a produção de ímãs de alto produto energético máximo (BERNARDI et al., 1998) é a solidificação rápida em tiras (*strip casting*). O processo consiste no vazamento de um filete de metal líquido sobre um rolo refrigerado em movimento (**Figura 1**).

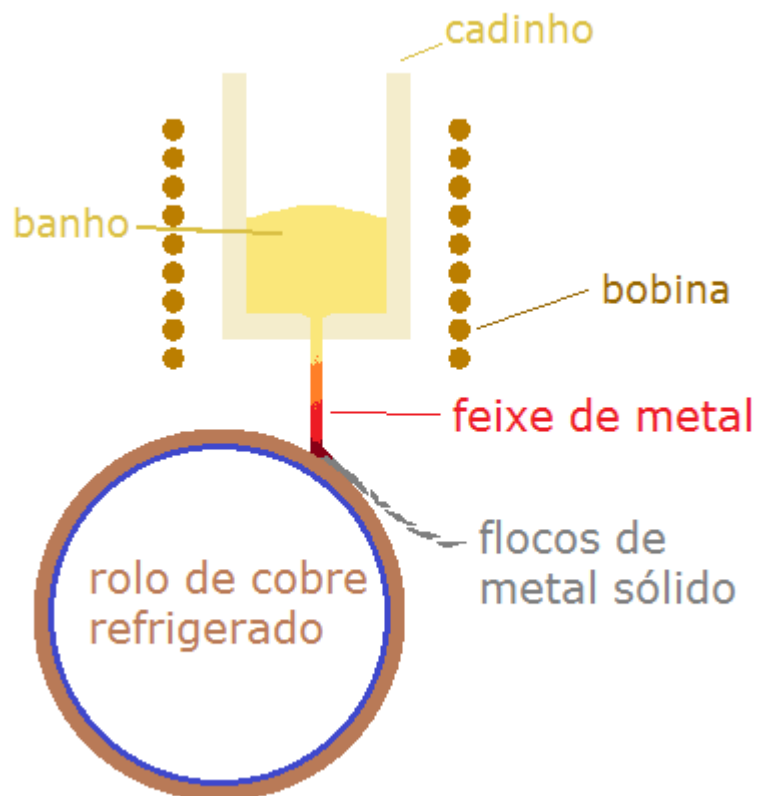


Figura 1 – Desenho esquemático de um sistema de solidificação em tiras com um rolo.
Fonte: Elaborado pelos autores.

2 Procedimento metodológico

Foi realizada a solidificação em forno de indução a vácuo sob atmosfera de Argônio de 2 kg de liga com composição nominal $Nd_{15}Fe_{77,5}B_{7,5}$ com o objetivo de analisar a microestrutura formada em função da taxa de resfriamento.

Foram realizadas duas evacuações do forno até 10^{-2} Pa seguidas, cada uma, pelo preenchimento do forno com argônio até uma pressão de $0,7 \times 10^5$ Pa com o objetivo de eliminar qualquer presença de gás oxigênio ou vapor de água que pudesse oxidar o banho durante a fusão, dada a altíssima reatividade do neodímio metálico.

Já sob atmosfera inerte, pedaços de Fe puro, conjuntamente com liga ferro-boro (com 14 % B em massa) foram fundidos em cadinho de alumina através do aquecimento por bobina de indução a uma temperatura de aproximadamente 1530 °C, controlada por pirômetro ótico. A seguir, um lingote de Nd metálico foi adicionado ao banho e a sua temperatura foi mantida brevemente a 1500 °C, antes de se reduzir a potência do forno para que a temperatura começasse a cair. Ao atingir 1370 °C,

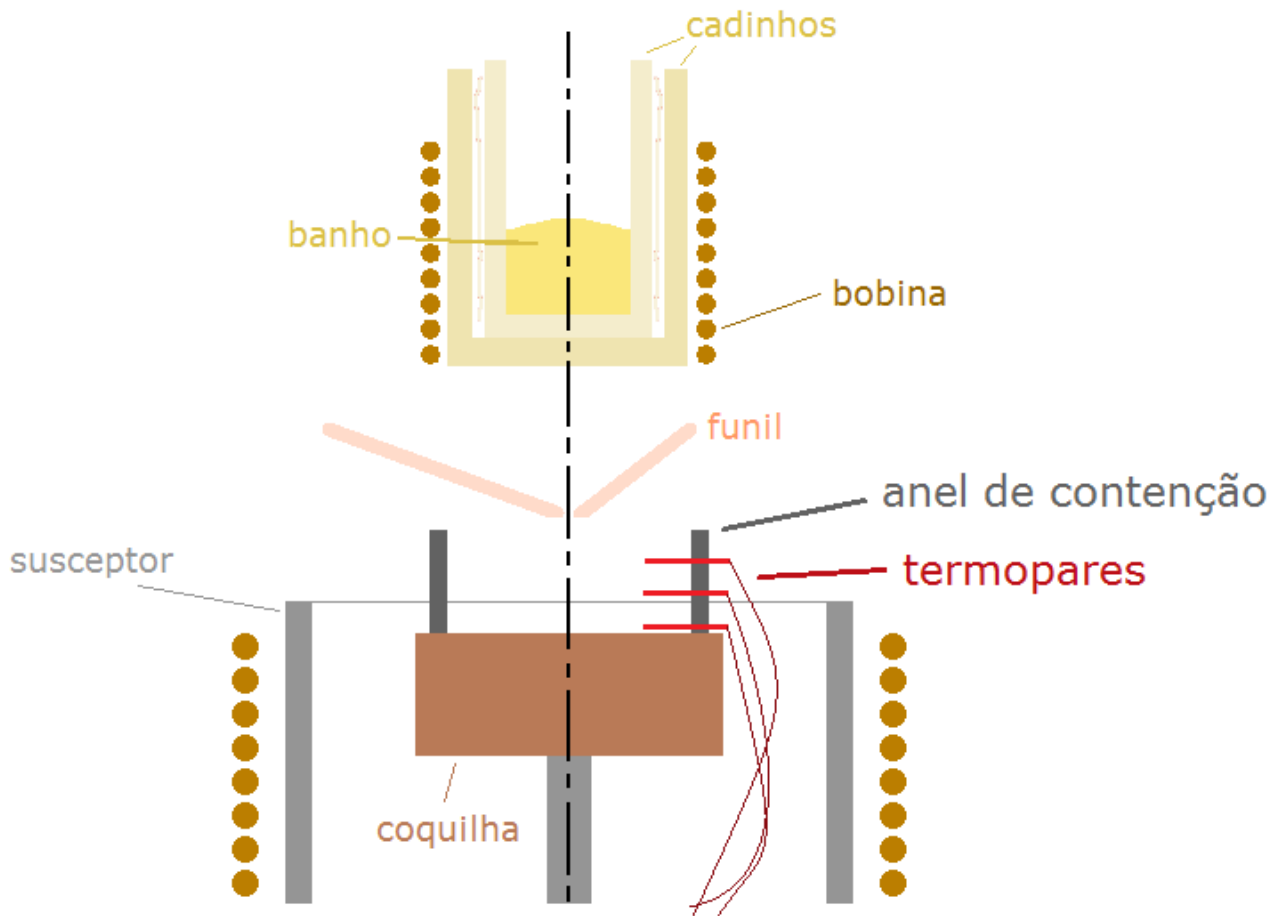


Figura 2 – Desenho esquemático da montagem de solidificação.

Fonte: Elaborado pelos autores.

o metal líquido foi vazado, vertendo-se o cadinho sobre uma coquilha de cobre refrigerada a água no interior de um anel de alumina com termopares afixados a sua parede, conforme a **Figura 2**.

A casca cerâmica de alumina utilizada para conter o metal líquido possuía 88 mm de diâmetro interno e foi furada nas alturas de 1 mm, 7 mm e 31 mm a partir da base para acomodar os termopares, de acordo com a **Figura 3**.

Para análise microestrutural do material fundido, duas amostras foram retiradas da face longitudinal, no plano coincidente com o eixo central do cilindro, uma logo acima da outra, cobrindo toda a altura do cilindro, numa posição radial de forma que o centro das amostras coincidissem com um raio de 29 mm, que é uma posição simétrica àquela ocupada pelos termopares durante a solidificação.



Figura 3 - Termopares afixados a parede do anel de contenção de alumina.

Fonte: Elaborado pelos autores.

As amostras foram embutidas em resina baquelite, lixadas em lixas de carbetto de silício com granulometria progressivamente mais fina, polidas em pano de polimento com adição de pasta de diamante e finalmente com sílica coloidal. Elas foram então analisadas em microscópio ótico de luz polarizada com um ângulo de aproximadamente 95° entre o polarizador e detector, e, além disso, em microscópio eletrônico de varredura (MEV) sob modo de elétrons retroespalhados (contraste de composição química). Foi feita uma análise química por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para identificação das fases e foi utilizado o programa de código livre para análise de imagens ImageJ para quantificação das fases ao longo da altura na amostra.

Para a análise de imagens foram fotografados campos consecutivos ao longo de toda a altura do lingote, com um aumento de 500x. A fração volumétrica de ferro alfa foi estimada a partir da fração de área ocupada pelo ferro nas imagens calculada separando-se as fases de acordo com a tonalidade.

A análise química dos elementos majoritários presentes na liga produzida foi feita por espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). A matéria prima utilizada bem como os contaminantes encontrados na liga produzida e contaminantes encontrados em ligas comerciais utilizadas como base de comparação foram analisados por espectroscopia de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS).

3 Resultados e discussão

3.1. Análise das curvas de resfriamento e microestrutura

As curvas de resfriamento retratando a temperatura medida por cada termopar ao longo da solidificação do lingote são mostradas na **Figura 4**.

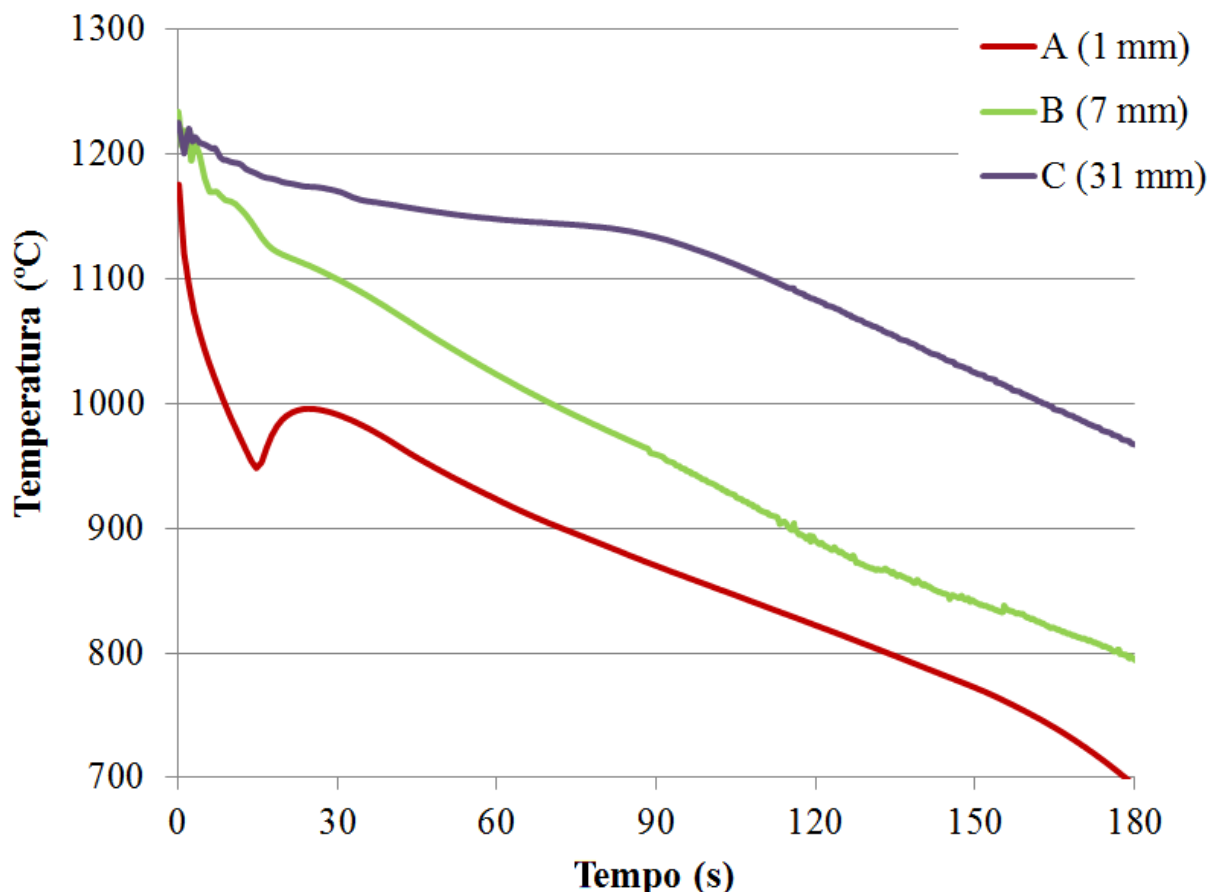


Figura 4 - Curvas de resfriamento para os termopares em alturas de 1 mm, 7 mm e 31 mm.

Fonte: Elaborado pelos autores.

Nota-se que a temperatura inicial, a mais alta medida, ficou entre 1200 °C e 1250 °C, embora a temperatura de vazamento da liga tenha sido por volta de 1370 °C, de acordo com o pirômetro ótico. Isto se deve em parte à perda de calor por radiação do metal líquido durante o vazamento no seu trajeto até entrar em contato com os termopares.

Para os termopares B e C, afixados a 7 mm e 31 mm de altura em relação à coquilha, notamos uma oscilação nas temperaturas medidas nos primeiros segundos da solidificação, que corresponde com as variações obtidas ao se medir a temperatura de metal líquido.

Considerando que essa liga apresenta uma temperatura liquidus (do início da solidificação, no campo Fe + líquido) de aproximadamente 1250 °C para esta composição, de acordo com o diagrama de fases exposto na **Figura 5**, pode-se inferir que os termopares registraram de fato o início da solidificação.

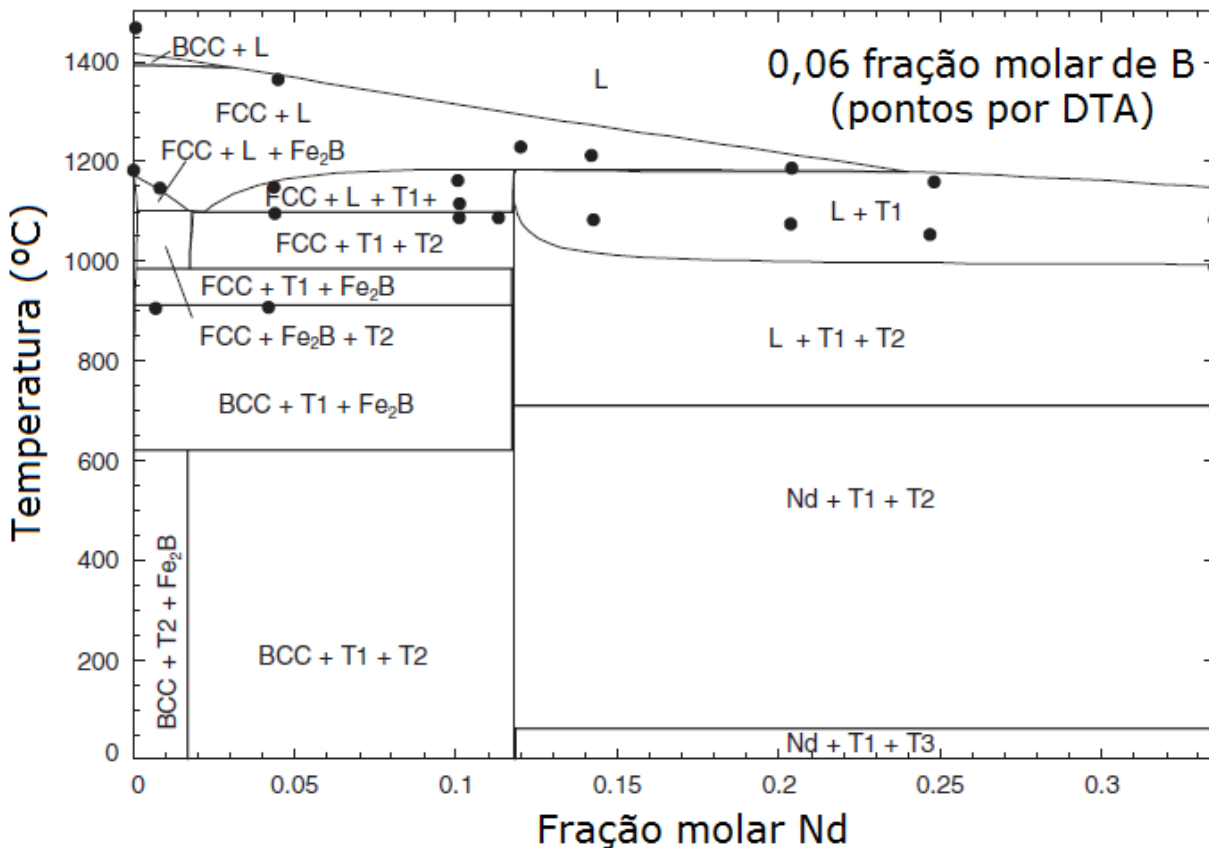


Figura 5 - Diagrama pseudo-binário do sistema Nd-Fe-B para uma fração molar de 0,06 de B, L significa líquido, T1 equivale a Φ ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) e T2 a η ($\text{Nd}_1\text{Fe}_4\text{B}_4$).
Fonte: Adaptado de Che, Liang e Wang (1986)

Para o termopar A, afixado a 1 mm de altura, nota-se uma grande queda de temperatura, inclusive para abaixo da temperatura de início de formação de fase Φ , de aproximadamente 1180 °C, conforme o diagrama de fases. Isso indica que o líquido foi super-resfriado até uma temperatura próxima de 950 °C, quando a sua solidificação se iniciou gerando calor latente que provocou uma recalescência do material até 1000 °C.

Embora as taxas de solidificação finais, observadas de 120 s em diante, sejam relativamente próximas para os três termopares, nota-se na **Figura 3** que as taxas iniciais, observadas até 30 s, são mais elevadas para os termopares mais próximos da coquilha de cobre.

Isto está coerente com o balanço de energia da solidificação, considerando que existe uma troca de calor pouco significativa com o anel de contenção de alumina por se tratar de material refratário e que existe uma troca maior de calor com a coquilha de cobre refrigerada, espera-se que a solidificação prossiga de forma relativamente direcional, com as regiões inferiores do lingote solidificando primeiro que as regiões superiores, com taxas gradualmente mais lentas.

A fração volumétrica de ferro alfa encontrada na microestrutura de acordo com a altura em relação à base do lingote é mostrada na **Figura 6**, com cada ponto representado a média de cinco campos medidos.

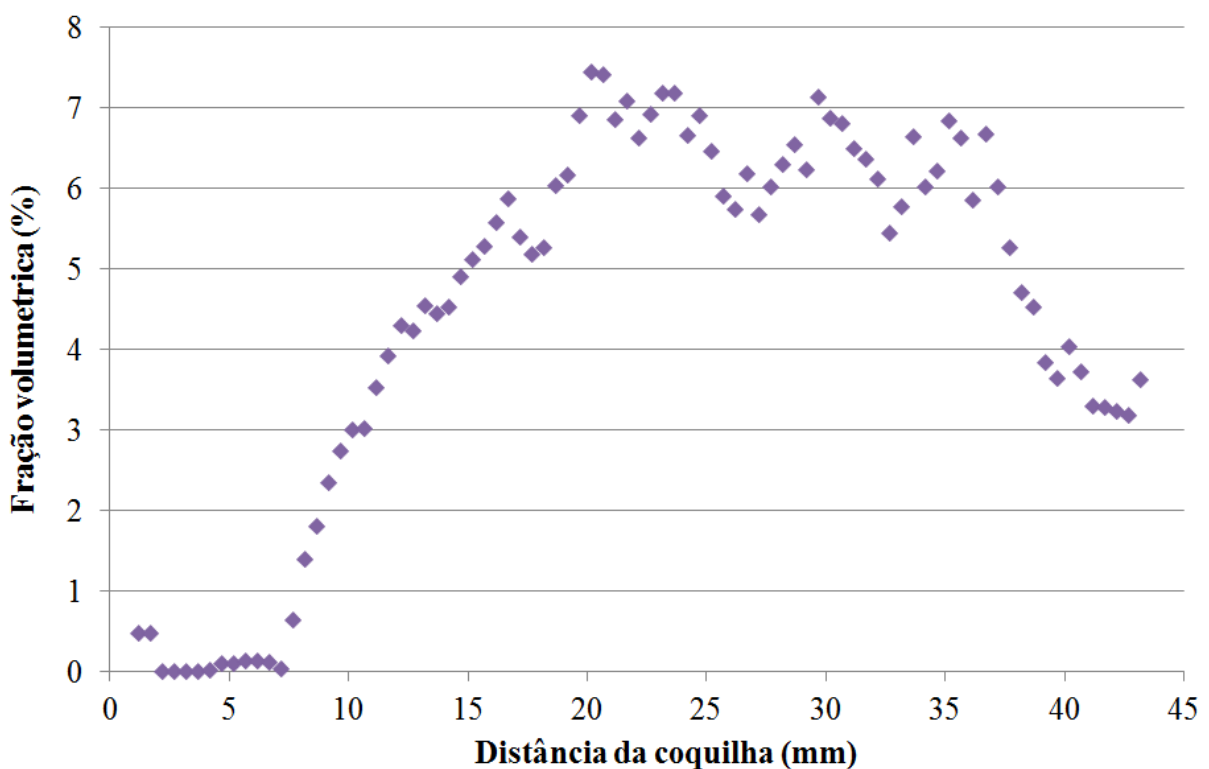


Figura 6 – Fração volumétrica de Fe- α em função da distância da base do lingote.

Fonte: Elaborado pelos autores.

A fração volumétrica de ferro alfa observada a distâncias da coquilha inferiores a 7 mm é nula, exceto por alguns campos que elevam o valor dos dois primeiros pontos (cada qual é uma média de cinco campos) para 0,5 %. Essas pequenas regiões com ferro alfa podem ter se formado ao longo do vazamento, já que a temperatura inicial registrada para o termopar A foi inferior a 1250 °C.

Para alturas maiores do que 7 mm temos uma fração de ferro que cresce com altura até aproximadamente 20 mm, quando ela oscila, apresentando grande dispersão, porém permanecendo ao redor de uma média de 6 %, antes de cair novamente a partir de 37 mm.

Se frações crescentes de ferro alfa forem associadas com taxas de resfriamento progressivamente mais lentas à medida que cresce a altura do lingote, é possível supor que a perda de calor por radiação pelo topo do lingote tenha gerado taxas mais elevadas perto do topo, com uma respectiva queda no teor de ferro observado.

Na **Figura 7**, temos uma imagem de elétrons retroespalhados de uma região próxima do topo do lingote, que nos permite identificar as fases presentes. A fase cinza presente em maior quantidade, marcada pelo número 1, corresponde à fase Φ ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). Ela possui propriedades magnéticas excelentes e é o objetivo da solidificação.

A fase cinza presente em menor quantidade, marcada pelo número 2, corresponde com a fase η ($\text{Nd}_1\text{Fe}_4\text{B}_4$). Devido a sua composição relativamente próxima a fase Φ , e também por estar presente em pequena quantidade, a fase η ($\text{Nd}_1\text{Fe}_4\text{B}_4$) não é facilmente visualizável nas micrografias apresentadas, porém, como todas as outras fases, ela foi identificada por análise EDS.

Na **Figura 7**, a fase mais escura corresponde a dendritas de ferro alfa, identificada pelo número 3. A fase mais clara corresponde ao neodímio metálico, formado em consequência do excesso de Nd na composição desta liga. Nessa fase, identificamos alguns vales mais escuros que são resultado do arrancamento de material oxidado durante a preparação da amostra.

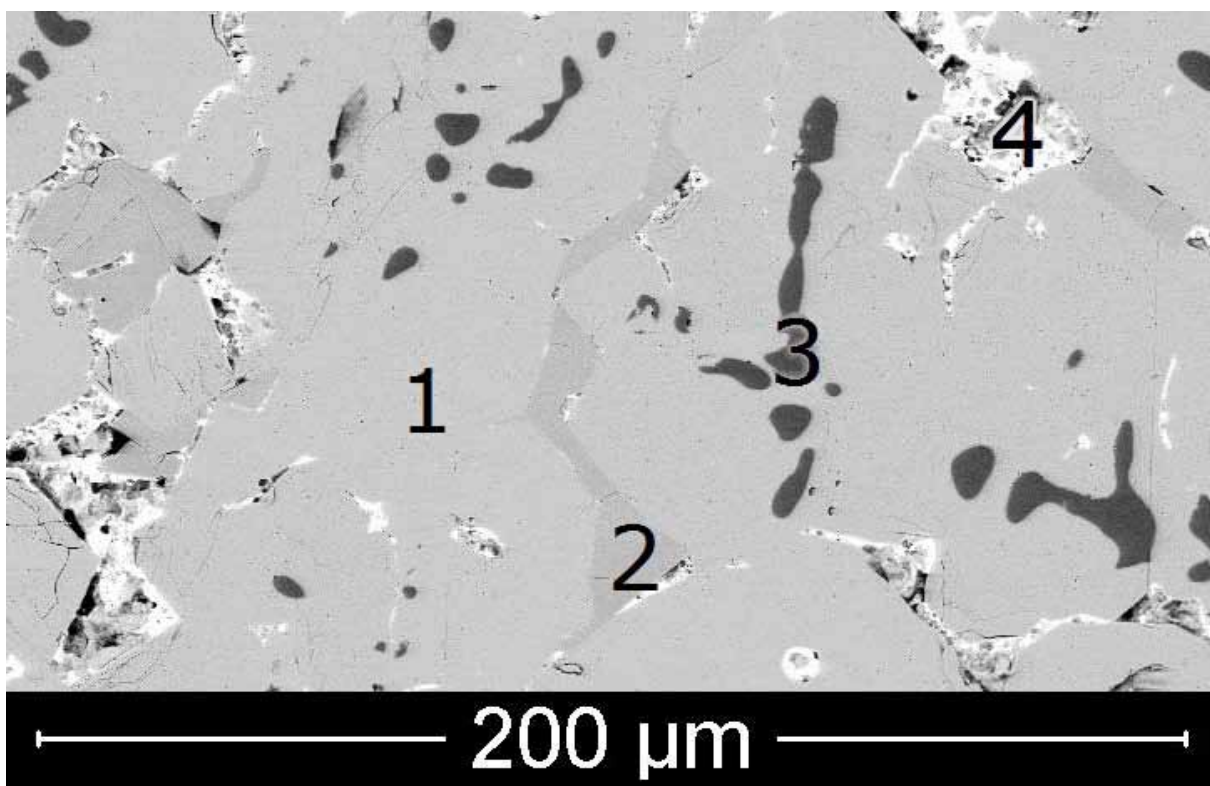


Figura 7 – Imagem de elétrons retroespalhados com identificação das fases.

Fonte: Elaborado pelos autores.

Outras micrografias de elétrons retroespalhados de campos maiores da amostra podem ser vistas na **Figura 8** e na **Figura 10**. Além disso, na **Figura 9** e na **Figura 11** temos imagens de microscopia ótica de luz polarizada com um ângulo de 95° entre o filtro e a luz emitida de campos com as mesmas alturas que os correspondentes de microscopia eletrônica.

Devido às propriedades magnéticas da fase Φ , forma-se uma estrutura de domínios magnéticos alinhados com a orientação cristalográfica do material, o que rotaciona suavemente a polarização da luz incidente, gerando tonalidades diferentes conforme a orientação cristalográfica do material.

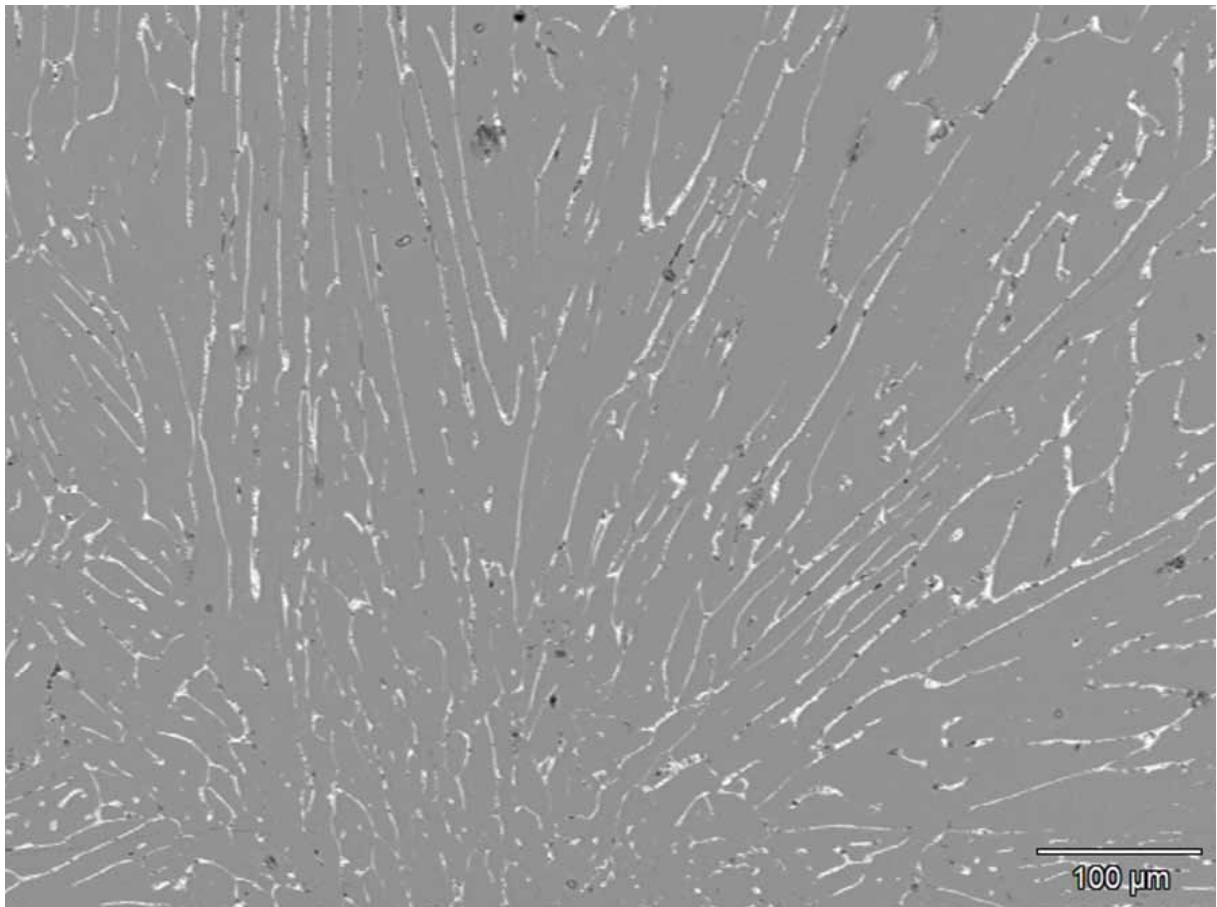


Figura 8 - Imagem de elétrons retroespalhados da base do lingote.

Fonte: Elaborado pelos autores.

Observando a **Figura 8**, notamos uma estrutura dendrítica alongada da fase Φ , em forma de leque, levemente mais alongada na direção vertical, que corresponde à direção de extração de calor, sugerindo crescimento nesta direção. Também vemos a presença de Nd metálico e alguns grãos de η , formados no final da solidificação (devido à sua menor temperatura de fusão) entre os braços de dendrita de Φ .

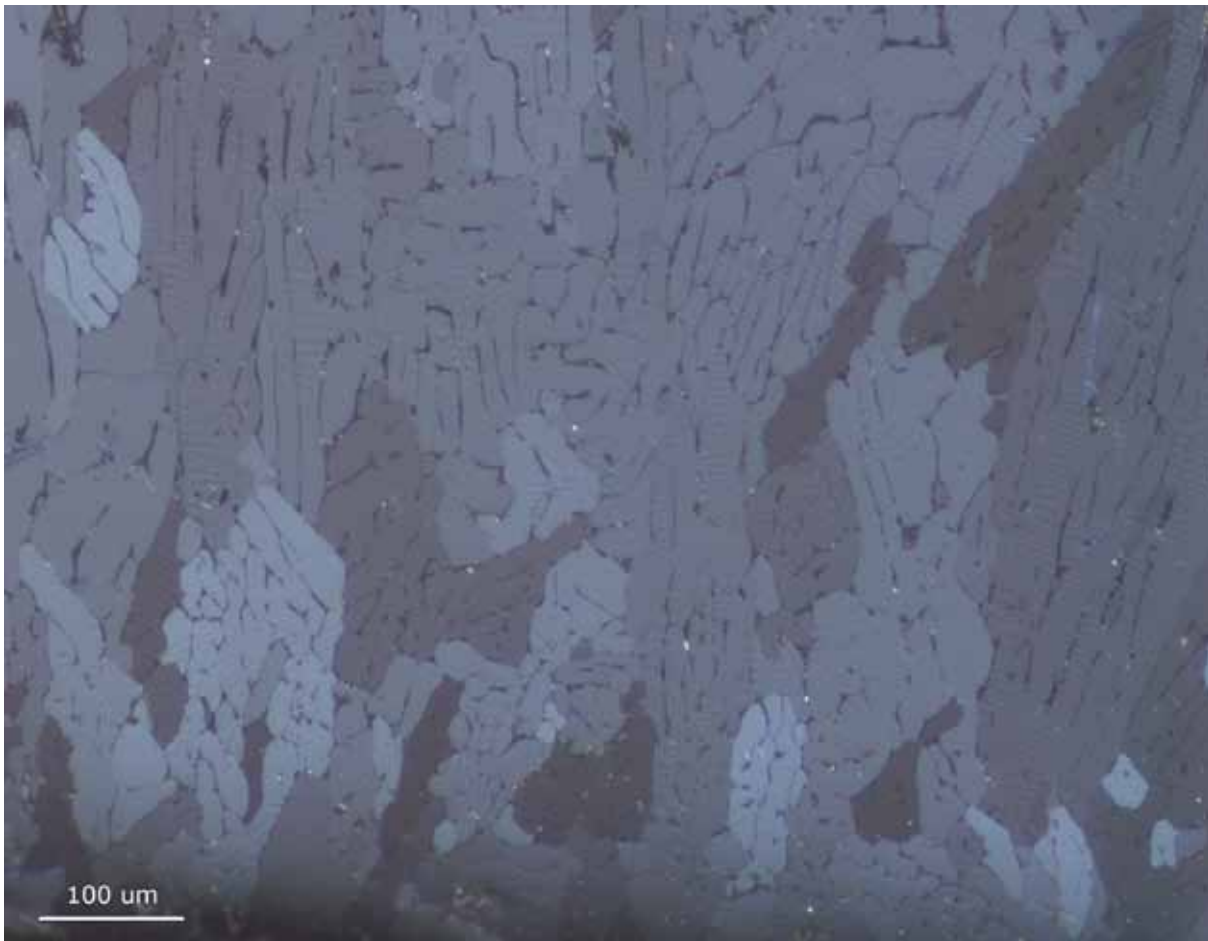


Figura 9 – Imagem de luz polarizada (95°) da base do lingote.

Fonte: Elaborado pelos autores.

Na **Figura 9**, existe uma pluralidade de orientações cristalográficas bem junto à base, que se reduz a um conjunto mais restrito a uma altura levemente maior, sugerindo que existem direções preferenciais de crescimento para esta liga, as quais terminam por dominar as demais. Existem pouquíssimas menções de direção preferencial de crescimento para a fase Φ na literatura. Por outro lado, podemos notar como as estruturas alongadas observadas nas imagens de MEV, correspondem a braços de dendrita agrupados em diferentes grãos.

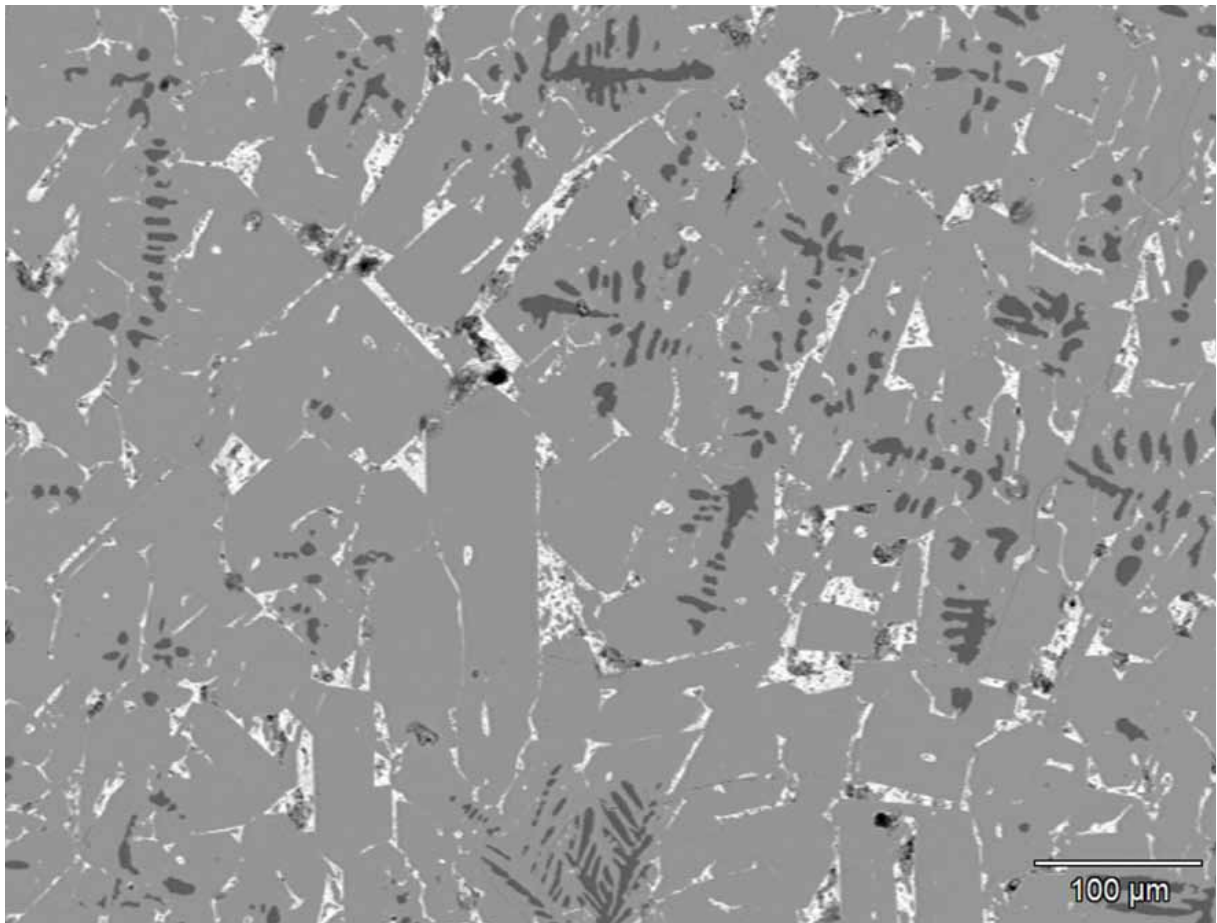


Figura 10 – Imagem de elétrons retroespalhados a 13 mm da base do lingote.

Fonte: Elaborado pelos autores.

Na **Figura 10** e na **Figura 11**, as estruturas correspondentes à fase Φ e ao Nd metálico não são alongadas nem apresentam uma orientação preferencial como na região da base do lingote, sugerindo a transição de crescimento colunar para equiaxial nas regiões mais distantes da coquilha. Notamos a presença de dendritas de ferro alfa, no interior da fase Φ , a qual provavelmente nucleou e cresceu inicialmente através da reação peritética. Essa reação resultou na transformação de parte do Fe, mas não se completou, visto que ainda resta Fe alfa na estrutura. Por fim, é possível observar alguns contornos que formam segmentos de reta no plano da figura entre a fase Φ e o Nd, dando indícios de um crescimento facetado da fase Φ para esta região do lingote.

Zhong et al. (2008) estudaram a solidificação de uma liga com composição $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{79}\text{B}_7$ sob diferentes velocidades de resfriamento utilizando forno de solidificação direcional do tipo Bridgman. Nesse tipo de forno, um cadinho alongado na altura contendo o banho líquido é extraído da zona quente do forno em direção à zona fria de forma que a interface sólido-líquido se mantenha na mesma posição, resultando que a velocidade de solidificação seja controlada pela velocidade de extração.

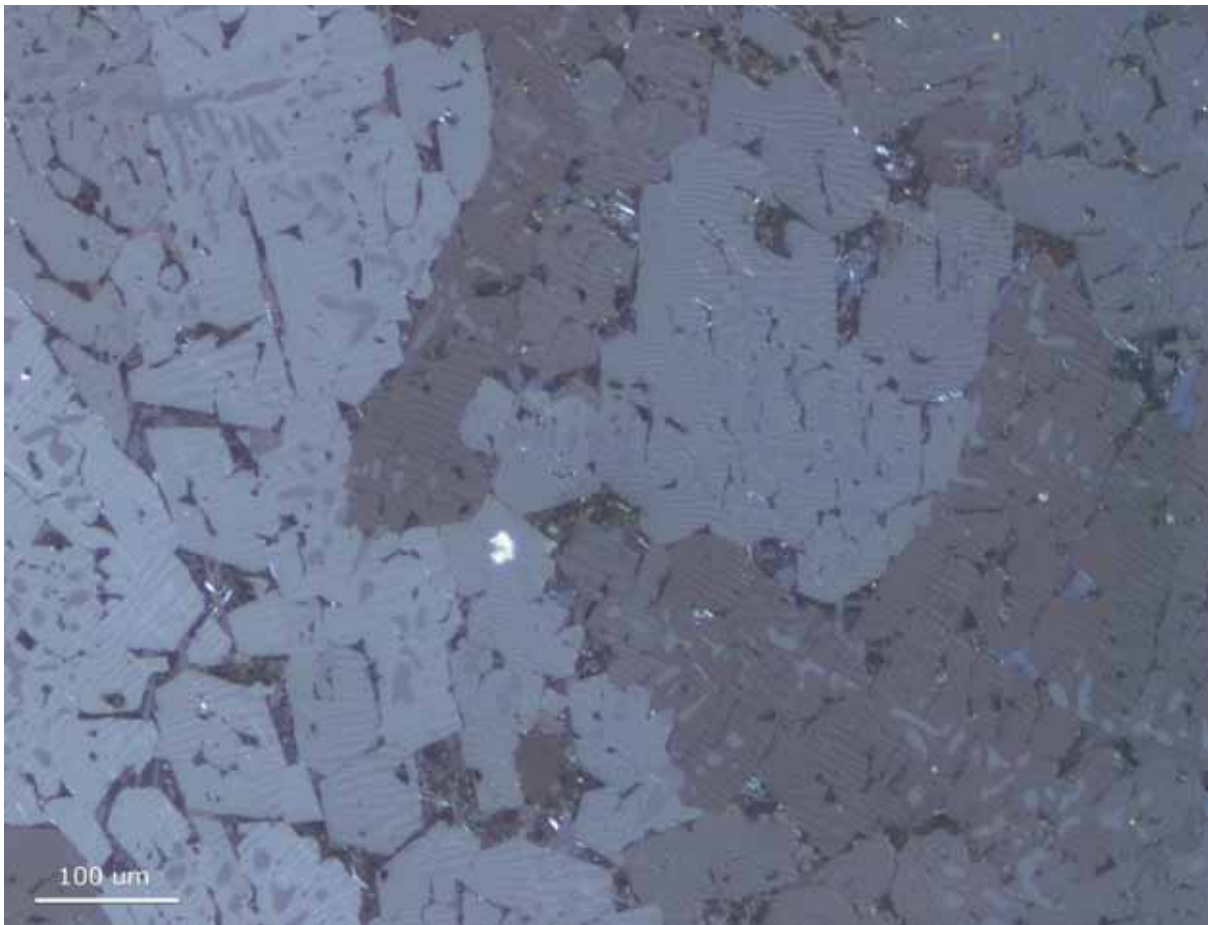


Figura 11 – Imagem de luz polarizada (95°) a 13 mm da base do lingote.
Fonte: Elaborado pelos autores.

Entre seus resultados, com uma velocidade de extração de 200 $\mu\text{m/s}$, Zhong et al. (2008) obtiveram uma microestrutura semelhante à mostrada na **Figura 10** e na **Figura 11** com dendritas primárias de ferro alfa, Φ peritético e Nd formado no fim da solidificação, sem direcionalidade. Além disso, para uma velocidade de 3 mm/s eles obtiveram uma estrutura semelhante à **Figura 8** e à **Figura 9**, com dendritas primárias de Φ na forma de leques alongados na direção de extração de calor, de acordo com o que foi constatado no presente trabalho.

Segundo Volkmann et al. (2004), isso se dá pois é necessário certo grau de super-resfriamento para evitar a formação de ferro alfa e gerar a precipitação de dendritas primárias de Φ . Ao realizar experimentos com uma gota levitada eletromagneticamente cujo super-resfriamento foi mantido a 5 K, para uma liga de composição $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{79}\text{B}_7$, os autores encontraram presença marcante de Fe alfa na microestrutura do material, devido à transformação peritética incompleta.

Para a mesma liga, com 60 K de super-resfriamento, Volkman et al. (2004) não observaram formação de Fe- α . Para uma liga de composição estequiométrica Nd₂Fe₁₄B, o autor afirmou que não houve supressão da formação de Fe alfa mesmo em super-resfriamentos da ordem de 80 K.

Neste trabalho, retomando a **Figura 4**, notamos que a região a 1 mm da coquilha sofreu um super-resfriamento de mais de 200 K, enquanto que a região a 7 mm não sofreu super-resfriamento. O grande super-resfriamento sofrido pelo líquido nas regiões mais próximas da coquilha resultou na nucleação e crescimento de dendritas primárias da fase Φ que se estenderam de acordo com a direção de extração de calor até uma altura próxima de 7 mm, antes que pudesse ocorrer um crescimento significativo do ferro. Para alturas superiores a 7 mm, o ferro solidificou antes e depois foi parcialmente transformado pela reação peritética. Quanto maior a altura, mais a reação peritética tardou a ocorrer, possibilitando que uma fração maior de ferro se formasse.

3.2. Análise química

Segundo a análise química realizada por ICP-OES, apresentada na **Tabela 2**, constatamos que não ocorreu perda significativa de Nd por evaporação nem pela reação com o cadinho e o funil durante a fusão e vazamento da liga. O resultado é indicativo de que uma pequena parcela do boro não foi incorporada à liga, possivelmente porque os pedaços de ferro-boro não se dissolveram completamente no banho. Por outro lado, pode haver alguma forma de interferência não contabilizada na metodologia de análise ICP-OES para este elemento.

Tabela 2– Análise ICP-OES dos componentes majoritários da liga produzida.

Elemento	Nd (mol/mol)	Fe (mol/mol)	B (mol/mol)
Fração molar nominal	0,15	0,775	0,075
Fração molar ICP-OES	0,15 +/- 0,01	Bal.	0,06 +/- 0,01

Fonte: Elaborado pelos autores.

A partir da análise de impurezas na matéria prima utilizada, cujos resultados são apresentados na **Tabela 3**, vemos que os principais elementos presentes nos pedaços de Fe utilizados são Na e Si, em teores por volta de 300 mg/kg cada um. Em particular, notamos que o sódio não foi detectado em teores elevados na liga produzida, possivelmente porque houve uma perda de sódio por evaporação ou oxidação.

Para o ferro-boro, o principal elemento minoritário presente é o Al, num teor acima de 4000 mg/kg. Porém, o alumínio é utilizado como elemento de liga na composição dos ímãs de Nd-Fe-B, podendo chegar a teores de 1500 mg/kg em ligas comerciais, de forma que a sua presença não é indesejada. Embora também haja uma presença de sódio e silício no ferro-boro, a quantidade utilizada na produção da liga foi pequena o bastante para que o sódio se diluísse resultando em um teor relativamente baixo na liga final.

Considerando a composição da liga produzida, notamos uma contaminação significativa de silício, num teor mais elevado do que as matérias primas, sugerindo que ele foi oriundo do processo. O cadinho de alumina contém um teor de sílica, a qual deve ter sido reduzida pelo neodímio, resultando na alta contaminação de silício.

O neodímio utilizado possui uma pureza acima de 99,9 % segundo o fabricante, e os principais contaminantes que ele adiciona ao banho são os outros elementos de terras raras encontrados na liga, mas que também se encontram em ligas comerciais, devido à grande dificuldade de separá-los do Nd. No entanto, pode haver alguma contaminação de Si e Al oriunda do próprio Nd metálico.

Tabela 3 – Análise de contaminantes por ICP-MS.

Elemento	Lingote obtido (mg/kg)	Fe-B (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ligas comerciais* (mg/kg)
Na	101	778	315	0
Mg	3	37	6	0
Al	532	4032	39	6-1560
Si	3649	1582	313	136-496
Ca	101	158	56	0
Cr	101	373	40	80-151
Ni	37	98	48	0-108
Nb	3	14	2	0,6-360
Ce	16	2	1	18-33
Tb	23	0	0	27-91
Er	32	0	0	28-53
Ho	1	0	0	3,2-5000
W	9	13	2	23-275

Fonte: Elaborado pelos autores.

*faixas de teores entre as 12 ligas analisadas;

4 Conclusões

Ao realizar a solidificação sobre coquilha de cobre refrigerada de um lingote de composição nominal $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77,5}\text{B}_{7,5}$, após fusão em forno de indução a vácuo, foram obtidas duas regiões com microestruturas distintas.

Na região próxima à coquilha, devido à alta taxa de extração de calor, o líquido fortemente super-resfriado solidificou em dendritas primárias de fase Φ ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) com braços alongados na direção de extração de calor, com neodímio metálico e fase η formando-se entre os braços de Φ no final da solidificação. A fração volumétrica de ferro alfa identificada nesta região da amostra esteve muito próxima de zero, exceto por alguns campos, nos quais ela atingiu 0,5 %.

Na região distante da coquilha, ocorreu solidificação de ferro alfa seguida de crescimento de fase Φ peritética sem direção preferencial com alguns contornos facetados e, por fim, Nd e η no final da solidificação.

A análise química por ICP-OES mostrou que a perda de Nd por evaporação e oxidação foi desprezível. Segundo a análise química por ICP-MS, os contaminantes encontrados condizem com os encontrados nas ligas comerciais, excetuando-se pelo Al e pelo Si, que podem ter surgido através da reação do banho líquido de metal com o cadinho de alumina-sílica.

5 Referências

ANDRADE, R. H. P. Terras raras. In: **Sumário Mineral 2015 – DNPM**. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, 2016. p. 108-109. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumario-mineral-brasileiro-2015>>. Acesso em: 22 nov. 2017.

BERNARDI, J.; FIDLER, J.; SAGAWA, M., HIROSE, Y. Microstructural analysis of strip cast Nd-Fe-B alloys for high (BH)_{max} magnets. **Journal of Applied Physics**, v. 83, n. 11, p. 6396-6398, 1998.

CHE, G., LIANG, X., WANG, X. Phase Diagram of Nd-Fe-B Ternary System. **Scientia Sinica A**, V. 29, p.1172-1185, 1986.

FERREIRA NETO, J. B.; LANDGRAF, F. J. G.; ETT, G.; SANTOS, C. A. L.; SILVA, A. L. N.; SILVEIRA, J. R. F.; VIEIRA, F. Y. M.; LUZ, M. S. Didymium obtainment from rare earth oxides produced in Araxá, Brazil. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH AND FUTURE, 24., 2016, Darmstadt, Alemanha. **Proceedings...** Darmstadt: REPM/ Technical University of Darmstadt, 2016.

VOLKMANN, T.; GAO, J.; STROHMENGER, J.; HERLACH, D. M. Direct crystallization of the peritectic Nd₂Fe₁₄B phase by the undercooling of the melt. **Materials Science and Engineering A**, v. 375-377, p. 1153-1156, July 2004.

ZHONG, H.; LI, S.; LÜ, H.; LIU, L., ZOU G.; FU, H. Microstructure evolution of peritectic Nd₁₄Fe₇₉B₇ alloy during directional solidification. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, n. 14, p. 3366-3371, 2008