

BC

FD-1420

RODOLFO POLITANO

PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E TRANSFORMAÇÕES DE FASE

EM LIGAS DO SISTEMA ND-FE-AL

RICAS EM ND

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

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica.

Orientador:
Frank P. Missell

São Paulo
1992

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

TERMO DE JULGAMENTO
DE
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos 25 dias do mês de setembro de 1992, às 14:00 horas,
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, presente a Comissão Julgadora, integrada
pelos Senhores Professores Drs. Frank Patrick Missell Orientador do candidato,
Hercílio R. Rechenberg e André Paulo Tschiptschin

Iniciou-se a Defesa de Dissertação de Mestrado do Senhor Engº Metalurgista
RODOLFO POLITANO

Título da Dissertação: "Propriedades Magnéticas e Transformações de Fase em
Ligas do Sistema Nd-Fe-Al Ricas em Nd"

Concluída a arguição, procedeu-se ao julgamento na forma regulamentar, tendo a Comissão
Julgadora atribuído ao candidato as seguintes notas:

Prof. Dr. Frank Patrick Missell	<u>(9,5)</u>	<u>(nove e cinco)</u>
Prof. Dr. Hercílio R. Rechenberg	<u>(9,5)</u>	<u>(nove e cinco)</u>
Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin	<u>(9,5)</u>	<u>(NOVE E CINCO)</u>

Para constar, é lavrado o presente termo, que vai assinado pela Comissão Julgadora e pelo Secretário da Seção de Pós-Graduação

São Paulo, 25 de setembro de 1992.

Presidente Frank P. Missell

Secretário Mara Fátima de Jesus Luz Sanches Maraluz

Observações: _____

Homologada pela C.P.G. em reunião realizada a 19/10/1992

FD-1420

DEDALUS - Acervo - EPBC



31200029228

RODOLFO POLITANO

PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E TRANSFORMAÇÕES DE FASE

EM LIGAS DO SISTEMA ND-FE-AL

RICAS EM ND

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

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica.

Orientador:
Frank P. Missell

São Paulo
1992

RESUMO

A compreensão dos efeitos provocados pela adição de Al na fase metaestável A_1 do sistema Nd-Fe está vinculada com o entendimento dos mecanismos de coercividade dos ímãs Nd-Fe-B. Para isso foram estudadas ligas ternárias Nd-Fe-Al ricas em Nd de composições: Nd-(20-x)%Fe-x%Al com $x = 1, 2, 3, 4, 5, 7$ e 10%at. Nas amostras brutas de fusão foi encontrada uma fase metaestável cuja T_c diminuiu conforme o aumento do teor de Al: de 245°C ($x = 0$) até 160°C (para $x = 10$). O H_c destas amostras diminuiu de 5 kOe para 3.2 kOe (na mesma faixa de composições). A microestrutura eutética destas ligas sofreu um engrossamento das lamelas conforme o aumento do teor de Al. Após o tratamento térmico a 600°C por 2 horas, amostras com x variando de 1 a 4 %Al ainda apresentaram uma fase ferromagnética cuja T_c é ligeiramente maior que a da amostra bruta de fusão. A microestrutura sofreu uma mudança importante, apresentando esta fase ferromagnética não mais na forma de eutético fibroso mas na de agulhas. Para $10 \geq x \geq 5$, as amostras tratadas termicamente não apresentaram nenhuma fase ferromagnética.

Para poder identificar estas fases presentes nestas amostras foram estudadas as fases μ , ferromagnética e a fase δ , paramagnética a temperatura ambiente. As amostras correspondentes destas fases foram caracterizadas magnéticamente, por metalografia, espectroscopia Mössbauer e por difração de Raios-X. Os resultados obtidos permitiram identificar a fase ferromagnética presente nas amostras Nd-(20-x)Fe-xAl ($x \leq 4$) tratadas termicamente como sendo a fase μ . A fase ferromagnética metaestável encontrada nas amostras brutas de fusão também correspondem à estrutura cristalina de μ . Identificou-se a fase A_1 como tendo a mesma estrutura de μ .

Estudou-se a cinética de transformação da fase ferromagnética metaestável (A_1), encontrada nas amostras brutas de fusão (com $x = 5, 7$ e 10), em fase(s) paramagnética(s). Para isso foi determinada a fração remanescente para tratamentos térmicos em temperaturas entre 400°C e 600°C em 15min de tratamento e para tempos de 0 a 2h em uma temperatura de 450°C . Foram determinados os expoentes da equação de Johnson e Mehl para estas curvas.

ABSTRACT

An understanding of the effect of Al addition on the metastable A_1 phase of the binary Nd-Fe system is related to a comprehension of coercivity mechanisms in Nd-Fe-B magnets. For this reason, Nd-rich ternary Nd-Fe-Al alloys were studied: Nd-(20-x)Fe-xAl with $x = 1, 2, 3, 4, 5, 7,$ and 10at%. In the as-cast samples a metastable phase was encountered whose T_c diminished as the Al content increased: from 245°C ($x = 0$) to 160°C (for $x = 10$). H_c for these samples decreased from 5 kOe to 3.2 kOe over the same composition range. The eutectic microstructure of the alloys coarsened as the Al content increased. After annealing at 600°C for 2 hours, samples with x varying from 1 to 4at% Al still presented a ferromagnetic phase whose T_c is slightly higher than that of the as-cast samples. The microstructure underwent an important change with the ferromagnetic phase appearing in the form of needles instead of the fibrous eutectic. For 5-10 at% Al, the annealed samples did not present a ferromagnetic phase.

To identify the phases present in these materials, the ferromagnetic μ and paramagnetic δ phases were studied. Samples corresponding to these phases were studied by magnetic measurements, metallography, Mössbauer spectroscopy and x-ray diffraction. The results obtained led to the identification of the phase present in annealed samples with $x \leq 4$ as the μ phase. The ferromagnetic metastable phase (A_1) in as-cast samples also presents the structure of μ . For $x \geq 5$, the annealed samples contain the δ phase.

The kinetics were studied for the transformation of the metastable A_1 phase, present in as-cast samples (with $x = 5, 7,$ and 10), into the paramagnetic δ phase. The fraction of the remaining A_1 phase was determined after annealing at temperatures between 400°C and 600°C for 15 min and at 450°C for times between 0 and 2 h. The exponents of the Johnson and Mehl equation were determined for these curves.

Ao meu avô Alexandre e

ao meu filho Rafael

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Frank P. Missell, meu Orientador na acepção plena desta palavra. Ao passar do tempo, minha admiração por ele só tem aumentado. Trabalhar com ele é motivo de orgulho.

Agradeço ao Prof. Hercílio Rechenberg, cuja presteza e o auxílio trouxe inúmeras contribuições a este trabalho.

Agradeço a todas as pessoas que estavam presentes quando precisei. Ao Sérgio Romero e ao Renato Cohen, duas pessoas que pela amizade já bastaria. Ao Iran Amorim, amigo cujo bom humor é a toda prova. Ao Marcelo Lancarotte. Ao Marcos e ao Paulo. Á Virgínia Altoé e ao Augusto Neiva, colegas metalurgistas, cujo apoio direto e indireto juntamente com a experiência sempre contribuíram para o meu trabalho. Agradeço aos demais funcionários e professores do Departamento de Materiais e Mecânica que, ao nos encontrar pelos corredores, pelo simples "olá" já deram uma pequena e valiosa contribuição.

Agradeço ao pessoal do IPT, principalmente ao Fernando Landgraf, cujas discussões e a colaboração sempre foram positivas.

Agradeço aos meus colegas bolsistas: Maurício, Taeko, Marília, Luis, Valquíria e Aguinaldo, pela amizade e pela convivência agradável. Agradeço também à Márcia e à Suelene, pertencentes a nova geração, pelo auxílio dado ao trabalho e pela alegria que as duas proporcionam ao se juntar ao Grupo.

Agradeço aos colegas e professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, pelas contribuições dadas ao meu trabalho e pela amizade que essas pessoas demonstraram.

Agradeço aos meus pais, Martha e Ronaldo, e à minha irmã, Caroline, pelo apoio e incentivo.

Agradeço à Najla e ao Rafael. A existência deles por si só bastou para motivar este trabalho.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Representação esquemática de diversos ímãs de diferentes matérias-primas.
- Figura 2: Análise do mercado de ímãs permanentes (1991) em termos dos valores globais.
- Figura 3: Aplicações automotivas envolvendo ímãs-permanentes. De Croat e Herbst *apud* Livingston [39].
- Figura 4: Microestrutura ideal para um ímã Nd-Fe-B. [50]
- Figura 5: a) Mudança da magnetização de uma fase ferromagnética na região intergranular, sob um campo aplicado H ; b) nucleação de um domínio na mesma direção de H no grão de ϕ ; c) propagação deste domínio ao longo do grão; d) passagem da inversão de magnetização entre dois grãos de ϕ em contato.
- Figura 6: Fluxograma esquemático do método de fabricação de ímãs sinterizados Nd-Fe-B.
- Figura 7: Esquema dos vários tipos de prensagem: a) prensagem isostática; b) prensagem uniaxial paralela à orientação dos grãos e c) prensagem perpendicular à orientação.
- Figura 8: Efeito da variação da temperatura de sinterização de um pó $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ na densidade D , coercividade JH_c , remanência B_r e produto energético $(BH)_{\max}$ [46].
- Figura 9: Efeito do tratamento térmico na coercividade.
- Figura 10: Diagrama de fases do sistema Nd-Fe segundo Landgraf *et al.* [36].
- Figura 11: Medidas termomagnéticas de ímãs sinterizados (curva superior), sinterizados e tratados térmicamente (curva inferior), feitas perpendicularmente à direção da orientação de fácil magnetização (c). Campo aplicado de 100 Oe [42].

Figura 12: T_c em função da %Al (x) de monocristais $Nd_2(Fe_{1-x}Al_x)_{14}B$ segundo Hirosawa *et al.* [28].

Figura 13: T_c e H_A em função da %Al (x) para ligas $Nd_{16}(Fe_{100-x}Al_x)_{78}B_6$ segundo Handstein *et al.* [25].

Figura 14: Definição do ângulo de molhabilidade, θ . [32]

Figura 15: Corte temperatura-concentração no sistema Fe-Nd-Al em 10% at de Al. [19]

Figura 16: Corte temperatura-concentração no sistema Fe-Nd-Al ao longo de 5% at de Al.[20]

Figura 17: Medida termomagnética feita em um ímã Nd-Fe-B-Al, contendo em massa aproximadamente 3% de Al, feita perpendicularmente à direção de fácil magnetização. A curva superior corresponde ao ímã apenas sinterizado. A curva inferior corresponde ao ímã tratado térmicamente [42].

Figura 18: Esquema do forno à arco fabricado no IFUSP [56].

Figura 19: Esquema do magnetômetro de amostra vibrante [56].

Figura 20:a) curva $\sigma \times H$ (histerese); b) curva $\sigma \times T$ e
c) curva $\partial\sigma/\partial T \times T$.

Figura 21: Exemplo de uma curva $\Delta T \times T$ obtida pelo DTA [51].

Figura 22: Exemplo de difratograma.

Figura 23: Esquema do arranjo experimental para a obtenção do espectro Mössbauer [18].

Figura 24: Parâmetros Mössbauer e seus respectivos efeitos [18].

Figura 25: Exemplo de um espectro Mössbauer, pertencente à amostra Nd-20%at.Fe bruta de fusão (acima) e a mesma amostra recosida a 600 °C por 2 horas.

Figura 26: Difratograma da amostra Nd-58%at.Fe-5%at.Al tratada a 600 °C por 20 dias - fase μ . Radiação CuK_{α} .

Figura 27: Difratograma da amostra Nd-47.5%at.Fe-20%at.Al tratada a 850 °C por 30 dias - fase δ . Radiação CuK_{α} .

Figura 28: a) curva $\sigma \times H$ da amostra μ e b) curva $\sigma \times T$.

Figura 29: $\sigma \times H$ da amostra δ após a subtração da pequena contribuição ferromagnética relativa à fase μ .

Figura 30: a) Curva experimental M vs. H para 60 K. b) Curva $H_{SF} \times T$ para a amostra da fase δ .

Figura 31: Espectro Mössbauer da amostra relativa à fase μ .

Figura 32: a) Espectro Mössbauer para a amostra δ a 295 K e b) a 77 K.

Figura 33: Micrografia da amostra μ , com um aumento de 1000x e sem ataque.

Figura 34: Micrografia da amostra relativa à fase δ , aumento de 1000x e sem ataque.

Figura 35: T_c em função da concentração de Al.

Figura 36: H_c em função da concentração de Al.

Figura 37: Análise térmica diferencial de amostras Nd-(20-x)%at.Fe-x%at.Al com $x = 1, 2$ e 5 .

Figura 38: Espectro Mössbauer da amostra Nd-18%at.Fe-5%at.Al bruta de fusão, a temperatura ambiente.

Figura 40: Amostra Nd-19%at.Fe-1%at.Al bruta de fusão. 1000x, sem ataque.

Figura 41: Amostra Nd-16%at.Fe-4%at.Al bruta de fusão. 1000x, sem ataque.

Figura 42: Amostra Nd-15%at.Fe-5%at.Al bruta de fusão. 1000x, sem ataque.

Figura 43: Amostra Nd-13%at.Fe-7%at.Al bruta de fusão. 1000x, sem ataque.

Figura 44: Amostra Nd-10%at.Fe-10%at.Al bruta de fusão. 1000x, sem ataque.

Figura 45: T_c em função da concentração de Al para as amostras tratadas termicamente a 600°C por 2 horas.

- Figura 46: Espectro Mössbauer, a temperatura ambiente, da amostra Nd-18%at.Fe-2%at.Al tratada termicamente a 600°C por 2h.
- Figura 47: Espectro Mössbauer para a amostra Nd-15%at.Fe-5%at.Al tratada termicamente a 600°C por 2h, obtido à temperatura ambiente.
- Figura 48: Amostra Nd-18%at.Fe-2%at.Al tratada termicamente a 600°C por 2 horas. 1000x, sem ataque.
- Figura 49: Micrografia da amostra Nd-13%at.Fe-7%at.Al tratada a 600°C a) por 15min. e b) por 2h. 1000x sem ataque.
- Figura 50: Micrografia da amostra Nd-13%at.Fe-7%at.Al tratada a 450°C por 2h. 1000x sem ataque.
- Figura 51: $\sigma \times H$ para uma amostra Nd-15%at.Fe-5%at.Al tratada a 450°C por 30 min.
- Figura 52: Efeito da temperatura de tratamento na fração remanescente de A_1 para as composições Nd-(20-x)%at.Fe-x%at.Al, x = 5, 7 e 10.
- Figura 53: Fração remanescente de A_1 em função do tempo de tratamento a 450°C para a composição Nd-15%at.Fe-5%at.Al com o ajuste da equação de Johnson e Mehl.
- Figura 54: Fração remanescente de A_1 em função do tempo de tratamento a 450°C para a composição Nd-13%at.Fe-7%at.Al com o ajuste da equação de Johnson e Mehl.
- Figura 55: Fração remanescente de A_1 em função do tempo de tratamento a 450°C para a composição Nd-10%at.Fe-10%at.Al com o ajuste da equação de Johnson e Mehl.
- Figura 56: Efeito do tempo de tratamento a 450°C no comportamento magnético das amostras tratadas ($\sigma \times H$) de composição
- Figura 57: Microestrutura da amostra Nd-15%at.Fe-5%at.Al tratada termicamente a 450°C por 90min.
- Figura 58: Amostra de composição Nd-13%at.Fe-7%at.Al tratada a 450°C por 90min. 1000x sem ataque.

Figura 59: Amostra Nd-10%at.Fe-10%at.Al tratada a 450°C por 60 minutos. 1000x, sem ataque.

Figura 60: Micrografia da amostra Nd-15%at.Fe-5%at.Al-5%at.B bruta de fusão. 1000x, sem ataque.

Figura 61: Micrografia do bruto de fusão da liga contendo Al utilizada para a fabricação do ímã. 1000x sem ataque.

Figura 62: T_c vs. x para amostras brutas de fusão (curva inferior) e tratadas termicamente a 600°C por 2 horas (curva superior).

Figura 63: Secção isotérmica do sistema Nd-Fe-Al a 600°C [19].

Figura 64: Projeção da líquidus do sistema Nd-Fe-B na região rica em Nd [37].

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 : Principais Campos de Aplicações para ímãs permanentes.

Tabela 2: Amostras investigadas com as respectivas composições e tratamentos térmicos.

Tabela 3: Lista dos ângulos 2θ relativos aos picos encontrados no difratograma da fase μ .

Tabela 4: Relação de picos do difratograma da fase δ

Tabela 5: Parâmetros ajustados obtidos do espectro da figura 30 (fase μ).

Tabela 6: Parâmetros obtidos para o espectro da amostra Nd-18%at.Fe-2%at.Al tratada térmicamente (figura 45).

Tabela 7: Parâmetros obtidos para a equação $\xi = e^{kt^n}$ em cada composição.

ÍNDICE

Dedicatória	i
Agradecimentos	ii
Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	viii
1. Introdução	1
1.1. Histórico	1
1.2. Aplicações	4
1.3. A Tese Neste Contexto	7
2. Revisão Bibliográfica	10
2.1. Propriedades Magnéticas Necessárias	10
2.1.1. Mecanismos de Coercividade	11
2.2. Método de Fabricação para os Ímãs Nd-Fe-B	15
2.2.1. Preparação da Liga	15
2.2.2. Moagem	16
2.2.3. Orientação e Compactação do Pó	17
2.2.4. Sinterização e Tratamento Térmico	19
2.3. Ligas Binárias e Ternárias: Nd-Fe, Nd-Fe-B	22
2.4. O Efeito do Al nas Propriedades Intrínsecas da fase	
2:14:1	26
2.5. O Efeito do Al Sobre a Microestrutura dos	
Ímãs Nd-Fe-B	29
3. Procedimento Experimental	33
3.1. Produção de Amostras	33
3.1.1. Composições	33
3.1.2. Fusão das Ligas	33
3.1.3. Tratamentos térmicos	35

3.2. Métodos de Análise	37
3.2.1. Magnetometria	37
3.2.2. Metalografia	42
3.2.3. Análise Térmica Diferencial (DTA)	43
3.2.4. Difração de Raios-X	44
3.2.5. Análise Química por Energia Dispersiva	
Microsonda	46
3.2.6. Espectroscopia Mössbauer	47
4. Resultados e Discussão	51
4.1. Caracterização da Fases μ e δ	51
4.1.1. Difração de Raios-X	51
4.1.1.1. Difratoograma da fase μ	51
4.1.1.2. Difratoograma da fase δ	51
4.1.2. Magnetometria	55
4.1.2.1. Caracterização magnética da fase μ	55
4.1.2.2. Caracterização magnética da fase δ	55
4.1.3. Espectroscopia Mössbauer	59
4.1.4. Metalografia	62
4.2. Amostras Nd-(20-x)%Fe-x%Al Brutas de Fusão	64
4.2.1. T_c em função da concentração de Al	64
4.2.2. H_c em função da concentração de Al	64
4.2.3. Análise Térmica Diferencial	66
4.2.4. Espectroscopia Mössbauer	67
4.2.5. Análise Metalográfica	68
4.3. Amostras Nd-(20-x)%Fe-x%Al Tratadas a 600 °C	73
4.3.1. Magnetometria	73

4.3.2. Espectroscopia Mössbauer	74
4.3.3. Análise Metalográfica	77
4.4. Cinética de Transformação em Amostras Nd-(20-x)%Fe-x%Al	81
4.5. Resultados Finais	92
4.5.1. Concentração de Al na Região Intergranular	92
4.5.2. A liga Nd-15%at.Fe-5%at.Al-5%at.B	92
4.5.3. Ímã Contendo Al	94
4.5.4. Os Diagramas Ternários Nd-Fe-Al e Nd-Fe-B	95
4.5.4.1. Nd-Fe-Al	95
4.5.4.2. Nd-Fe-B	97
5. Conclusão	99
5.1. As Composições Estudadas	99
6. Referências	101

1. Introdução:

1.1 Histórico [6]

O desenvolvimento de ímãs permanentes se deu no começo deste século. No princípio, a capacidade destes materiais era relativamente baixa, sendo que, para a maioria das aplicações tecnológicas, era ainda utilizado o eletro-ímã. Porém, à medida que a qualidade desses materiais foi sendo aperfeiçoada, a substituição dos eletro-ímãs tornou-se geral para a maioria das aplicações. Atualmente, o uso de ímãs permanentes é tão difundido que tornaram-se pré-requisito indispensável para a tecnologia moderna.

A figura 1 serve para ilustrar a evolução desde a virada do século. Ela mostra através de vários tipos de ímãs representados por números, o quanto de volume destes seria necessário para a obtenção do mesmo total de energia magnética. Além disso, as áreas das secções transversais (Φ) são menores conforme se aumenta o valor da indução magnética (B) uma vez que o fluxo magnético ($B \Phi$) é o mesmo para todos. Finalmente, os diferentes comprimentos L dos ímãs correspondem à capacidade de produzir a mesma força magnetomecânica.

O primeiro ímã apresentado na figura 1 (nº1) representa um ímã de aço ao carbono desenvolvido no fim do século passado. Por volta de 1900 um leve aumento das propriedades se deu através do uso de aço ao tungstênio como matéria-prima inicial. Como pode ser observado na figura 1, uma sensível evolução ocorreu com o aparecimento do aço Honda (nº 3) no qual aproximadamente 35% do Fe no aço Fe-W-C fora substituído por Co. Pelo elevado preço do Co comparado ao do Fe, a aplicação tecnológica deste ímã procedeu-se de maneira relativamente lenta. Por este motivo pode-se dizer que a introdução do aço MK (nº 4) por Mishima (uma liga composta de Fe, Ni, Co e Al) foi significativa uma vez que seu preço era três vezes menor que o do aço Honda,

além de possuir um desempenho muito maior (veja a figura 1). Este bom desempenho do aço MK pode ser entendido por mecanismos de endurecimento por precipitação. O aumento nas propriedades magneticamente "duras" do material são devidas principalmente à ocorrência de uma microestrutura que pode ser obtida após um tratamento térmico específico. De fato o aço MK pode ser considerado o precursor da liga Ticonal II desenvolvida em 1936 e mostrada como nº 5 na figura 1. Após uma série de experiências variando-se a composição desta liga, juntamente com diferentes tratamentos térmicos, chegou-se ao material denominado Ticonal G (nº 6). A microestrutura deste material juntamente com o Ticonal II é anisotrópica, e uma das fases de fabricação típica é a de tratamentos térmicos na presença de um campo magnético.

Após dez anos (em 1949) juntamente com este tipo de tratamento térmico efetuou-se um novo processo para a solidificação da liga Ticonal gerando lingotes com grãos orientados. Este tipo de material é referido como Ticonal GG (nº 7 na fig. 1) e finalmente Ticonal XX (nº 8) em 1956.

Avanços posteriores no desenvolvimento de ímãs permanentes ocorreram após a constatação de que era necessária a obtenção de altos valores na anisotropia magnética do material para atingir-se um maior campo coercivo. Nas ligas do tipo Alnico, a anisotropia magnética é obtida através do formato típico dos precipitados presentes em sua microestrutura (anisotropia de forma). Anisotropias magnéticas muito maiores podem ser obtidas quando o material possui uma estrutura cristalina fortemente anisotrópica (das simetrias hexagonais e tetragonais). De fato, em 1936 foi determinado que a fase tetragonal CoPt exibia um campo coercivo elevado devido à presença de uma alta anisotropia magnetocristalina. Porém o preço destas ligas inibiram qualquer tentativa de aplicação comercial. Ferroxdure (ou Ferrite) é outro material que possui esta característica. É um óxido de fórmula geral $M(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6$, onde M representa um (ou mais) metais bivalentes: Ba, Sr e Pb. Apesar do campo coercivo deste material ser alto, sua remanência é relativamente baixa. Este

tipo de material é largamente utilizado devido ao seu baixo custo e alta resistência elétrica, portanto podendo ser utilizado em dispositivos de alta frequência.

A mais de duas décadas que os compostos hexagonais RCo_5 ($R =$ terra-rara) foram descritos como tendo propriedades magnéticas promissoras para a sua utilização como ímã. Inicialmente pensava-se que a anisotropia magnetocristalina extremamente grande devia-se à sub-rede de cobalto. Tentativas em preparar ímãs permanentes com um campo coercivo considerável e altos produtos energéticos foram concentradas em compostos onde o componente R era não-magnético, como o YCo_5 . Foi entendido mais tarde que uma considerável vantagem poderia ser derivada da anisotropia da sub-rede de R pelo uso de terras-raras como o samário. O aperfeiçoamento considerável no desempenho do ímã permanente pelo uso de $SmCo_5$ como matéria prima é mostrado na figura 1, onde $SmCo_5$ é representado pelo nº 9.

Em trabalhos posteriores esperava-se que melhores resultados fossem obtidos utilizando-se de uma composição mais rica em cobalto: a fase TR_2Co_{17} . Os valores de $(BH)_{max}$ e M_r verificados para ímãs Sm_2Co_{17} são superiores aos obtidos para as ligas 1:5 [35]. Entretanto a anisotropia de rede nestes compostos é uniaxial apenas para o Sm .

Das terras-raras, o samário é o que possui uma das menores ocorrências nos respectivos minérios. Isto acarreta o encarecimento desse material. Por outro lado, a maior ocorrência de minérios para a obtenção do cobalto metálico localiza-se na África. A década de 70 foi marcada por turbulências políticas nesse continente o que levou a um aumento drástico no preço do cobalto no mercado mundial [39]. O aumento do custo de produção dos ímãs $SmCo_5$ levou os pesquisadores a buscarem composições que substituíssem o Co por Fe e, se possível, o Sm por uma terra-rara mais abundante.

Finalmente, Sagawa et al. [46], chegaram em composições que resultaram na fase $R_2Fe_{14}B$. As propriedades desses materiais superavam as obtidas pelas

ligas 1:5 , diminuindo o custo do material e a área necessária, em termos do corte transversal, sendo representados na figura 1 pelo nº 12.

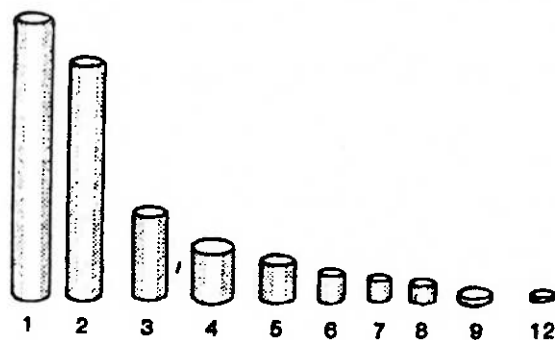


Figura 1: Representação esquemática de diversos ímãs de diferentes matérias-primas. O máximo produto energético $(BH)_{max}$ aumenta de maneira abrupta da esquerda para a direita. A variação correspondente de B e H é refletida na variação nas áreas das seções transversais (ϕ) e na variação dos comprimentos L dos ímãs, respectivamente.[6]

1.2.Aplicações:

O mercado global dos ímãs permanentes está dividido, em termos de valor associado, conforme a figura 2. Pode ser constatado que a maior fatia pertence aos ferrites. Isto se deve ao seu custo reduzido que ainda o torna uma opção interessante para algumas aplicações. Porém uma parte significativa do mercado já é ocupada pelo Nd-Fe-B, seguido pelas ligas Terra-Rara-Cobalto, AlNiCo e outros.

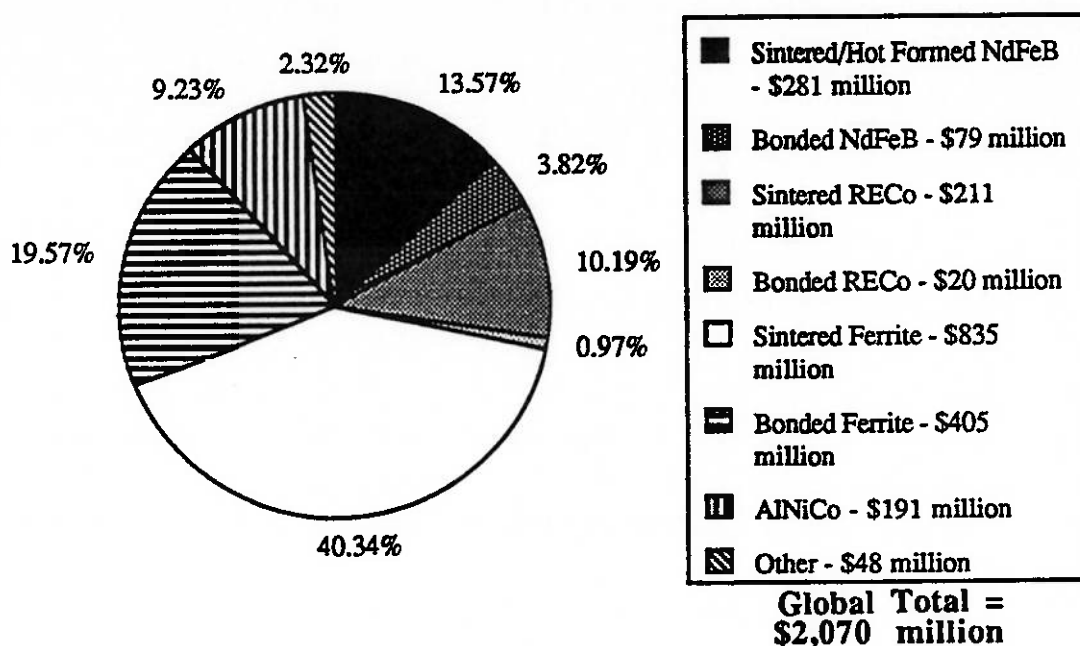


Figura 2: Análise do mercado de ímãs permanentes (1991) em termos dos valores globais¹.

Igualmente ilustrativa é a análise das áreas nas quais os ímãs permanentes são aplicados. Estas áreas específicas estão listadas na tabela 1. A principal utilização de ímãs permanentes se dá em motores e geradores. Isto abrange tanto as aplicações domésticas quanto industriais. Exemplos de geradores produzidos em larga escala são os dínamos utilizados em bicicletas e alternadores, e os vários tipos de motores, desde os motores miniaturizados de potência muito baixa (alguns μW) que são usados em relógios de pulso, até os motores de alta potência ($> 100\text{kW}$) utilizados na indústria. Uma proporção substancial de ímãs permanentes é utilizada pela crescente indústria de informática e telecomunicações, e o restante das aplicações divide-se igualmente entre os dispositivos acústicos e os magnetomecânicos. Outras aplicações são descritas na tabela 1.

¹Fonte: Gorham Advanced Materials Institute, maio 1991

Motores e Geradores	Telecomunicações, Informática, Dispositivos de controle e medidas	Dispositivos acústicos	Dispositivos Magnetomecânicos
motores de c. c.; motores de arranque; motores de passo.	interruptores; sensores; tubos de guia-de-onda; dispositivos para automação; transdutores eletro-mecânicos.	autofalantes; fones-de-ouvido; microfones; elementos do "pick-up".	suportes engates mancais separadores magnéticos.

Tabela 1 : Principais Campos de Aplicações para ímãs permanentes.

Uma outra maneira de se visualizar a utilização de ímãs-permanentes é o número de itens que um automóvel totalmente equipado possui destes materiais: aproximadamente trinta (figura 3).

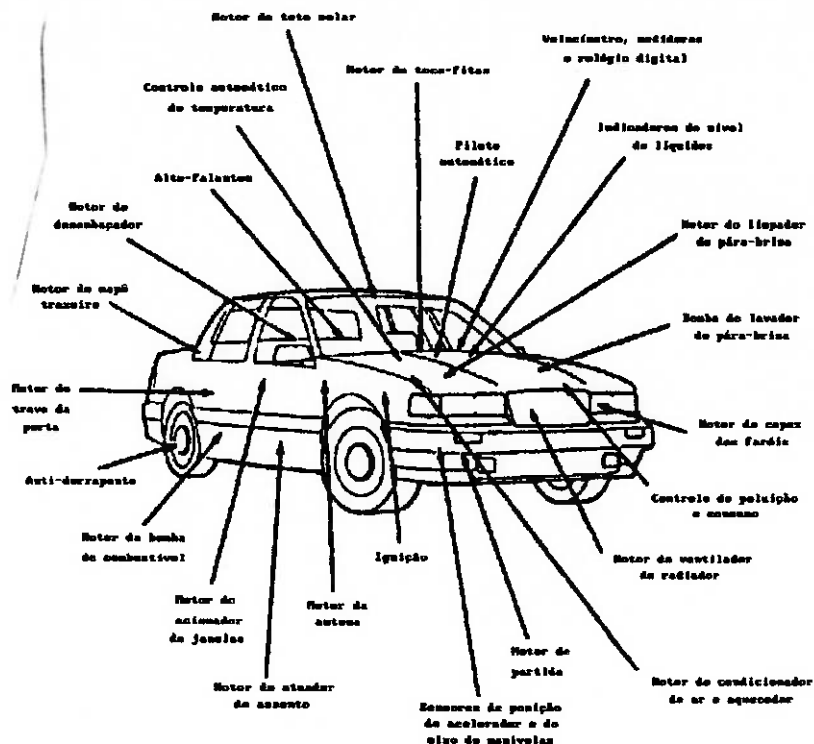


Figura 3: Aplicações automotivas envolvendo ímãs-permanentes. De Croat e Herbst *apud* Livingston [39].

1.3. A TESE NESTE CONTEXTO:

Em 1984 iniciou-se no IFUSP o estudo de ligas e ímãs Nd-Fe-B produzidos por resfriamento rápido. A partir de 1985, o grupo de Materiais Magnéticos do IFUSP, em cooperação com o IPT, iniciou o desenvolvimento do processo de fabricação por metalurgia do pó. Estudos de coercividade e das propriedades intrínsecas dessas ligas também foram realizados no IFUSP.

Durante mais de um ano, a partir de 1988, o grupo teve como pesquisador visitante o Dr. Gerhard Schneider, proveniente do Max-Planck-Institut für Metallforschung em Stuttgart, Alemanha. Com o Dr. Schneider, o grupo iniciou

pesquisas sobre as fases intergranulares dos ímãs Nd-Fe-B. Este estudo consistiu em analisar ligas dos sistemas Nd-Fe e Nd-Fe-B que permitissem a compreensão das fases existentes na região intergranular, e o papel das mesmas nos mecanismos de coercividade dos ímãs.

Como resultado deste estudo, o grupo identificou a existência de uma fase metaestável A_1 ferromagnética, tanto nas ligas binárias como nas ternárias ricas em Nd, sendo estudado o seu efeito na coercividade dos ímãs. Também foi identificada uma nova fase estável no binário, Nd_5Fe_{17} , o que possibilitou a alteração do respectivo diagrama de fases.

Depois que se dominou a técnica de fabricação dos ímãs baseados no sistema Nd-Fe-B, iniciaram-se estudos para a otimização de suas propriedades. Uma das maneiras para tanto foi a de adicionar elementos de liga que alterassem tanto a microestrutura do ímã e/ou a estrutura da fase $Nd_2Fe_{14}B$.

O estudo da adição do alumínio teve como origem o fato de que o mesmo é um contaminante. A sua origem pode ser tanto da matéria prima (terra-rara) como do cadinho de alumina no qual a liga é fundida. Neste caso o líquido ataca as paredes do mesmo, reduzindo a alumina e trazendo Al para o líquido. A consequência para o ímã é um aumento substancial do seu H_c , conforme será discutido adiante. Este resultado levou vários autores a estudarem mais detalhadamente esta adição. Entretanto existia uma lacuna na literatura em relação às fases presentes na microestrutura destes ímãs, assim como suas respectivas transformações após os tratamentos normalmente efetuados.

O objetivo deste trabalho é de preencher, em parte, esta lacuna, caracterizando as fases que surgiram graças à adição de Al aos ímãs Nd-Fe-B. Para tanto utilizou-se da técnica empregada para o estudo das fases intergranulares: o de estudar o sistema Nd-Fe, porém agora adicionando-se Al ao mesmo. A importância desta caracterização está na compreensão das alterações nas propriedades dos ímãs devido a esta adição, além de fornecer parâmetros ao processo de fabricação dos mesmos. Porém, o aspecto mais central

deste trabalho será o de estudar detalhadamente a região rica em Nd no sistema Nd-Fe-Al.

Para isso, serão feitas análises microestruturais, estruturais e magnéticas. A partir destas análises serão determinadas as correlações entre microestrutura e propriedades magnéticas, sendo também determinadas as cinéticas de transformação das fases que alteram estas propriedades.

2. Revisão Bibliográfica:

2.1. Propriedades Magnéticas Necessárias:

As propriedades requeridas para um ímã permanente são: i) que mantenha uma magnetização espontânea, criada por um campo externo aplicado, na temperatura ambiente e acima desta e ii) quando for aplicado um campo em sentido oposto à sua magnetização, este material resista à desmagnetização até valores significativos desse campo. Estas propriedades **extrínsecas** são dadas, respectivamente, pela remanência $B_r (= \mu_0 M_r)$ e pelo campo coercivo H_c , este último correspondendo ao valor do campo no qual a magnetização atinge o valor nulo. Uma outra medida seria a do produto energético máximo $(BH)_{\max}$ que implicitamente está relacionada com as propriedades acima e que fornece, além disso, um parâmetro de projeto no qual o ímã será utilizado. É importante salientar que o fator determinante destas propriedades é a microestrutura do ímã.

As propriedades **intrínsecas** são aquelas que dependem da estrutura cristalina e da composição química. Estão nelas incluídas a temperatura de Curie T_c , a magnetização de saturação M_s e o campo de anisotropia H_A . A maximização desses valores são igualmente importantes uma vez que, por exemplo, a T_c deva ser suficiente para que, sob a temperatura de operação do dispositivo no qual o ímã será empregado, o mesmo mantenha as suas propriedades [16].

No caso dos ímãs Nd-Fe-B, as propriedades intrínsecas da fase $Nd_2Fe_{14}B$ (ϕ) são:

$$T_c = 310^\circ \text{C}$$

$$H_A = 73 \text{ kOe} \quad (\text{temperatura ambiente})$$

$$M_s = 1.61 \text{ T}$$

2.1.1: Mecanismos de Coercividade:

A coercividade é uma propriedade extrínseca que depende diretamente da microestrutura. Entender o mecanismo pelo qual esta afeta o H_c é importante uma vez que indicará quais as variáveis microestruturais que deverão ser controladas.

A coercividade é responsável em manter a magnetização de saturação em um campo nulo e em resistir ao efeito desmagnetizante de um campo externo. Em um material altamente anisotrópico, a inversão da magnetização deverá, teoricamente, ocorrer através da rotação coerente da magnetização. Neste caso H_c seria igual ao campo de anisotropia H_A , de acordo com a teoria de Stoner e Wohlfarth [55].

O que se observa na realidade são valores de H_c bem menores que H_A . Outros fatores influem na coercividade e na inversão da magnetização nos ímãs terra-rara - metal de transição: *nucleação* de domínios com magnetização invertida e *migração* das paredes de domínios. O resultado disso é que $H_c \ll H_A$. Esta redução do H_c deve-se principalmente à importante influência de defeitos microestruturais. Na fabricação de ímãs permanentes, portanto, o controle sobre a microestrutura é essencial para reprimir a drástica redução da coercividade que os defeitos e inhomogeneidades acarretam.

No caso de ímãs Nd-Fe-B, o principal mecanismo é o da nucleação de domínios com magnetização invertida [16]. O fenômeno da nucleação dá-se pela formação sob um campo inverso H_n de um pequeno domínio cuja magnetização é oposta à saturação. Uma vez o núcleo formado, este propaga-se imediatamente através de todo o volume à sua disposição, resultando em uma magnetização totalmente invertida, se nada restringir o movimento das paredes de domínio. Este é o caso de um material homogêneo onde a energia da parede de domínio é independente da posição e onde, portanto, $H_c = H_n$. Em um material cristalino, os defeitos levam a um valor de H_n muito pequeno. Experimentalmente,

entretanto, H_n é função do volume (v) de tal modo que, diminuindo-se v este valor pode atingir $0.1 H_A$. Esta é uma propriedade muito importante e permite a preparação de ímãs com altas coercividades. Em um material policristalino normal, entretanto, o número de defeitos é significativo.

A microestrutura que minimiza estes efeitos é aquela onde: 1) o tamanho de grão é o menor possível; 2) este grão possui a menor densidade de defeitos possível, principalmente em sua superfície; 3) os grãos estão isolados magneticamente uns dos outros por uma fase não ferromagnética e 4) os grãos encontram-se orientados entre si. [50]

A inversão da magnetização ocorrerá em cada grão de maneira independente, através da nucleação em defeitos na superfície do grão, e não afetará seus vizinhos, que poderão ter valores de H_n tanto maiores como menores. Para os ímãs Nd-Fe-B, a situação ideal está esquematizada na figura 4. Nela podemos observar os grãos da fase magnética principal ϕ isolados por um filme rico em Nd.

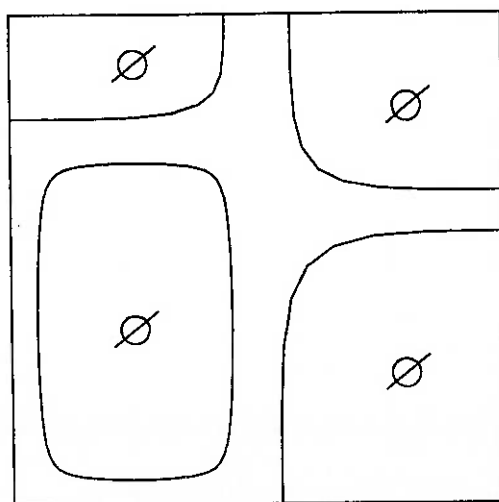


Figura 4: Microestrutura ideal para um ímã Nd-Fe-B. [50]

Entretanto, esta microestrutura dificilmente é a encontrada entre os ímãs. Na região intergranular, a existência de outras fases ferromagnéticas com H_c inferior ao da fase ϕ e em contato com a mesma, possibilitam a nucleação de domínios com magnetização inversa. Isto levará à uma inversão de magnetização em campos magnéticos mais baixos. O processo, quando é aplicado um campo em sentido contrário ao da magnetização, ocorre da seguinte maneira:

A fase ferromagnética presente na região intergranular, em contato com o grão de ϕ , inverte sua magnetização facilmente, uma vez que possui um H_c menor que o de ϕ (figura 5a). Como esta fase está em contato com ϕ , por interação de troca, nucleará no grão um domínio com a mesma orientação do campo aplicado (figura 5b). As paredes deste domínio movimentar-se-ão até que preencham todo o grão de ϕ (figura 5c).

O contato entre os grão de ϕ poderia promover um efeito similar. Supõe-se que um grão tenha sua magnetização invertida antes que a de um grão vizinho. Caso estes estejam em contato, a interação de troca na região de contato fará com que ocorra a nucleação de um domínio nesse local no grão que ainda não teve sua magnetização alterada (figura 5d). Com isto a mudança na magnetização será mais fácil do que na situação em que os grãos estão desconectados.

O resultado destes processos é de que $H_c^{ideal} > H_c^{real}$. Isto porque a rotação coerente da magnetização em H_c foi suplantada por mecanismos onde defeitos favorecem a nucleação e o crescimento de domínios de magnetização invertida. Este mecanismo requer um campo magnético menor para a inversão da magnetização. Portanto o valor de H_c será menor do que na microestrutura ideal.

Portanto o controle da microestrutura promoverá o aumento da coercividade no ímã. Um exemplo disto está na escolha da composição. No ímã Nd-Fe-B a composição utilizada não é a estequiométrica da fase ϕ por esse motivo. É acrescentado Nd, além da composição estequiométrica de ϕ , no ímã (15%at.Nd-77%at.Fe-8%at.B) para se evitar a formação de Fe- α , além de aumentar

a quantidade de fase rica em Nd.

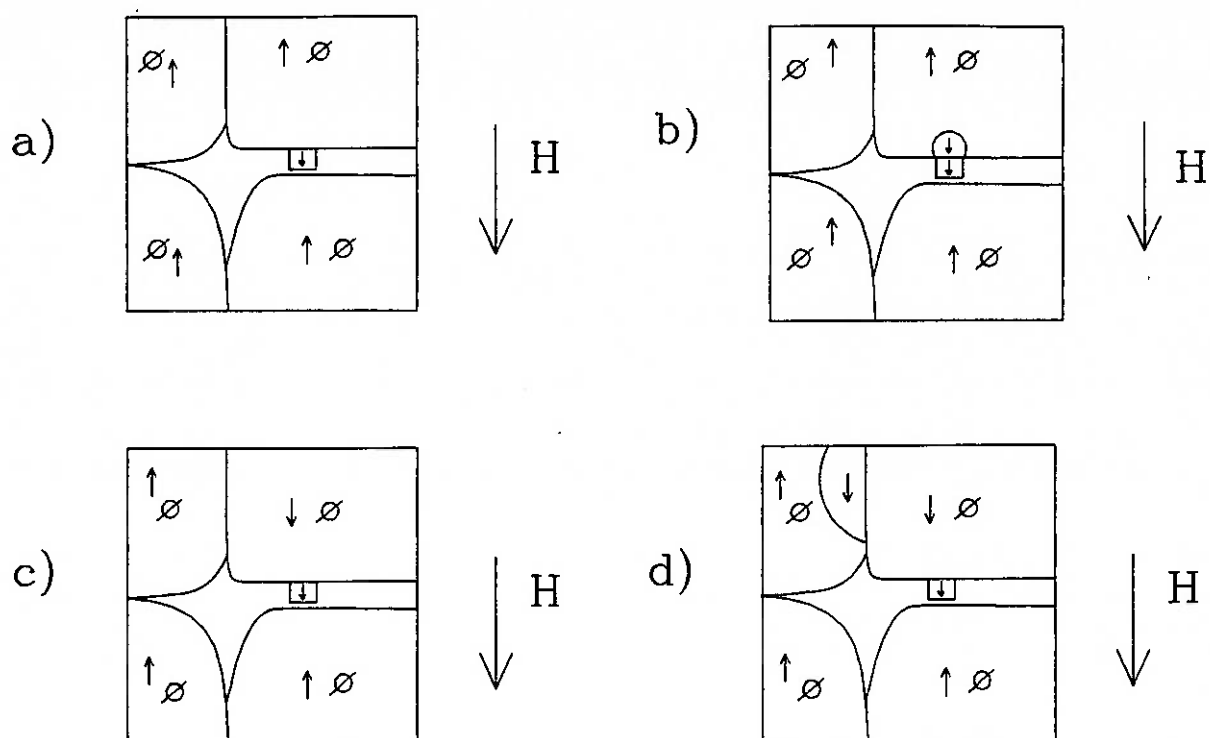


Figura 5: a) Mudança da magnetização de uma fase ferromagnética na região intergranular, sob um campo aplicado H ; b) nucleação de um domínio na mesma direção de H no grão de ϕ ; c) propagação deste domínio ao longo do grão; d) passagem da inversão de magnetização entre dois grãos de ϕ em contato.

A importância da região intergranular nestes mecanismos é clara. Assim, o entendimento das fases existentes na mesma levará a um controle cada vez mais fundamentado sobre o H_c , tanto no que diz respeito à alterações na composição do ímã por elementos adicionais, como nos tratamentos térmicos efetuados em sua fabricação.

2.2. Método de Fabricação para os Ímãs Nd-Fe-B:

O método largamente utilizado para a fabricação de ímãs Nd-Fe-B é a Metalurgia do Pó. O fluxograma do processo de fabricação está esquematizado na figura 6:

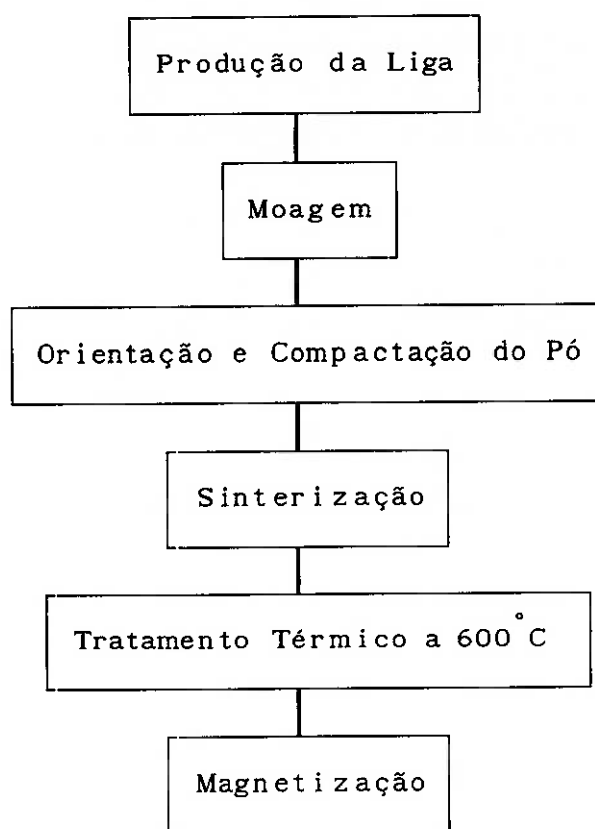


Figura 6: Fluxograma esquemático do método de fabricação de ímãs sinterizados Nd-Fe-B.

2.2.1. Preparação da Liga:

A preparação da liga consiste ou na utilização dos elementos puros já previamente reduzidos e refinados a partir de seus óxidos, ou na utilização da

mistura de óxidos puros de seus componentes, reduzindo-os conjuntamente através da calciotermia. No primeiro tipo de processo as vantagens estão no controle do teor de oxigênio e na pureza da liga obtida. O produto final estará na forma de lingotes. A desvantagem está concentrada no fator econômico uma vez que a matéria prima, devido às suas especificações, possui um preço elevado, comparando-se aos seus respectivos óxidos. O pó obtido na redução por cálcio possui um alto teor de oxigênio resultante, além do aumento na concentração de impurezas. Além disso, a granulometria do pó é bastante grosseira, sendo necessária uma série de moagens. A principal vantagem é o menor custo de matérias-primas.

A composição ótima para a liga foi determinada por Sagawa *et al.* [46] como sendo 15%at.Nd-77%at.Fe-8%at.B. Esta composição evita a formação de Fe- α além de prover as perdas por oxidação durante as etapas seguintes do processo.

2.2.2. Moagem :

A moagem é uma etapa importante no processo [6] uma vez que nela será determinada a distribuição granulométrica do pó e conseqüentemente seu diâmetro médio. Esta etapa é vulnerável à contaminação por oxigênio. A fim de se evitar que esta contaminação ocorra, o pó é mantido em atmosfera inerte (argônio). Durante a moagem, o material é mantido selado dentro dos moinhos. Utilizam-se solventes orgânicos como refrigeradores com o pó imerso nos mesmos durante a etapa final da moagem. Podem ser utilizados: cicloexano, tolueno e até água. Devido à presença de fases ricas em terra-rara, existe o risco de explosão no processo, principalmente quando são utilizados solventes clorados, assim os solventes mais apropriados são o tolueno e a água.

O objetivo da moagem é obter-se partículas monocristalinas garantindo-se, assim, a possibilidade de orientação das partículas através da aplicação de um campo magnético, antes ou durante a compactação. O tempo de moagem determinará

a distribuição granulométrica do pó. Para tempos muito curtos, o pó resultante terá uma distribuição grosseira. Por outro lado, tempos muito longos aumentarão a quantidade de terra-rara oxidada. O estudo feito por Ormerod (Ormerod *Apud* Buschow [6]) mostra que ocorre perda de terra-rara durante a moagem devido a sua oxidação. Portanto este fator deverá ser levado em conta na fabricação da liga, colocando-se terra-rara em excesso.

2.2.3. Orientação e Compactação do Pó:

Com o objetivo de se obter um ímã anisotrópico é necessário que o pó sofra um processo de orientação através de um campo magnético aplicado. O grau de orientação dependerá não só do tamanho de partícula mas também da quantidade de fases não magnéticas presentes e do formato das partículas. Após a orientação, dentro da matriz, o pó é prensado com o objetivo de se obter uma compactação, que influenciará a densidade final do ímã após a sinterização. Assim, é necessário que se apliquem pressões elevadas na compactação do pó, em torno de 200 MPa, porém não o suficiente a ponto de anular o efeito da orientação do pó. O processo todo pode ser efetuado em prensagem uniaxial ou por prensagem isostática.

Na prensagem isostática a orientação do pó precede a compactação e é feita através da aplicação de um campo pulsado longitudinal da ordem de 100 kOe. Neste momento o pó já está confinado na matriz. A matriz normalmente é fabricada com resinas elásticas, que possibilitem a prensagem de maneira uniforme em todas as direções.

A prensagem uniaxial pode ser feita de duas maneiras: a pressão poderia ser aplicada paralela à orientação ou perpendicular à mesma. Nos dois casos a orientação e compactação ocorrem concomitantemente na mesma ferramenta.

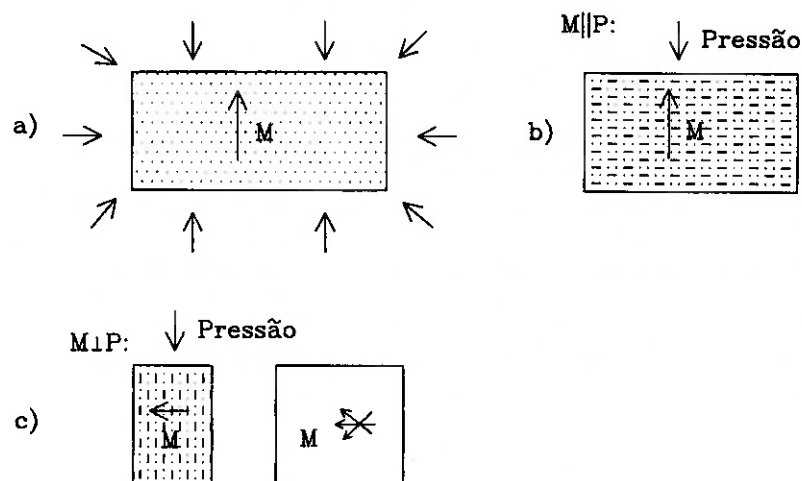


Figura 7: Esquema dos vários tipos de prensagem: a) prensagem isostática; b) prensagem uniaxial paralela à orientação dos grãos e c) prensagem perpendicular à orientação.

Chin *et al.* [7] compararam os três métodos de prensagem em termos do grau de orientação do compactado antes e depois da sinterização. Os resultados mostram que antes da sinterização o método que apresenta o maior grau de orientação é o da prensagem uniaxial com o campo aplicado perpendicularmente. O menor grau de orientação é obtido pela prensagem isostática.

Após a sinterização, o método que resulta no ímã de melhor grau de orientação é o da prensagem isostática. O segundo melhor método é o da prensagem uniaxial com o campo aplicado perpendicularmente ao sentido da pressão aplicada. Uma possível explicação para esta discrepância, segundo Chin *et al.* [op. cit] seria a de que nos processos uniaxiais as deformações causadas pela ferramenta provocam durante a sinterização a recristalização dos grãos de ϕ . Outro fato curioso é o de que após a sinterização, o grau de orientação é maior do que no compactado verde. Isto é explicado pela

possibilidade de orientação entre os grãos, quando os mesmos estão envolvidos pela fase líquida, devido à anisotropia magnetocristalina.

2.2.4. Sinterização e Tratamento Térmico:

A sinterização por fase líquida é um processo que é essencial para a obtenção de altos valores de magnetização e campo coercivo nos ímãs produzidos por metalurgia do pó. Enquanto que na etapa anterior de compactação obteve-se densidade a verde com valores próximos a 65% da teórica, densidades muito maiores são obtidas após a sinterização - entre 95 a 99% da densidade teórica (determinada pela estrutura cristalina) [3].

Valores altos para a densidade não são importantes apenas para que se obtenha valores de densidade de fluxo magnético altos. Ao mesmo tempo o processo reduz a porosidade do ímã, o que resulta numa maior resistência à corrosão e confere ao material uma resistência mecânica maior.

A sinterização pode ser efetuada sob atmosfera protetora de argônio (SmCo_5) ou sob vácuo ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). As temperaturas de sinterização têm seus valores ótimos conforme se varia o material e seus elementos de liga. Na figura 8 podem ser observadas as variações que ocorrem nas propriedades físicas dos ímãs conforme varia-se a temperatura de sinterização. Uma otimização nos valores de H_c é obtida através de tratamentos térmicos a 600°C efetuados após a sinterização, por um tempo relativamente curto (~ 1 h). Este tratamento será discutido com mais detalhes adiante.

No caso de Nd-Fe-B, o efeito benéfico da sinterização por fase líquida concentra-se na formação de um filme rico em Nd em torno dos contornos de grão o que os isola entre si. Além disso a formação desta fase líquida ocorre a temperaturas baixas o que leva a uma densificação, sem necessariamente acarretar em um aumento do tamanho de grão.

Nos ímãs sinterizados 15%at.Nd-77%at.Fe-8%at.B, na temperatura de

sinterização, três fases são estáveis: ϕ , η e um líquido rico em Nd. Será agora analisada apenas a fase rica em Nd, de importante papel no ímã sinterizado de Nd-Fe-B. Ocorre a solidificação desta fase imediatamente após a sinterização e vários autores [15] [48] [51] constataram a existência de uma fase metaestável nos contornos de grão. Esta fase foi denominada A_1 por Schneider *et al.* [51]. A fase A_1 , que também está presente no binário Fe-Nd [36] [49], é dissolvida após o tratamento térmico de recozimento. A fase A_1 piora as propriedades dos ímãs por ser também magnética, prejudicando o desacoplamento magnético entre os grãos. O produto estável de solidificação deste líquido são as fases ϕ , η e Nd, segundo Schneider *et al.* [50]. Mas Landgraf *et al.* [37] determinaram que o produto de solidificação termina no binário Nd-Fe eutético, o que explica a presença da fase A_1 , também encontrada neste sistema binário. Assim, o produto de solidificação do líquido é ϕ , η , Nd e a fase metaestável A_1 .

É importante salientar a importância do tratamento térmico, feito após a sinterização, a 600°C por $\pm 1\text{h}$. Este tratamento melhora sensivelmente o H_c (ver figura 9) devido à mudanças microestruturais que o mesmo provoca. As mudanças que ocorrem durante o tratamento e as suas conseqüências ainda são motivo de discussão. Existe a hipótese da ocorrência de um alisamento da superfície do grão de ϕ , o que eliminaria regiões onde a anisotropia sofresse reduções locais. Caso contrário, ocorreria a nucleação de domínios de magnetização invertida nas rugosidades do grão, diminuindo o H_c . Esta hipótese foi levantada pelo trabalho de Hirosawa *et al.* [28].

Outra hipótese é a de que o aumento da coercividade se dá pela eliminação da fase metaestável A_1 da região intergranular do ímã durante o tratamento térmico. A existência de A_1 em contato com os grãos de ϕ resultaria em regiões onde domínios com magnetização invertida possam nuclear nesses grãos. Esta hipótese foi apresentada no trabalho de Schneider *et al.* [51] e é nela que este trabalho se baseia.

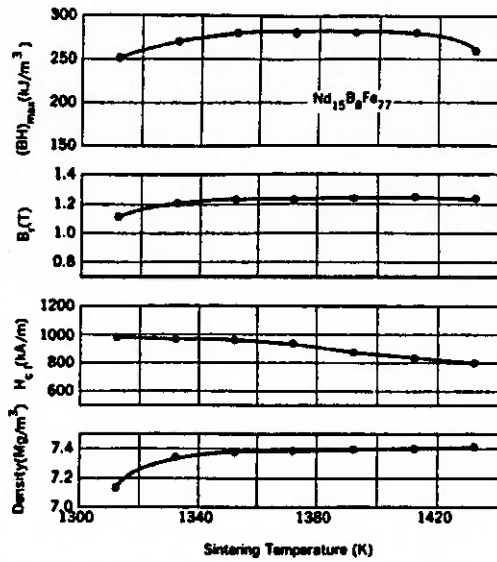


Figura 8: Efeito da variação da temperatura de sinterização de um pó $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ na densidade D , coercividade $J H_c$, remanência B_r e produto energético $(BH)_{max}$ [46].

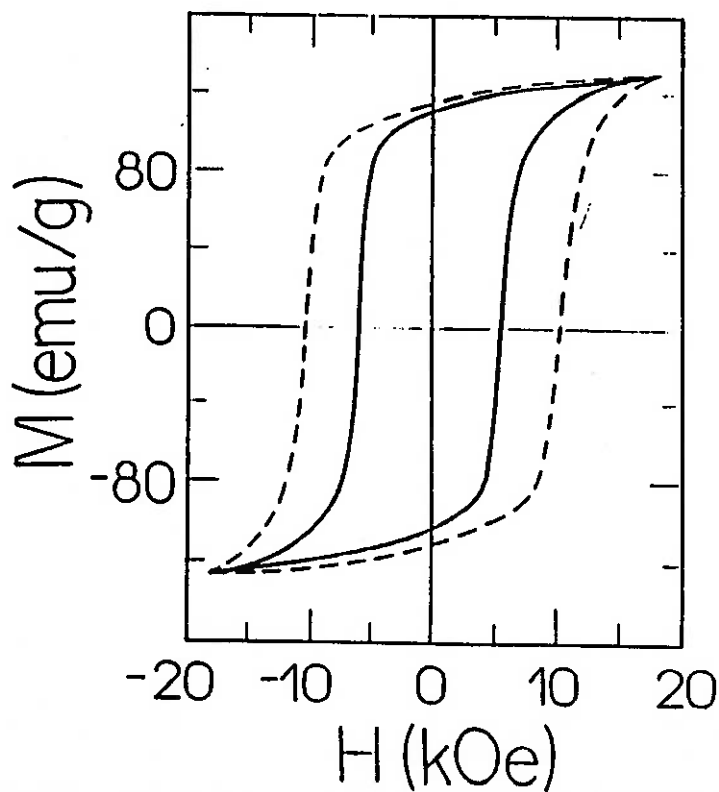


Figura 9: Efeito do tratamento térmico na coercividade: (—) ímã sinterizado; (- -) ímã sinterizado tratado térmicamente a $600^{\circ}C$ por 1h [51].

2.3. Ligas Binárias e Ternárias: Nd-Fe , Nd-Fe-B :

O estudo detalhado de ligas Nd-Fe e Nd-Fe-B é importante para a compreensão das fases intergranulares nos ímãs Nd-Fe-B. Ele permite o entendimento das transformações de fase que ocorrem nesta região e as conseqüências destas nas propriedades magnéticas dos ímãs, principalmente seu papel na coercividade.

As ligas "modelo" binárias, Nd-20%at.Fe e Nd-10%at.Fe, possuem composições próximas à do eutético e são importantes como sistemas limites. Lembramos que Landgraf *et al.* [37] mostraram que a solidificação do ímã termina no binário Nd-Fe.

Foram utilizadas ligas "modelo", de composições em torno de 80%at.Nd-15%at.Fe-5%at.B (encontrada por Schneider¹ para o líquido formado na sinterização), para estudar a região intergranular. Esta região possui dimensões da ordem de nanômetros, o que dificulta a maioria das técnicas experimentais para a observação direta. A presença majoritária da fase ϕ mascara as transições magnéticas que possam ocorrer nesta região e que indicariam a presença de fases ferromagnéticas. Análises químicas por Análise de Energia Dispersiva ficam dificultadas devido à sua dimensão. Microscopia eletrônica de transmissão, devido ao método de preparação da amostras, fica sujeita à presença de artefatos. Metalografia óptica é igualmente difícil devido à problemas de preparação de amostras pelo freqüente arrancamento justamente da região intergranular. Portanto a utilização de ligas modelo é uma opção atrativa.

Por este motivo Schneider *et al.* [51] estudaram ligas binárias e ternárias com altas concentrações de Nd. Nas amostras binárias brutas de fusão (fabricadas em forno-a-arco) determinaram a presença de uma fase metaestável

¹Tese de Doutorado

denominada A_1 com $T_c = 245$ C. Esta transição magnética também foi encontrada para amostras que solidificaram em taxas de resfriamento menores, juntamente com a fase Nd_2Fe_{17} . As amostras recozidas a 600°C por 2 horas apresentaram Nd_2Fe_{17} , A_1 e uma fase com $T_c = 230^\circ\text{C}$. Esta transição posteriormente foi identificada como pertencente a uma nova fase estável do sistema Nd-Fe, Nd_5Fe_{17} [36]. O novo diagrama binário Nd-Fe é representado na figura 10.

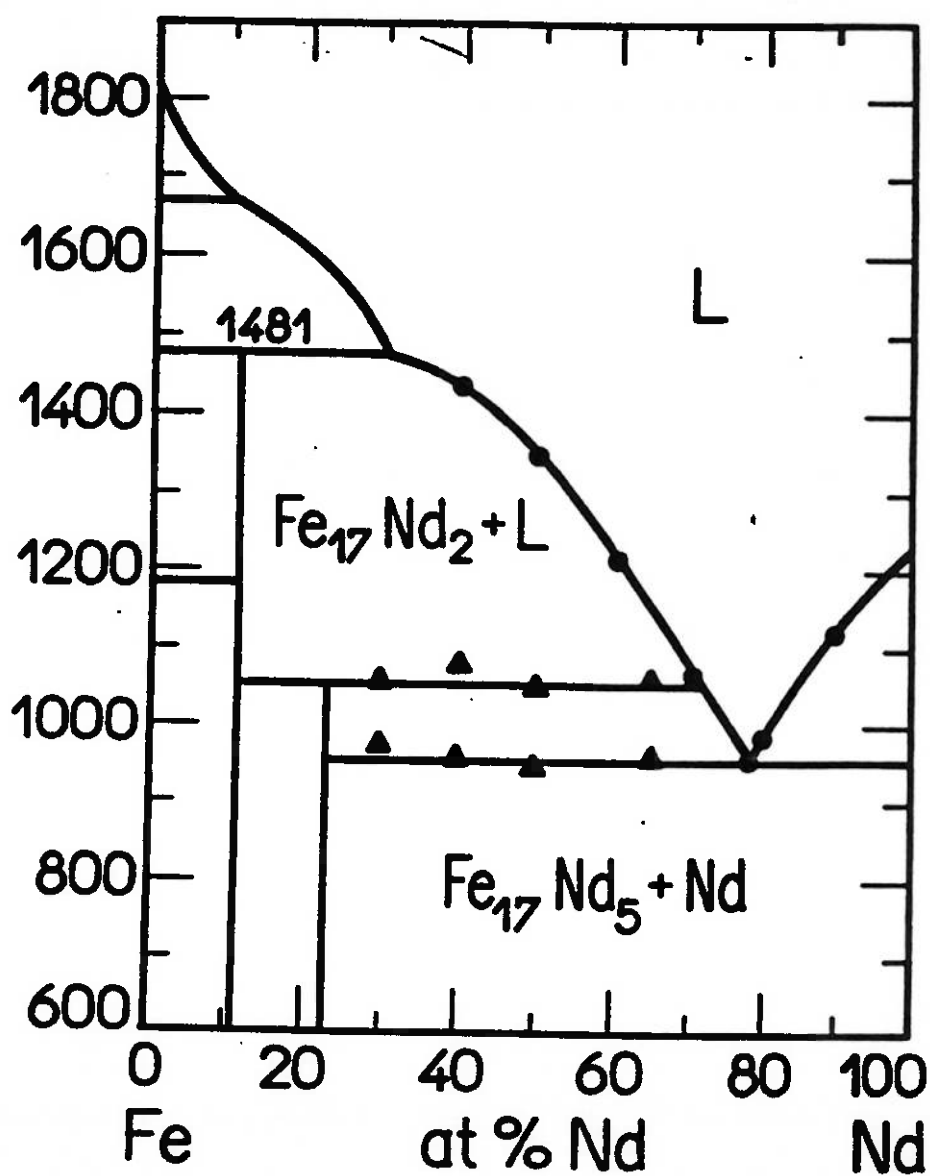


Figura 10: Diagrama de fases do sistema Nd-Fe segundo Landgraf et al. [36].

A fase A_1 também foi encontrada nas ligas ternárias brutas de fusão de composições:

Nd-15%at.Fe-5%at.B, Nd-53.5%at.Fe-6.5%at.B e Nd-73.5%at.Fe-6.5%at.B.

Após recozimento A_1 desaparece, dando lugar à fase ϕ . Em ligas de composições próximas à do ímã, a presença de A_1 também foi constatada. Nozières [42], através de medida perpendicular ao eixo de orientação do ímã, encontrou, na curva do momento em função da temperatura, uma transição correspondente à fase A_1 (figura 11).

O estudo feito por Schneider *et al.*[51] em ímãs sinterizados mostra um aumento do H_c destes ímãs após o tratamento térmico a 600°C (figura 9). Estes autores concluíram que este aumento no campo coercivo deve-se à eliminação da fase A_1 durante o recozimento.

A fase A_1 foi também estudada por outros autores [36] [48] [49] [22]. Schneider *et al.* [52] e Landgraf *et al.* [36] observaram sua microestrutura que se apresenta na forma de um eutético fino com a fase Nd. Na literatura é possível encontrar várias tentativas para a obtenção da estrutura cristalina e composição da fase A_1 . Hadjipanayis *et al* [22] encontraram, para A_1 , uma relação para Fe/Nd de 4/1 via análise de energia dispersiva. Também apresentaram alguns valores de d associados a esta fase sem no entanto mostrar o difratograma. Knoch *et al* [30] investigaram A_1 em uma liga ternária Nd-15%at.Fe-5%at.B e encontraram uma relação Fe/Nd de 1.1/1. Givord *et al.* [17] através do momento magnético desta fase, encontrou a relação Fe/Nd entre 2.6/1 e 3/1. A discrepância entre os resultados encontrados é devida ao tamanho reduzido ($\sim 1 \mu\text{m}$) de A_1 no eutético com Nd, não podendo, portanto, ser analisada, tanto por análise química como por difração de raio-X.

No binário também se encontrou, em amostras analisadas em DTA e por tratamento à 600°C por 1h, uma fase metaestável com a mesma T_c da fase A_1 , porém com uma microestrutura diferente, na forma de lamelas na matriz Nd. Esta fase foi denominada A_1' [36].

A conexão entre as ligas "modelo" e a região intergranular foi feita por Landgraf *et al.* [37]. Neste importante trabalho, os autores afirmam que a solidificação da fase líquida na sinterização se dá pela formação da fase η primária terminando no eutético binário Nd-Fe. Isto explicaria a formação de uma fase binária A_1 na região intergranular da liga ternária.

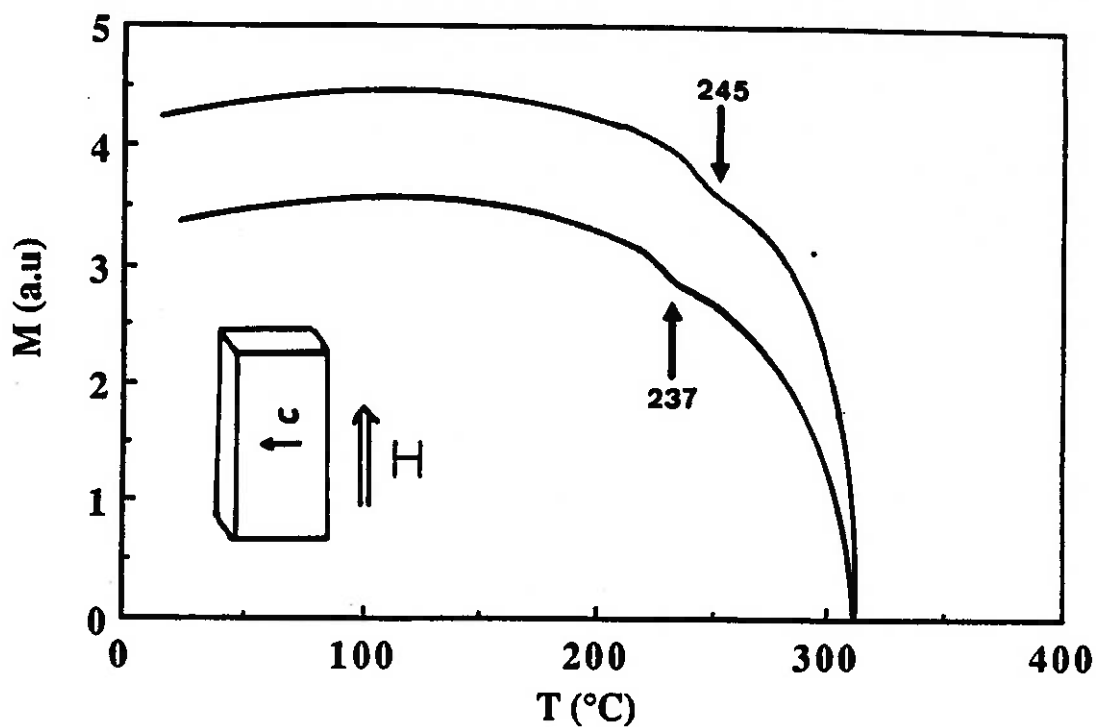


Figura 11: Medidas termomagnéticas de ímãs sinterizados (curva superior), sinterizados e tratados termicamente (curva inferior), feitas perpendicularmente à direção da orientação de fácil magnetização (c). Campo aplicado de 100 Oe [42].

2.4. O Efeito do Al nas Propriedades Intrínsecas da Fase 2:14:1:

Um dos primeiros trabalhos a estudar as alterações nas propriedades intrínsecas da fase ϕ devido à adições de Al na composição das ligas foi o de Abache; Oesterreicher [1]. Os seus resultados mostram de maneira geral uma piora nos valores do campo de anisotropia H_A e da temperatura de Curie T_c .

Hirosawa *et al.* [28] estudaram monocristais da fase ϕ contendo diferentes concentrações de Al. Conforme pode ser observado na figura 12, seus resultados mostram uma diminuição da T_c em função da quantidade de Al. Constataram o decréscimo linear da magnetização de saturação com a concentração de Al. Outros autores obtiveram resultados concordantes, tais como Rodewald *et al.* [44], Handstein *et al.* [25], Lin *et al.* [38], Kou *et al.* [34] e Endoh *et al.* [12]. Todos concordam que o Al na fase ϕ diminui seu campo de anisotropia H_A , conforme pode ser visto na figura 13.

Entretanto, Rodewald *et al.* [44] e Handstein *et al.* [25] observaram que o H_c aumentava com o teor de Al. Handstein *et al.* constatou que, além disso, existia um valor mínimo para a concentração de Al (6% na composição de sua liga) a partir do qual a discrepância entre o H_c calculado para a fase ϕ isolada e o H_c global do ímã aumentava.

Estes autores também observaram que a partição do Al entre a fase ϕ e a fase rica em Nd alterava conforme o teor de Al na composição da liga, ou seja, a fase rica em Nd enriquecia-se em taxas maiores do que ϕ conforme aumentava o teor de Al na liga.

Knoch *et al.* [33] apresentaram uma análise quantitativa da partição do Al entre ϕ e a região intergranular com base em investigações da solubilidade. Schneider, em sua tese de Doutorado (Schneider *apud* Knoch *et al.* [33]), determinou a quantidade da fase intergranular no ímã contendo duas fases, entre 10% a 15%, sendo o restante ϕ . A partir deste número Knoch *et al.* [33] notaram que : 1) a concentração de Al em ϕ está em torno de 80% da quantidade

global de Al no ímã; 2) a quantidade da fase ϕ no ímã, portanto, fará com que a mesma consuma de 70% a 75% do Al total; 3) a quantidade restante de Al (25% a 30%) está dissolvida na região intergranular. Multiplicando estes valores pela quantidade da fase intergranular e considerando uma composição onde o total de Al seja 3%at. esta quantidade corresponderá a 7.5%at. a 9%at. de Al na fase intergranular.

Deruelle *et al.* [10] sugeriram que a degeneração das propriedades intrínsecas da fase ϕ pela adição de alumínio na mesma devia-se à substituição dos átomos de Fe pelos de Al. Isto causaria a diminuição do momento relativo aos átomos de Fe.

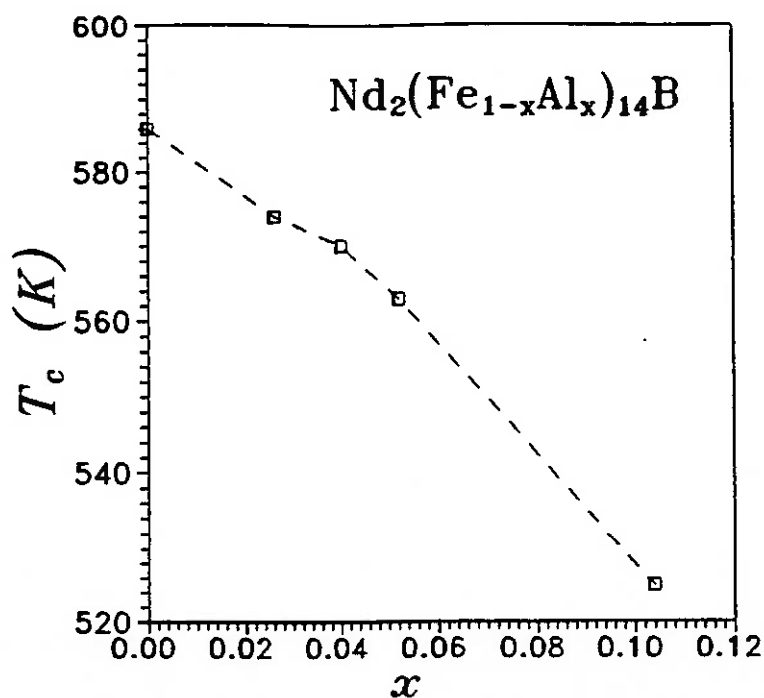


Figura 12: T_c em função da %Al (x) de monocristais $Nd_2(Fe_{1-x}Al_x)_{14}B$ segundo Hirosewa *et al.* [28].

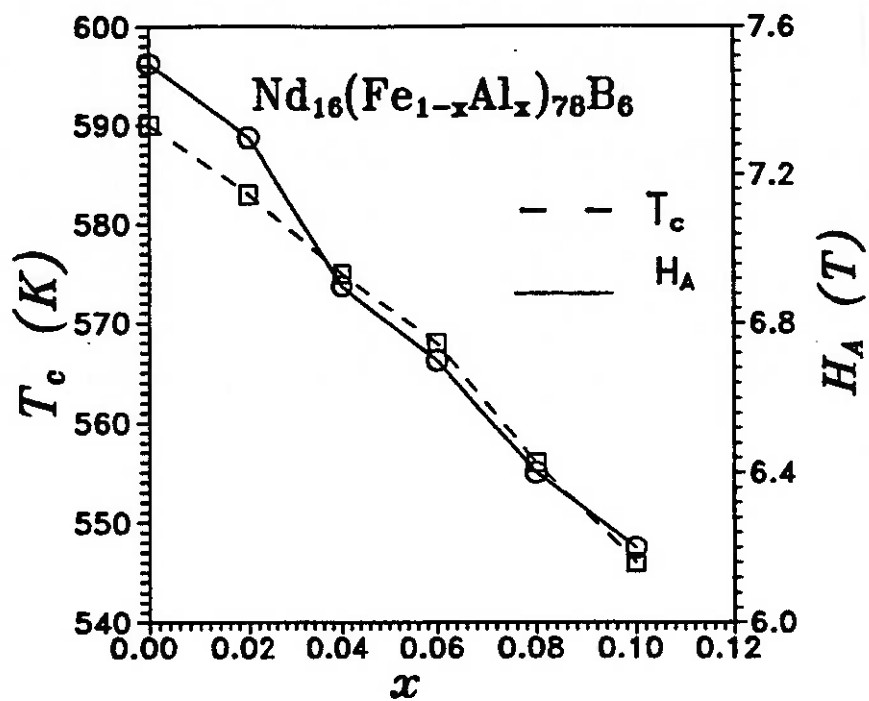


Figura 13: T_c e H_A em função da %Al (x) para ligas $\text{Nd}_{16}(\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x)_{78}\text{B}_6$ segundo Handstein *et al.* [25].

2.5. O Efeito do Al Sobre a Microestrutura dos Ímãs Nd-Fe-B:

Existe a contradição, portanto, entre o efeito degenerativo do alumínio sobre as propriedades intrínsecas e o aumento do campo coercivo. A conclusão da maioria dos autores é de que esta adição altera a microestrutura do ímã, principalmente a da sua região intergranular. Isto acarretaria mudanças nos mecanismos de nucleação de domínios de magnetização inversa, melhorando a coercividade apesar da queda da anisotropia magnetocristalina da fase ϕ .

Knoch *et al.* [30] [31] [32] estudaram ligas 45%at.Nd-(48-x)%at.Fe-x%at.Al-7%at.B com $x = 0, 3, 5, 10\%$ at. Constataram que a molhabilidade da fase rica em Nd em relação a ϕ durante a sinterização aumenta com a adição de alumínio. A molhabilidade é definida pelo ângulo θ mostrado na figura 14. Quanto menor θ , maior a molhabilidade. O ângulo θ , conforme pode ser visto na figura 14, está associado às energias de superfície γ_{sv} , γ_{lv} e γ_{sl} , onde $s \equiv$ sólido, $l \equiv$ líquido, $v \equiv$ vapor.

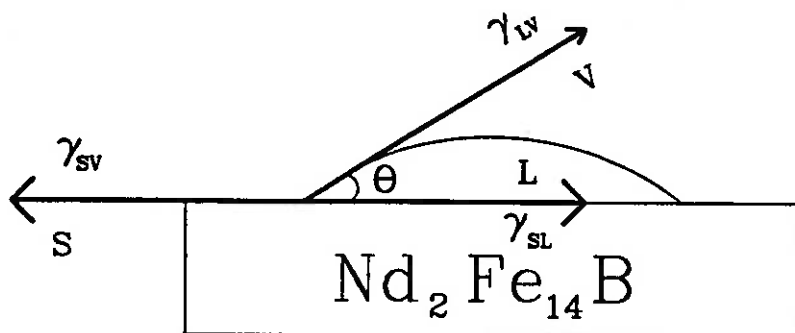


Figura 14: Definição do ângulo de molhabilidade, θ . [32]

O aumento da molhabilidade implica uma maior separação entre os grãos de ϕ pela fase rica em Nd. Isto leva a um maior desacoplamento magnético entre estes grãos dificultando, assim, a nucleação de domínios de magnetização invertida e portanto aumentando os valores de H_c .

Porém Grieb *et al.* [20] [21] e Durst *et al.* [11] detectaram a formação de uma nova fase estabilizada por Al no ímã Fe-Nd-B. Durst *et al.* encontraram uma

fase ferromagnética com $T_c = 190^\circ \text{C}$, de baixa anisotropia magnetocristalina.

Isto motivou o estudo do sistema Fe-Nd-Al, por Grieb *et al.* [19] [20] [21], na região de baixas concentrações de Al ($< 30\% \text{ at}$). Este estudo demonstrou que nas fases ricas em Fe, este é substituído por Al formando duas fases, μ e δ , ambas observadas em ímãs Fe-Nd-B-Al. Estas fases são formadas periteticamente a 750°C e 900°C respectivamente, conforme mostrado nas figuras 15 e 16. Suas composições, determinadas por Grieb, são:

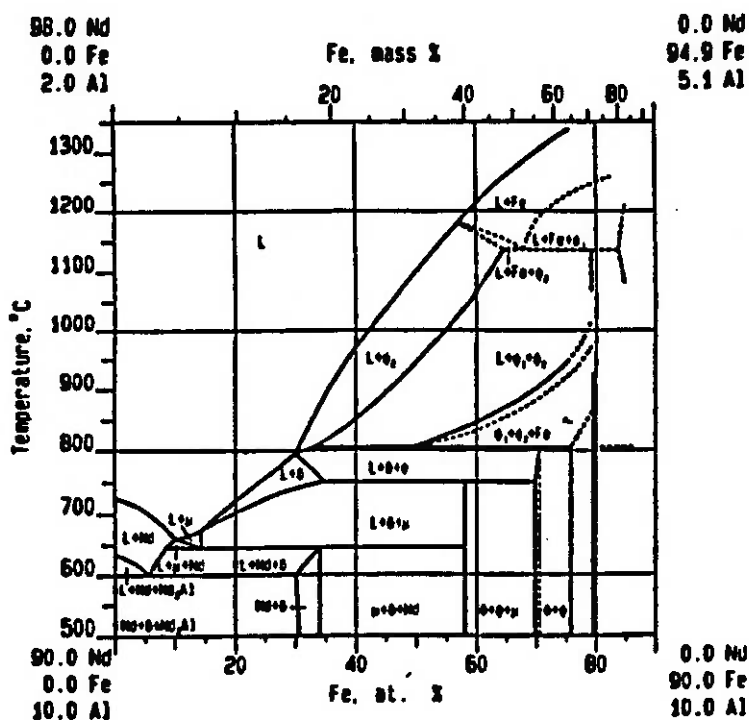
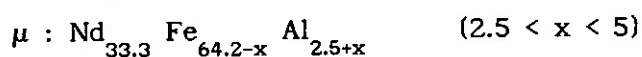


Figura 15: Corte temperatura-concentração no sistema Fe-Nd-Al em 10% at de Al. [19]

Knoch *et al.* [33] constataram a existência destas fases em ímãs sinterizados contendo Al através de microscopia eletrônica de transmissão. Para um ímã contendo 2,5%at. de Al, foi detectada a fase μ em contato direto com a fase ϕ . O contorno de grão de ϕ forneceria a energia de superfície para

a nucleação heterogênea de μ e seu respectivo crescimento. Esta fase é ferromagnética e possui uma alta energia de anisotropia ($\mu_0 H_A > 8T$), $T_c = 237-260^\circ C$ e magnetização de aproximadamente 0.85T [20].

Delamare *et al.* [9] determinaram a estrutura de μ por microscopia eletrônica de transmissão. Ela se apresenta com politipismo, constituído de um empilhamento com longo período de camadas atômicas idênticas (plano basal) de simetria hexagonal. A seqüência de 12 camadas consecutivas formam a estrutura completa, que é romboédrica tendo como parâmetros $a=1.65nm$ e $c=15nm$.

Segundo Grieb *et al.* [20] a fase δ é antiferromagnética, de estrutura tetragonal ($a=0.81nm$ e $c=2.31nm$) e de elevada susceptibilidade magnética ($\chi = 0.05$). Esta fase também foi detectada por Knoch *et al.* em ímãs sinterizados contendo aproximadamente 3%at. de Al [33].

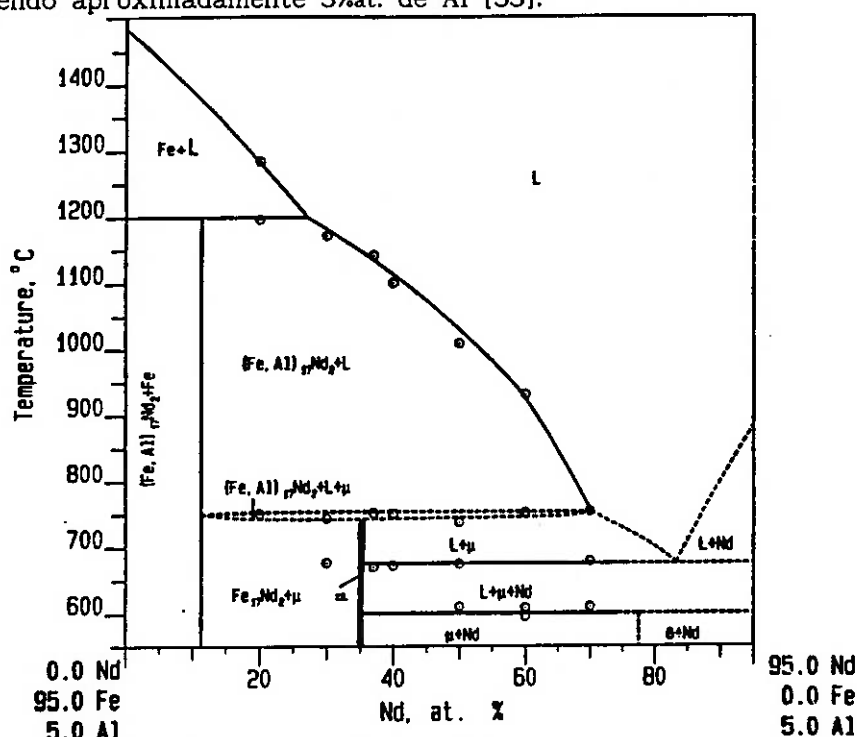


Figura 16: Corte temperatura-concentração no sistema Fe-Nd-Al ao longo de 5% at de Al.[20]

Fidler *et al.* [15] constataram, para a região intergranular nos ímãs contendo Al, inicialmente uma fase de Laves (Al,Fe)Nd₂. Em um trabalho posterior [14] afirmou que a adição de Al formaria na região intergranular, uma fase Al₃Fe₁₁Nd₆. Já Endoh *et al.* [12] afirmaram ter identificado a fase

ferromagnética $\text{Nd}_{76}\text{Fe}_{15}\text{Al}_{10}$, possuindo $T_c=178\text{ C}$ e $H_c=3.2\text{ kOe}$ em seu estudo de ligas ternárias ricas em Nd. Trabalhos de Sánchez *et al.* [47] mostram também a existência de novas fases na região rica em Nd do sistema Nd-Fe-Al. Entretanto vale a pena ressaltar o trabalho de Knoch *et al.* [33], onde os autores detectaram a existência das fases μ e δ na região intergranular de ímãs sinterizados Nd-Fe-B contendo Al. Esta identificação de fases do sistema Nd-Fe-Al no ímã esclarece quais as fases observadas por outros autores nos trabalhos citados acima. Nozières [42], em concordância ao trabalho de Knoch *et al.*, constatou uma transição magnética, no ímã não tratado térmicamente, a 180°C correspondendo, portanto, à fase μ (figura 17) além, obviamente, da relativa à fase ϕ . Para o ímã tratado térmicamente não constatou nenhuma transição além da correspondente à fase ϕ .

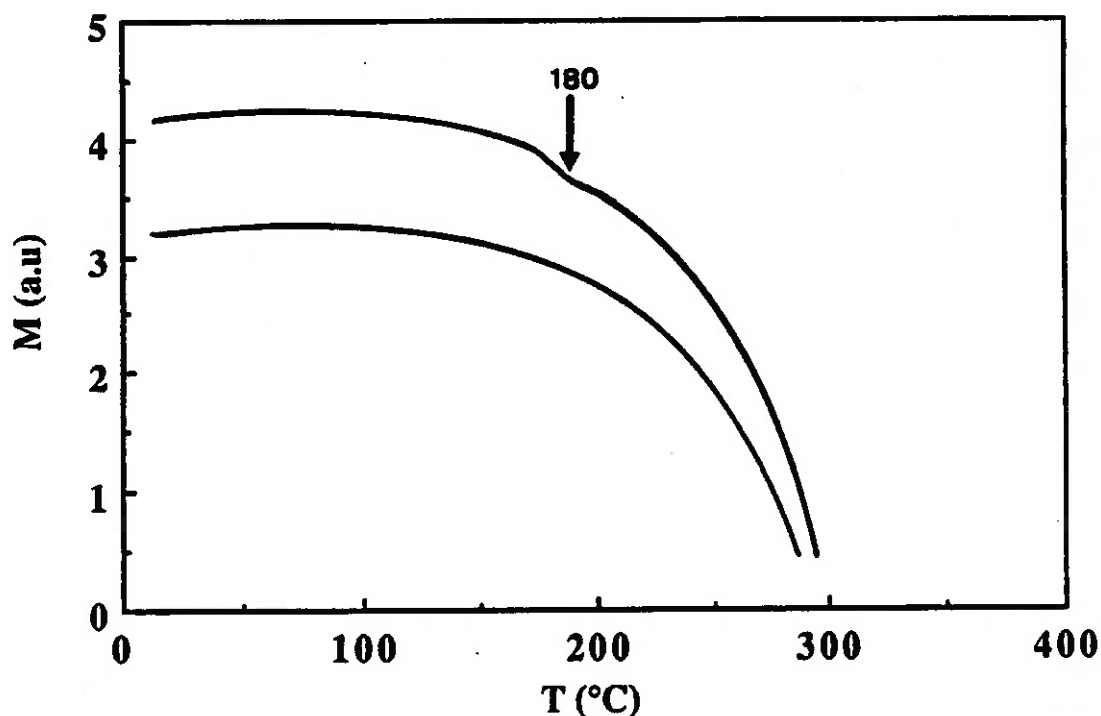


Figura 17: Medida termomagnética feita em um ímã Nd-Fe-B-Al, contendo em massa aproximadamente 3% de Al, feita perpendicularmente à direção de fácil magnetização. A curva superior corresponde ao ímã apenas sinterizado. A curva inferior corresponde ao ímã tratado térmicamente [42].

3. Procedimento Experimental :

3.1: Produção de Amostras:

3.1.1.Composições:

O estudo *in loco* da região intergranular no ímã é extremamente difícil, uma vez que suas dimensões impossibilitam tanto sua análise microestrutural detalhada quanto a possibilidade de medidas magnéticas relativas às fases presentes nesta região. Portanto foram escolhidas composições relativas ao último líquido a solidificar-se após a sinterização. Landgraf *et al.* [37] determinaram que, no caso do ímã Nd-Fe-B o último líquido solidifica no binário Nd-Fe. Aqui, como o Al possui o menor ponto de fusão, supomos que este mesmo líquido solidificará na região rica em Nd do sistema Nd-Fe-Al.

Para estudar as propriedades e microestruturas das fases intergranulares do ímã Nd-Fe-B-Al, elaborou-se amostras de composições:

Nd - (20 - x) %at.Fe - x %at.Al onde x = 1,2,3,4,5,7,10.

Nd - 15 %at.Fe - 5 %at.Al - 5 %at.B

Foram feitas amostras com as composições das fases μ e δ do sistema Nd-Fe-Al [19]. Estas amostras servirão como "padrões" para análises magnéticas, microestruturais e cristalográficas. Elas possuem as seguintes composições:

μ : Nd - 58%at.Fe - 5%at.Al (600 °C / 20 dias)

δ : Nd - 47.5%at.Fe - 20%at.Al (850 °C / 30 dias)

3.1.2.Fusão das Ligas:

A fusão das ligas foi feita em forno à arco voltaico de escala

laboratorial, construído no IFUSP, esquematizado na figura 18:

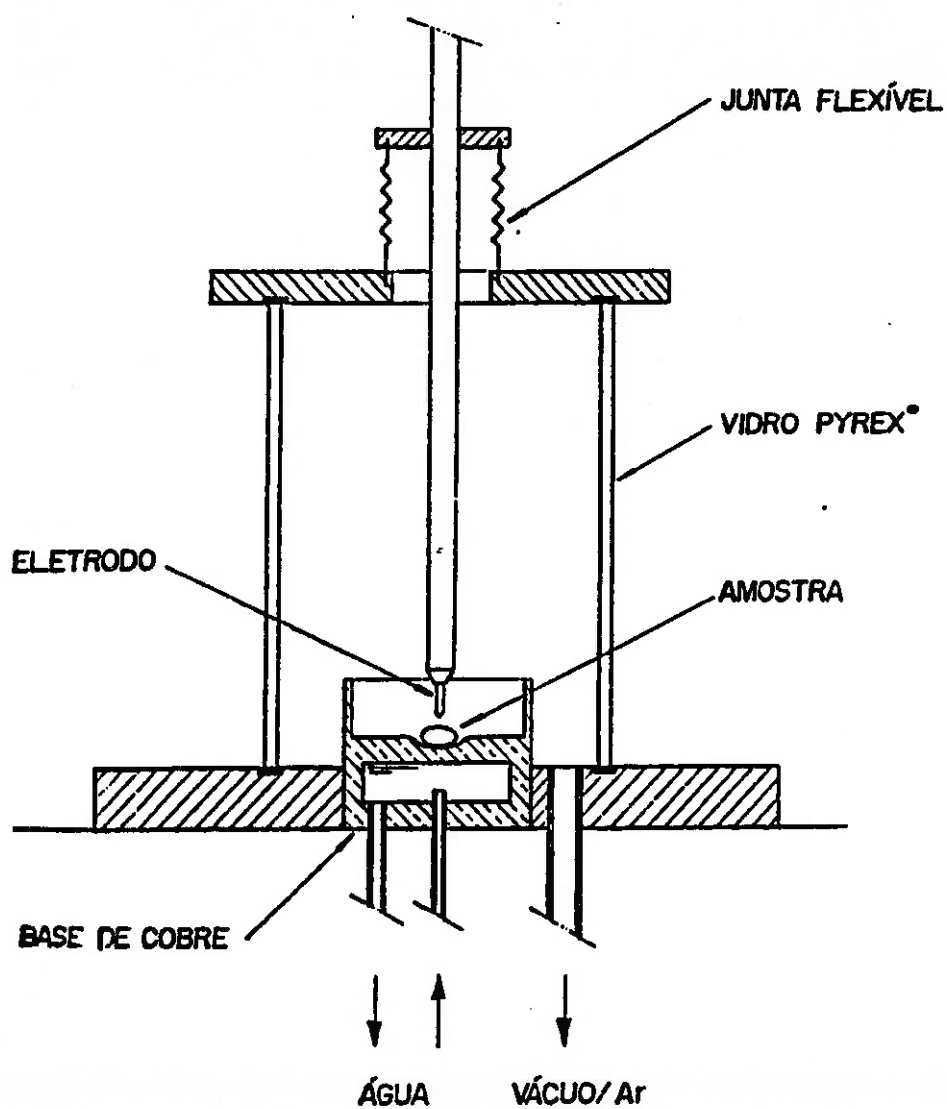


Figura 18: Esquema do forno à arco fabricado no IFUSP [56].

Estando o forno selado, efetua-se vácuo por bomba mecânica até aproximadamente 100 mTorr quando então injeta-se argônio. Repete-se esta operação por 3 vezes. A fusão é feita, então, sob atmosfera de argônio ligeiramente maior que a pressão atmosférica. A temperatura do plasma é de aproximadamente 2700°C. A amostra é refundida por, no mínimo, 5 vezes para que se garanta a sua homogeneidade. A refrigeração do cadinho de cobre é constante: a pressão da água de refrigeração é mantida em 4 kgf/cm². Afastando-se a chama do líquido, sua solidificação é rápida, levando alguns segundos. A massa das ligas é de aproximadamente 5g.

O controle da composição é feito analisando-se a diferença entre a massa da carga e a massa resultante da fusão. A amostra é aceita caso a diferença entre as massas não ultrapasse 0.2%.

Algumas amostras foram preparadas por Márcia Emi Isejima.

3.1.3. Tratamentos térmicos:

As amostras foram encapsuladas em vidro (Pirex ®) ou quartzo para tratamento térmico. O vidro é empregado quando a temperatura de tratamento é inferior a 600°C e o tempo de tratamento seja de no máximo 2 horas. As amostras foram encapsuladas sob atmosfera protetora de argônio. Foi utilizado um forno resistivo Lindberg que pode atingir temperaturas de até 1200°C, e um forno resistivo fabricado pelo IPT com a mesma capacidade. Após o tratamento, a cápsula é submersa em água para a têmpera.

O processo de encapsulamento contou com a colaboração do Eng. Sérgio A. Romero, que também treinou este autor no referido procedimento.

Na tabela II estão listados os tempos e temperaturas de tratamento para cada composição.

COMPOSIÇÃO	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
Nd-58%at.Fe-5%at.Al (μ)	600	20 dias
Nd-47.5%at.Fe-20%at.Al (δ)	850	30 dias
Nd-(20-x)%at.Fe-x%at.Al x = 1, 2, 3, 4	600	2h
Nd-(20-x)%at.Fe-x%at.Al x = 5, 7, 10	400	15min
"	450	15min
"	450	30min
"	450	60min
"	450	90min
"	450	120min
"	500	15min
"	600	15min
"	600	2h
x = 10	600	24h
Nd-15%at.Fe-5%at.Al-5%at.B	600	2h

Tabela 2: Amostras investigadas com as respectivas composições e tratamentos térmicos.

3.2 :Métodos de Análise:

3.2.1: Magnetometria:

O equipamento utilizado para medir a magnetização das amostras estudadas é o magnetômetro de amostra vibrante fabricado pela EG&G Princeton Applied Research, Modelo 4500. Neste equipamento a amostra é fixada na extremidade inferior de uma haste acoplada a um sistema mecânico que gera um movimento vertical de frequência conhecida. A posição da amostra é tal que a mesma oscilará entre quatro bobinas sensoras que geram um sinal eletrônico relacionado com a magnetização da amostra (figura 19). A magnetização específica σ é obtida comparando este sinal com o gerado por uma amostra padrão de Ni. A unidade utilizada para σ é o emu/g.

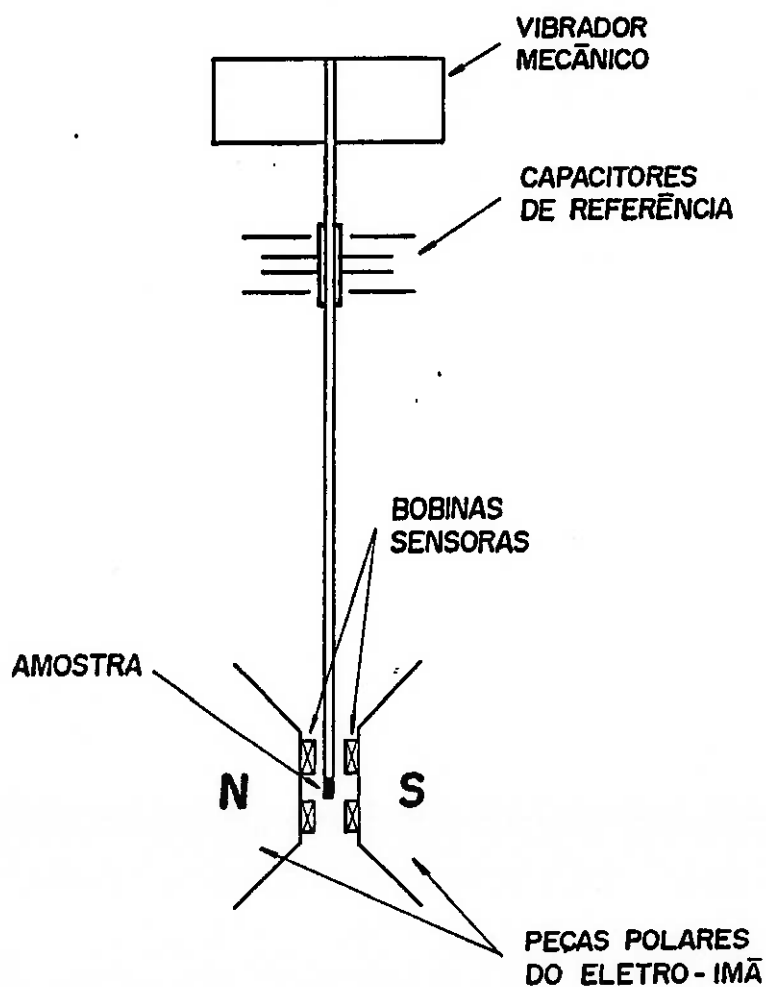


Figura 19: Esquema do magnetômetro de amostra vibrante [56].

A análise magnética é feita determinando σ em relação a outras duas variáveis: o campo aplicado H , fornecido pelo eletroímã, ou à temperatura, utilizando-se um forno resistivo acoplado ao magnetômetro.

O eletroímã é capaz de gerar campos que variam de -18.5 kOe até 18.5 kOe. o valor do campo é medido por um Gaussmeter cuja pastilha de efeito Hall situa-se entre as peças polares do eletroímã. A precisão na determinação do campo é de 10 Oe.

O forno resistivo possibilita que a medida seja feita em atmosfera protetora de argônio, a fim de que se evite a oxidação das amostras na temperatura da medida. Consta, para tanto, de uma câmara interna onde a haste é introduzida, e de uma câmara externa mantida em vácuo a fim de isolar a câmara interna. O forno resistivo é capaz de atingir até 750°C e foi fabricado pela Princeton Applied Research.

Para que a temperatura da amostra possa ser medida, no interior da haste foi embutido um termopar Chromel-Constantan cuja junção situa-se na base do porta-amostra. A medida da temperatura é feita por um multímetro digital. A precisão no valor obtido para a temperatura é de 0.5°C.

Para coletar os dados e controlar os equipamentos de medida foi desenvolvido um sistema de aquisição de dados automatizado - o ATMAG - elaborado por Renato Cohen e por Augusto C. Neiva. Este sistema coleta os dados fornecidos pelo magnetômetro, Gaussmeter e termopar. Com este sistema, portanto, pôde ser feitas análises de $\sigma \times H$ e $\sigma \times T$ das amostras.

- Medidas de $\sigma \times H$:

As medidas de $\sigma \times H$ foram utilizadas para:

a) caracterizar a(s) fase(s) presentes na amostra;

b) determinar a fração volumétrica relativa da fase ferromagnética (μ) presente nas amostras que sofreram transformações de fase.

Estas medidas são feitas variando-se o campo aplicado podendo se obter

dois tipos de curvas. O primeiro seria a curva de magnetização inicial. Para isso, utiliza-se uma amostra desmagnetizada. Aplica-se então um campo crescente até atingir-se o campo máximo do eletroímã. Este tipo de curva fornece o valor da magnetização de saturação (σ_s), permeabilidade inicial (χ_0), etc. Um exemplo deste tipo de medida é dado pela figura 20.a.

Estas curvas também permitem determinar o momento remanente, σ_r , da amostra. Supondo a existência de duas fases, α e β , em uma amostra a ser medida, o momento total, σ será dado por

$$\sigma(H) = X_{\alpha}^V \sigma_{\alpha}(H) + X_{\beta}^V \sigma_{\beta}(H)$$

No caso em que uma das fases é ferromagnética, por exemplo α , quando $H=0$, temos que $\sigma_{\beta}(0)=0$ e $\sigma_r = \sigma_{\alpha}(0)$. Como σ_{α} é proporcional a X_{α}^V , logo $\sigma_r \propto X_{\alpha}^V$. Portanto é possível determinar a variação da fração volumétrica da fase μ , do sistema Nd-Fe-Al, em função dos tratamentos térmicos tomando-se como base σ_r da amostra bruta de fusão. A precisão dessa medida indireta dependerá da reprodutibilidade da mesma. Na verdade, o que se deseja obter com esta análise é a cinética de transformação da fase μ metaestável em fases previstas pelo diagrama de fases. Normalmente o erro admitido para estas análises [4] [8] [43] é de 5%, o que está dentro da precisão do magnetômetro.

-Medidas de $\sigma \times T$:

As medidas de $\sigma \times T$ determinam a temperatura de Curie - T_c - de cada fase ferromagnética presente na amostra (figura 20.b). Com isso é possível identificar as fases presentes, conhecendo-se a respectiva T_c . Por outro lado, quando a fase não fora caracterizada anteriormente, determina-se então sua T_c . A resolução desta medida dependerá da quantidade relativa entre as fases ferromagnéticas presentes e de suas respectivas contribuições para o momento total.

O método que utiliza diretamente os resultados da medida é baseado no "Efeito Kink" (Wojtowitz *apud* Villas-Boas [56]). Enquanto a transição

ferro-paramagnética não ocorre, se o campo magnético aplicado à amostra é suficientemente pequeno, a magnetização permanecerá constante em função da temperatura. No momento da transição, entretanto, a magnetização sofre uma queda abrupta, atingindo o valor zero caso a amostra contenha apenas uma fase ferromagnética. A temperatura onde ocorre esta queda, portanto, será a T_c .

Utilizou-se um método numérico para a obtenção de um valor mais preciso para a T_c . Este método consiste em determinar a curva $\partial\sigma/\partial T \times T$ (figura 20.c). Como o valor da T_c está associado a um ponto de inflexão da curva $\sigma \times T$, na curva da derivada este ponto corresponderá a um mínimo bem definido. A incerteza do valor da T_c corresponde à largura da meia altura do pico correspondente.

As curvas $\sigma \times T$ utilizadas para a determinação da T_c normalmente são as relativas ao resfriamento da amostra. A primeira curva de aquecimento é utilizada para determinar, de maneira aproximada, onde ocorrerá a transição. A curva de aquecimento de uma amostra previamente desmagnetizada apresenta um problema: a ocorrência da liberação, devido à efeitos térmicos, de paredes de domínios ancoradas em defeitos, o que leva a um comportamento anômalo da curva. Assim, após o aquecimento, acompanha-se o resfriamento que ocorrerá de maneira controlada através da utilização (ou não) de potência no forno, principalmente nas proximidades do evento. A potência do forno é aplicada de modo que a diferença entre a temperatura do termopar e da amostra seja mínima.

Exemplos de curvas $\sigma \times H$, $\sigma \times T$ e $\partial\sigma/\partial T$ são dados na figura 20.

A geometria das amostras é a de paralelepípedos de largura e espessura em torno de 1mm e comprimento de 5mm. O fator desmagnetizante é pequeno pois a mostra é orientada, na medida, ao longo de seu comprimento. A massa utilizada é de aproximadamente 0.03g.

Todas as medidas foram feitas no LMM e algumas contaram com a colaboração de Márcia Emi Isejima.

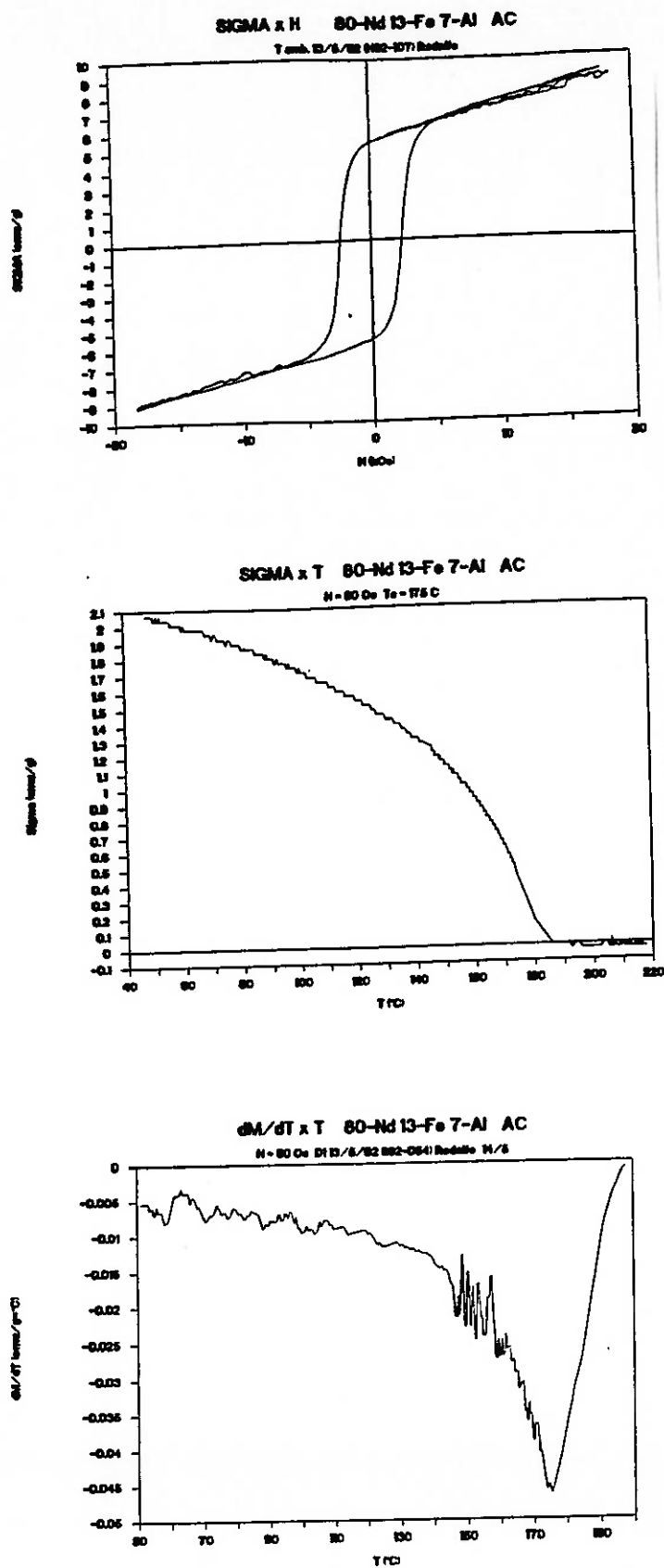


Figura 20: a) curva $\sigma \times H$ (histerese); b) curva $\sigma \times T$ e
c) curva $\partial\sigma/\partial T \times T$.

3.2.2 : Metalografia:

A análise metalográfica permite o estudo da microestrutura das amostras analisadas. Esta análise permite determinar quais as fases presentes na amostra e qual a sua morfologia. Permite também avaliar quais as conseqüências dos tratamentos térmicos em termos da mudança de morfologia e/ou as transformações de fase decorrentes.

O método utilizado para a preparação das amostras metalográficas seguiu o procedimento convencional:

- embutimento da amostra em baquelite;
- lixamento com lixas de granulometria decrescente: 320#, 400# e 600#;
- polimento com pasta de diamante, com lubrificação a álcool, em duas granulometrias: 2.5 μm e 1 μm .

Todo este processo foi realizado no LMM do IFUSP.

Estando a amostra devidamente polida, partiu-se, então, para a observação da mesma em microscopia óptica. Foi, para tanto, utilizado o microscópio Zeiss Jenapol pertencente ao LMM e o banco metalográfico Zeiss pertencente ao Departamento de Metalurgia e Materiais da Escola Politécnica. Fotografou-se, então, a imagem obtida.

Algumas fotos foram cedidas pelo Eng. Fernando G. Landgraf.

3.2.3. Análise Térmica Diferencial (DTA):

O DTA é um equipamento utilizado para detectar transformações termodinâmicas que envolvem troca de calor entre o material e o sistema. Mais especificamente, permite determinar a temperatura que estas transformações ocorrem.

O método consiste em colocar a amostra em um forno onde situa-se um material padrão que não sofrerá transformações entre as temperaturas analisadas. A temperatura da amostra e do padrão é medida conforme a temperatura do forno é alterada. A temperatura do padrão tenderá a acompanhar a do forno. Caso em uma determinada temperatura ocorra uma transformação, a amostra trocará calor com o meio e portanto sua temperatura será diferente do padrão. Subtraindo-se a temperatura da amostra da temperatura do padrão obtém-se curvas de onde poderão ser determinadas as temperaturas onde as transformações iniciam. Outras informações podem ser retiradas destas curvas, tais como o calor específico do material, o calor envolvido na transformação, etc. É dado um exemplo na figura 21. O erro associado está relacionado com a forma da curva relacionada com o evento. Para formas onde o início do evento é bem definido, a incerteza associada está em torno de 1°C . Para formas onde o início do evento não é claro, ou seja, quando a forma da curva não permite uma determinação precisa do mesmo, o erro pode ser superior a 10°C .

O equipamento utilizado é da marca Netzsch, modelo 404S pertencente ao LMM.

Foram analisadas as composições:

- Nd-19%at.Fe-1%at.Al
- Nd-18%at.Fe-2%at.Al
- Nd-15%at.Fe-5%at.Al

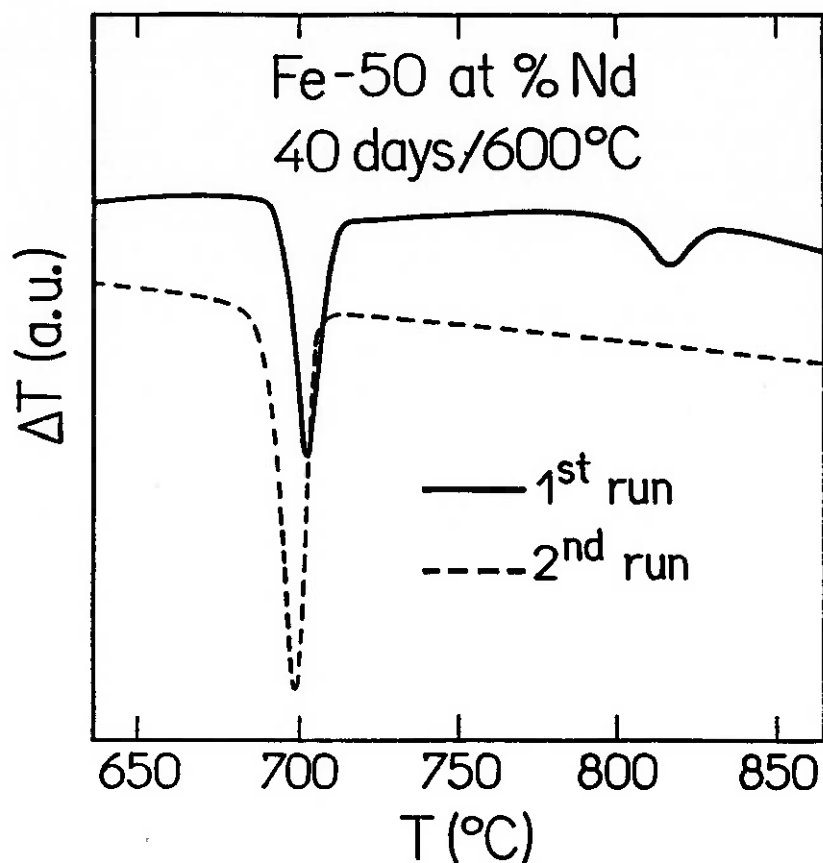


Figura 21: Exemplo de uma curva ΔT x T obtida pelo DTA [51].

3.2.4. Difração de Raios-x:

A fim de caracterizar as amostras correspondentes às fases δ e μ foi utilizado o método do pó para a obtenção dos respectivos difratogramas. Para isso, a preparação da amostra é feita da seguinte maneira: o material é moído em um almofariz embebido em acetona para proteção contra a oxidação. Em

seguida, o pó é depositado em uma lâmina de vidro e cuja superfície, que será exposta ao feixe de raio-x, é revestida com uma cola. O pó adere a esta área formando uma camada plana com uma espessura que permita a análise (~ 1mm). Esta lâmina de vidro é, então, levada ao difratômetro. Para a correção de possíveis desvios no mecanismo do difratômetro é necessário adicionar-se pó de silício extra-puro. Como os picos do Si são bem definidos, com base neles é possível corrigir os desvios sistemáticos nos valores de 2θ .

O difratômetro utilizado pertence ao Laboratório de Cristalografia do IFUSP, fabricado pela RIGAKO e a operação do mesmo foi feita por Douglas A.P. Bulla.

Para cada ângulo θ de difração, pela lei de Bragg, obtém-se a respectiva distância interplanar d :

$$d_{hkl} = n \lambda / 2 \operatorname{sen}\theta$$

onde λ é o comprimento de onda característico do raio-x.

Com base nos valores de 2θ , d e da intensidade relativa dos picos é possível indexar os picos e/ou determinar os parâmetros da rede. As equações que interrelacionam estas quantidades para os sistemas tetragonal e hexagonal são:

$$\text{Hexagonal: } \frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk^2 + k^2}{a^2} \right) + \frac{1}{c^2}$$

$$\text{Tetragonal: } \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{1}{c^2}$$

Foi utilizada a radiação $\text{Cu } K_{\alpha}$ e determinou-se o difratograma correspondente ao intervalo de ângulo 2θ entre 20° e 60° (figura 20) utilizando-se de um "step-scanning", ou seja, um controle automático para a aquisição de dados e para a movimentação do feixe.

O erro associado aos valores de 2θ relativos a cada pico dependerá da largura da meia altura do mesmo e o quanto está bem definido. No processo de

aquisição automática, o erro mínimo será igual à dimensão do passo dado pelo mecanismo que, no caso das medidas efetuadas, é igual a 0.02° . Em geral o erro fica em torno de 0.03 a 0.1° pela dificuldade de se determinar com precisão os ângulos 2θ relativos à cada pico devido à sua forma.

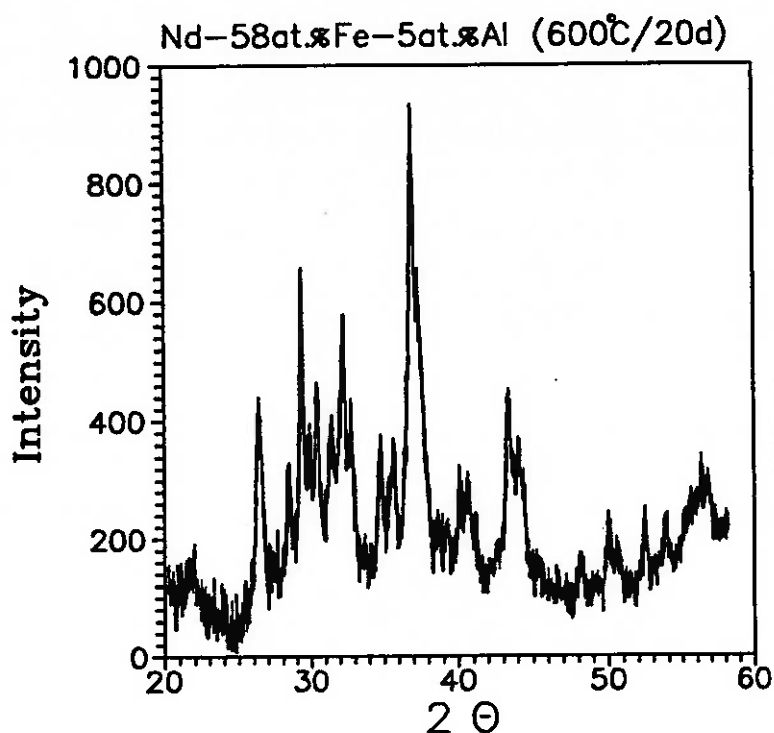


Figura 22: Exemplo de difratograma.

3.2.5. Análise Química por Energia Dispersiva - Microsonda:

Este tipo de análise é realizado em um microscópio eletrônico de varredura. O feixe de elétrons que incide na amostra provoca a emissão de raios-x cuja energia dependerá dos átomos que compõem a amostra. Cada elemento produz um comprimento de onda (energia) característico. As amplitudes desta

radiação são determinadas por um Analisador de Amplitude Multicanal (MCA) que recebe esta informação, para cada comprimento de onda, de um contador de Si(Li). Um "software" LINK utiliza esses dados para realizar uma análise quantitativa da amostra. Este método é capaz de detectar a presença de átomos com número atômico maior ou igual a 11. A resolução deste método permite analisar regiões de dimensões lineares maiores que 1-2 μm . E a precisão dos resultados é de 0.1%at.. O preparo das amostras é o utilizado para a metalografia, sendo utilizada para as duas finalidades a mesma amostra.

O microscópio eletrônico de varredura utilizado é o fabricado pela Cambridge, modelo Steroscan 240, pertencente ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. A operação do microscópio e das análises foi realizada pelo Prof.Dr.André Paulo Tschiptschin.

3.2.6. Espectroscopia Mössbauer:

A espectroscopia Mössbauer fundamenta-se na possibilidade da ocorrência de emissão de radiação gama em um material sem nenhuma perda de energia devido ao recuo do núcleo emissor. Esta radiação possui uma energia muito bem definida e interagirá com um outro núcleo da mesma espécie que o núcleo emissor, que esteja no nível fundamental. Esta técnica é dita, então, como ressonante. [41].

Será necessário, portanto, um emissor de radiação γ e um absorvedor. O emissor é uma fonte radiotiva, que no caso de materiais contendo ferro é ^{57}Co . O absorvedor é a amostra a ser analisada. Para compensar as possíveis diferenças de energia entre os núcleos da fonte e do absorvedor, a fonte (ou o absorvedor) é submetida a um deslocamento de velocidade controlada. Com isto é possível utilizar-se do efeito Doppler para obter-se um intervalo de energias que permitem ressonância. A contagem dos fótons transmitidos é feita por um

contador acoplado a um analisador de amplitude multicanal (MCA). Portanto, o espectro Mössbauer consiste na contagem dos fótons γ transmitidos em função da velocidade de deslocamento. Um exemplo esquemático do sistema é dado pela figura 23.

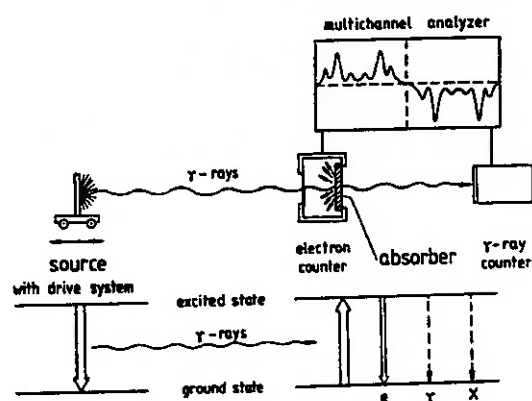


Figura 23: Esquema do arranjo experimental para a obtenção do espectro Mössbauer [18].

Supondo uma única energia E_f para os fótons emitidos, a condição de ressonância é dada por:

$$E_a = E_f (v/c + 1)$$

onde E_a é a energia dos fótons absorvidos, v a velocidade da fonte e c a velocidade da luz.

É imediata a relação, portanto, entre a velocidade e a energia da absorção. O espectro fornecerá valores de v onde existe absorção ressonante.

De um espectro Mössbauer podem ser obtidos os seguintes parâmetros:

- deslocamento isomérico, determinado pelo estado de oxidação ou pela valência dos átomos que compõem a amostra;
- fator f e o Deslocamento Doppler de 2ª ordem, parâmetros relacionados com a dinâmica de vibração do reticulado cristalino;
- deslocamento quadrupolar, determinado pelo potencial eletrostático local dos átomos;
- campo hiperfino, determinado pelos momentos magnéticos dos átomos de ferro presentes nos material.

Os dois últimos parâmetros são os de interesse para o presente trabalho, uma vez que estão diretamente ligados à estrutura cristalina do material a ser estudado. A figura 24 mostra exemplos esquemáticos dos parâmetros apresentados em relação ao tipo de espectro obtido. A figura 25 mostra um exemplo de espectro obtido no LMM do IFUSP.

A confecção e posterior análise dos espectros Mössbauer apresentados neste trabalho foram feitas no LMM pelo Prof. Dr. Hercílio R. Rechenberg.

As amostras analisadas foram:

- Nd-58%at.Fe-5%at.Al - 600 C/20d - fase μ
- Nd-18%at.Fe-2%at.Al - 600 C/2h
- Nd-15%at.Fe-5%at.Al - 600 C/2h
- Nd-47.5%at.-20%at.Al - 850 C/30d - fase δ

Physical parameter	Mössbauer line	Relativistic effects	Hyperfine interactions			
			Isomer shift	Magnetic hyperfine splitting	Quadrupole splitting	
⁵⁷ Fe level diagram of nuclear transition energy E_0 including shift and splittings in source (S) and absorber (A)						
Schematic representations of absorption (resonance absorption vs. velocity)						
Cause of the effects	Relative intensity of resonance line (f) Probability of recoil-free events Number of recoil-free heavy events. (Debye-Waller factor)	Full width at half maximum (Γ) Mean lifetime of the excited state. Line width: spread in wave length. Uncertainty: spread in energy.	Change in temperature, change in pressure, acceleration and gravitational fields	Interaction of the nuclear charge distribution with the electron density of the nucleus in source and absorber (electric monopole interaction)	Interaction of the nuclear magnetic dipole moment with a magnetic field at the nucleus (magnetic dipole interaction); Nuclear Zeeman effect	Interaction of the nuclear quadrupole moment with EFG at the nucleus (electric quadrupole interaction)
Formulation	$f = \exp -k^2 \langle x^2 \rangle$	$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau}$	$\delta_R = \frac{v^2}{2c^2} E_T$	$\delta = C \frac{\delta R}{R} [(N_A \langle 0 \rho^2 0 \rangle - N_B \langle 0 \rho^2 0 \rangle) f^2]$	$E_{Ze} = -\frac{\mu H m_I}{I}$	$E_Q = \pm 1/4 e Q V_{zz} (1 - 1/3 \eta^2)^{1/2}$

Figura 24: Parâmetros Mössbauer e seus respectivos efeitos [18].

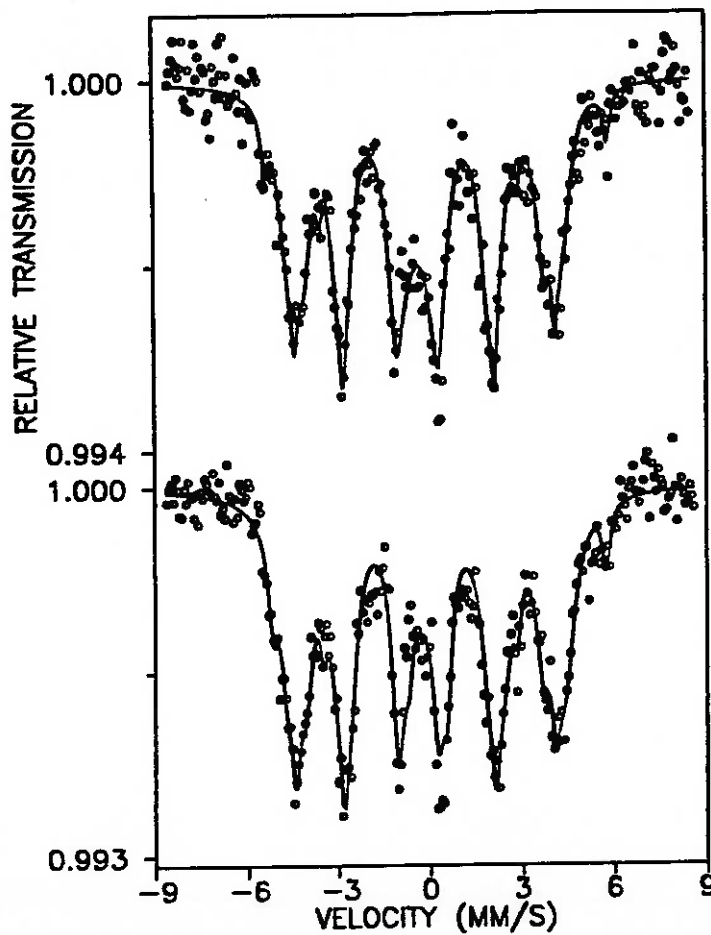


Figura 25: Exemplo de um espectro Mössbauer, pertencente à amostra Nd-20%at.Fe bruta de fusão (acima) e a mesma amostra recosida a 600°C por 2 horas.

4. Resultados e Discussão:

4.1. Caracterização das Fases μ e δ :

4.1.1. Difração de Raios-X:

4.1.1.1. Difratoograma da fase μ :

Foi obtido o difratograma relativo à amostra correspondente à fase μ . O difratograma da fase μ não pôde ser indexado devido à complexidade da estrutura romboédrica e ao fato de que os dados na literatura relativos aos parâmetros encontram-se incompletos, pois o ângulo α não é apresentado no trabalho de Delamare *et al.* [9]. Este trabalho determina apenas os parâmetros em relação à uma célula hexagonal $a = 1.65\text{nm}$ e $c = 15\text{nm}$. A figura 26 apresenta o difratograma da fase μ e a tabela 3 mostra a listagem dos ângulos 2θ relativos a cada pico. A determinação destes ângulos foi feita pela comparação entre um espectro obtido de maneira convencional, utilizando-se um registrador Xt, e via aquisição de dados por microcomputador. Os picos que aparecem nos dois espectros são considerados e o valor numérico de 2θ é obtido do espectro obtido no computador.

4.1.1.2. Difratoograma da fase δ :

Para a amostra da fase δ foi possível fazer a indexação do difratograma. A estrutura dessa fase é tetragonal com parâmetros conhecidos $a = 0.81\text{nm}$ e $c = 2.3\text{nm}$ [19] [20]. A figura 27 apresenta o difratograma com a respectiva indexação dos picos. A tabela 4 fornece os ângulos 2θ com os planos (hkl). A partir da indexação feita, pelo método dos mínimos quadrados, obteve-se novos valores para a e c : $a = (0.81 \pm 0.01)\text{nm}$ e $c = (2.30 \pm 0.01)\text{nm}$, que correspondem aos valores da literatura.

Os difratogramas destas fases são inéditos na literatura, assim como a indexação da fase δ . Grieb *et al.* [19] cita uma indexação feita por de Mooij, em comunicação privada, entretanto essa indexação não foi publicada.

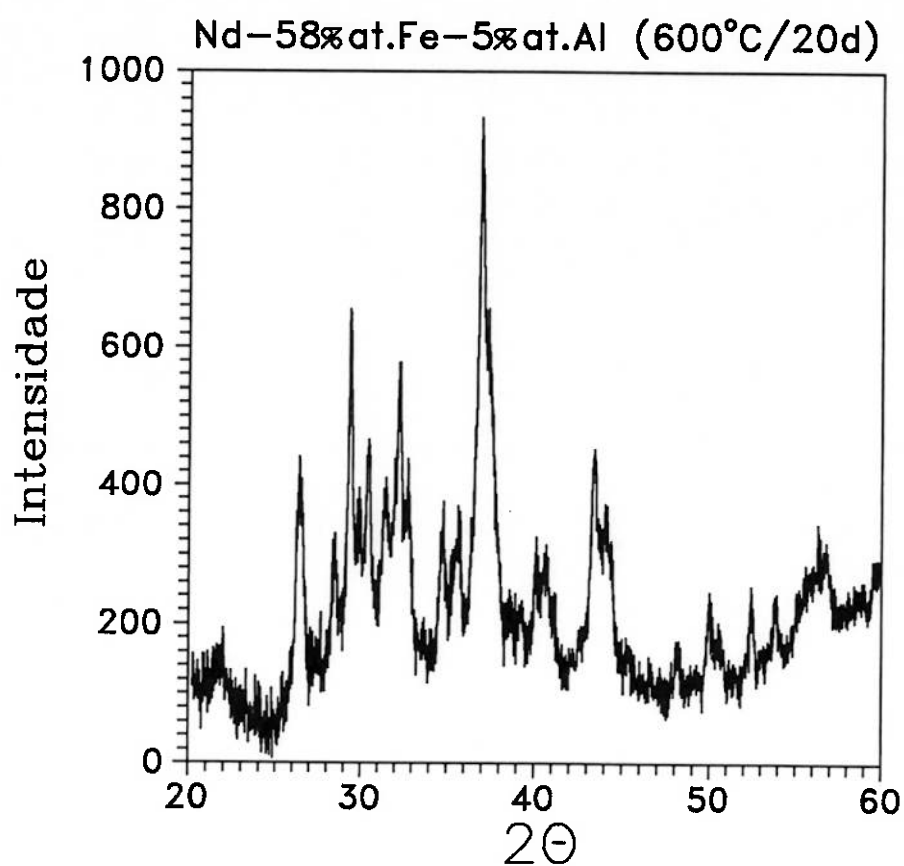


Figura 26: Difratograma da amostra Nd-58%at.Fe-5%at.Al tratada a 600°C por 20 dias - fase μ . Radiação CuK_{α} .

2 θ	Int. (qualitativa)	2 θ	Int.(qual.)
26.35	M	34.8	P
26.55	M	35.6	P
28.45	P	36.92	G
29.34	M	37.05	G
30.45	M	38.6	P
31.5	P	40.1	P
32.2	P	40.7	P
32.7	P	43.4	M
		43.8	M
		44.0	M

Tabela 3

Tabela 3: Lista dos ângulos 2θ relativos aos picos encontrados no difratograma da fase μ . Intensidades dos picos colocados de maneira qualitativa: P - pequeno; M - médio e G - grande.

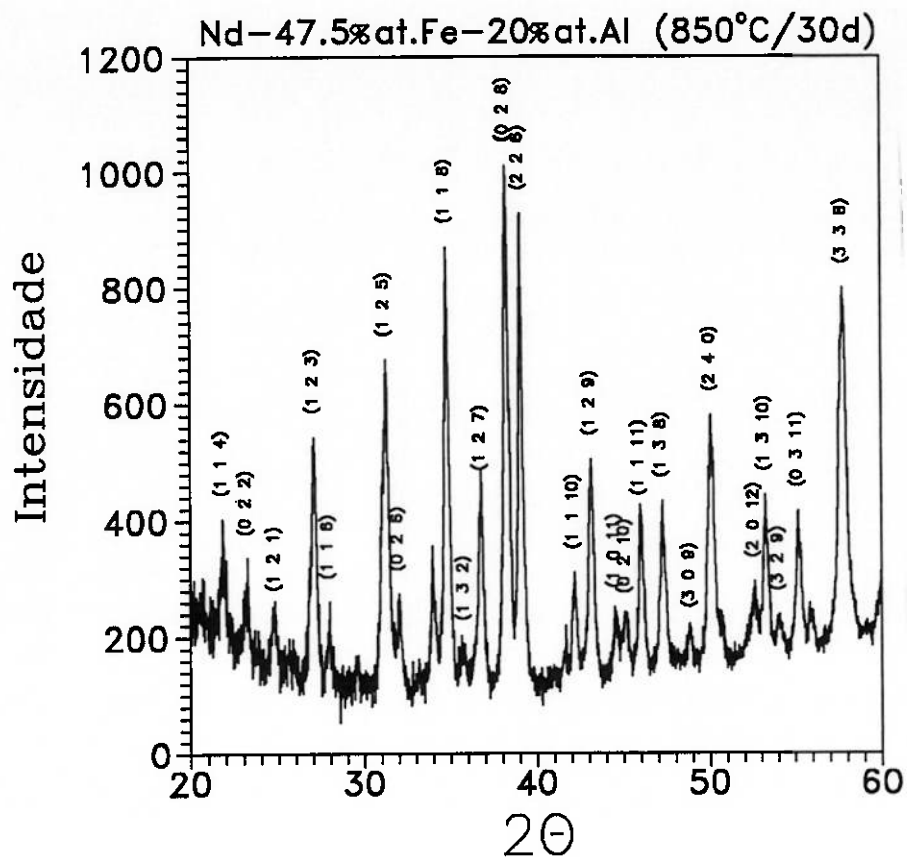


Figura 27: Difratoograma da amostra Nd-47.5%at.Fe-20%at.Al tratada a 850°C por 30 dias - fase δ . Radiação CuK_α .

2θ	(h k l)	2θ	(h k l)	2θ	(h k l)
21.85	1 1 4	35.01	1 3 0	47.3	2 2 4
23.26	0 2 2	35.89	1 3 2	47.43	1 3 8
24.87	1 2 1	36.84	1 2 7	47.6	3 3 0
26.9	0 2 4	38.25	0 2 8	47.76	1 4 3
27.11	1 2 3	38.43	1 3 4	48.9	3 0 9
27.92	1 1 6	39.1	2 2 6	50.35	2 4 0
30.9	0 0 8	42.2	1 1 10	52.65	2 0 12
31.22	2 2 0	43.19	1 2 9	53.4	1 3 10
31.27	1 2 5	44.6	1 0 11	54.1	3 2 9
32.05	0 2 6	45.18	0 2 10	55.2	0 3 11
34.79	1 1 8	46.0	1 1 11	57.8	3 3 8

Tabela 4: Relação de picos do difratograma da fase δ

4.1.2. Magnetometria:

4.1.2.1 Caracterização magnética da fase μ :

Para a fase μ , mediu-se $\sigma \times H$ e $\sigma \times T$, a fim de determinar a temperatura de Curie T_c . Obtivemos $T_c = 240^\circ\text{C}$. Grieb¹ afirma que a T_c varia com a composição da fase, de 230° a 260°C . Assim, a T_c encontrada corresponde ao resultado obtido por Grieb *et al.* [19][20]. A figura 28a mostra a curva $\sigma \times H$ de μ enquanto que a figura 28b, a curva $\sigma \times T$. Observou-se que não há coercividade para essa amostra da fase μ .

4.2.1.2 Caracterização magnética da fase δ :

Os autores da ref. 20 afirmam que a fase δ é antiferromagnética a temperatura ambiente. Foi determinada a curva $\sigma \times H$ de sua respectiva amostra. Esta amostra, entretanto, apresentou traços da fase μ . Para que se pudesse caracterizar a fase δ , foi necessário subtrair da curva original a contribuição de momento da fase μ . Para isso foi tomada por base a curva obtida para μ . O momento total da amostra de δ é a soma dos produtos do momento de cada fase multiplicado por sua respectiva fração volumétrica. Supondo-se que o momento da fase δ é nulo para $H = 0$, obteve-se, então, a fração volumétrica de μ : 4%. Subtraindo-se da curva original da amostra relativa à δ , a curva $\sigma \times H$ de μ multiplicada por 0.04, obteve-se, então, a curva $\sigma \times H$ da fase δ , representada na figura 29. Usando a densidade desta amostra ($d = 6.4 \text{ g/cm}^3$) obteve-se a susceptibilidade paramagnética $\chi = 2.3 \times 10^{-4} \text{ emu/g}$.

As medidas feitas de $\sigma \times H$ em baixas temperaturas confirmam o

¹Resultado apresentado no congresso CEAM em Atenas, 1989.

comportamento antiferromagnético da fase δ . Observou-se uma transição tipo "spin-flop" (figura 30a), na curva M vs. H. O campo magnético H_{SF} onde ocorre esta transição é apresentado em função da temperatura na figura 30b. O comportamento de H_{SF} com a temperatura é típico de um antiferromagneto. Estas medidas são inéditas na literatura.

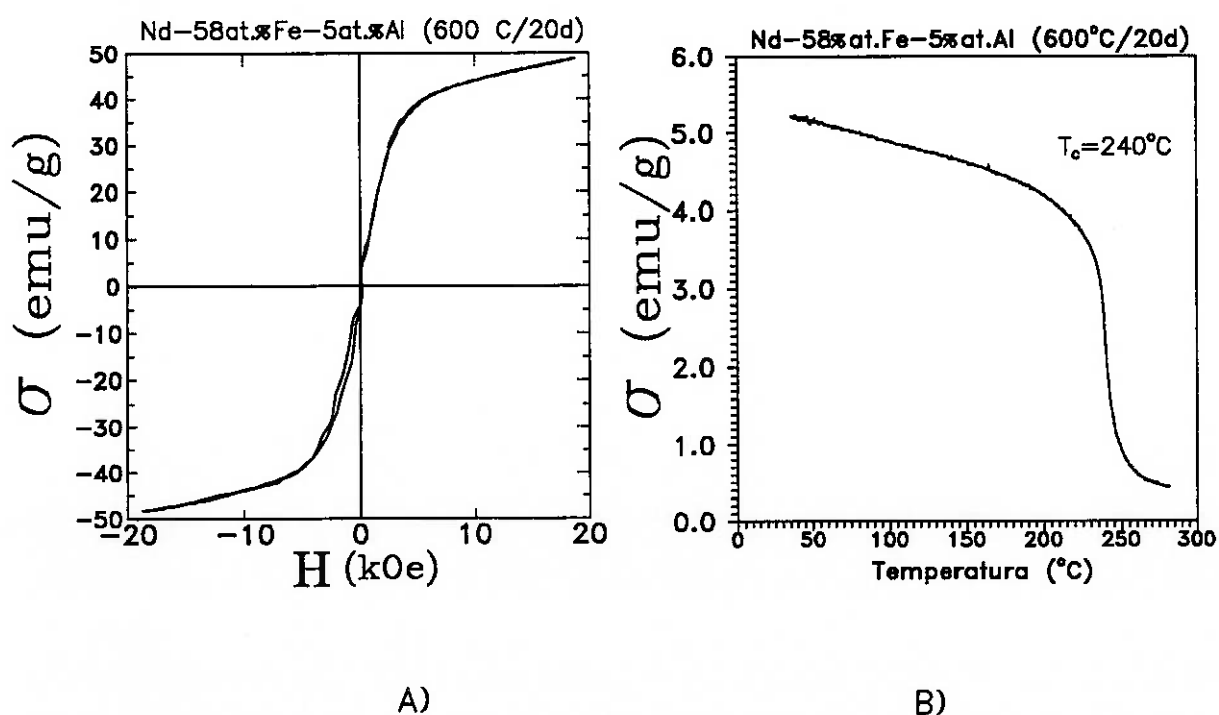


Figura 28: a) curva $\sigma \times H$ da amostra μ e b) curva $\sigma \times T$.

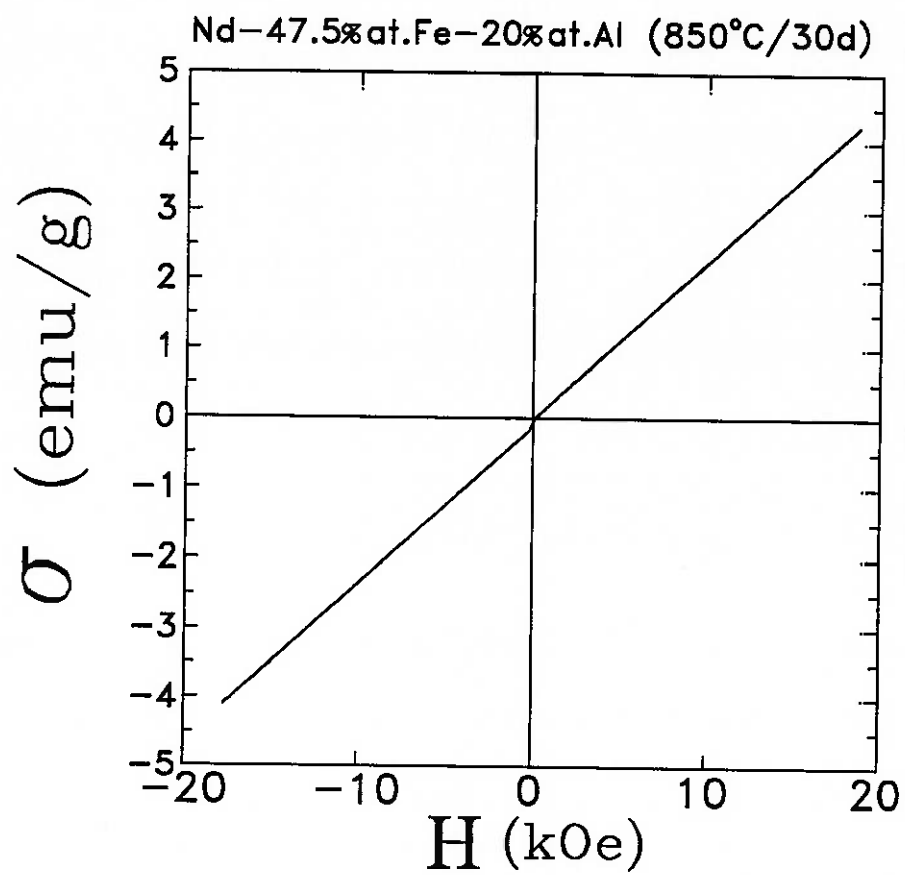


Figura 29: $\sigma \times H$ da amostra δ após a subtração da pequena contribuição ferromagnética relativa à fase μ .

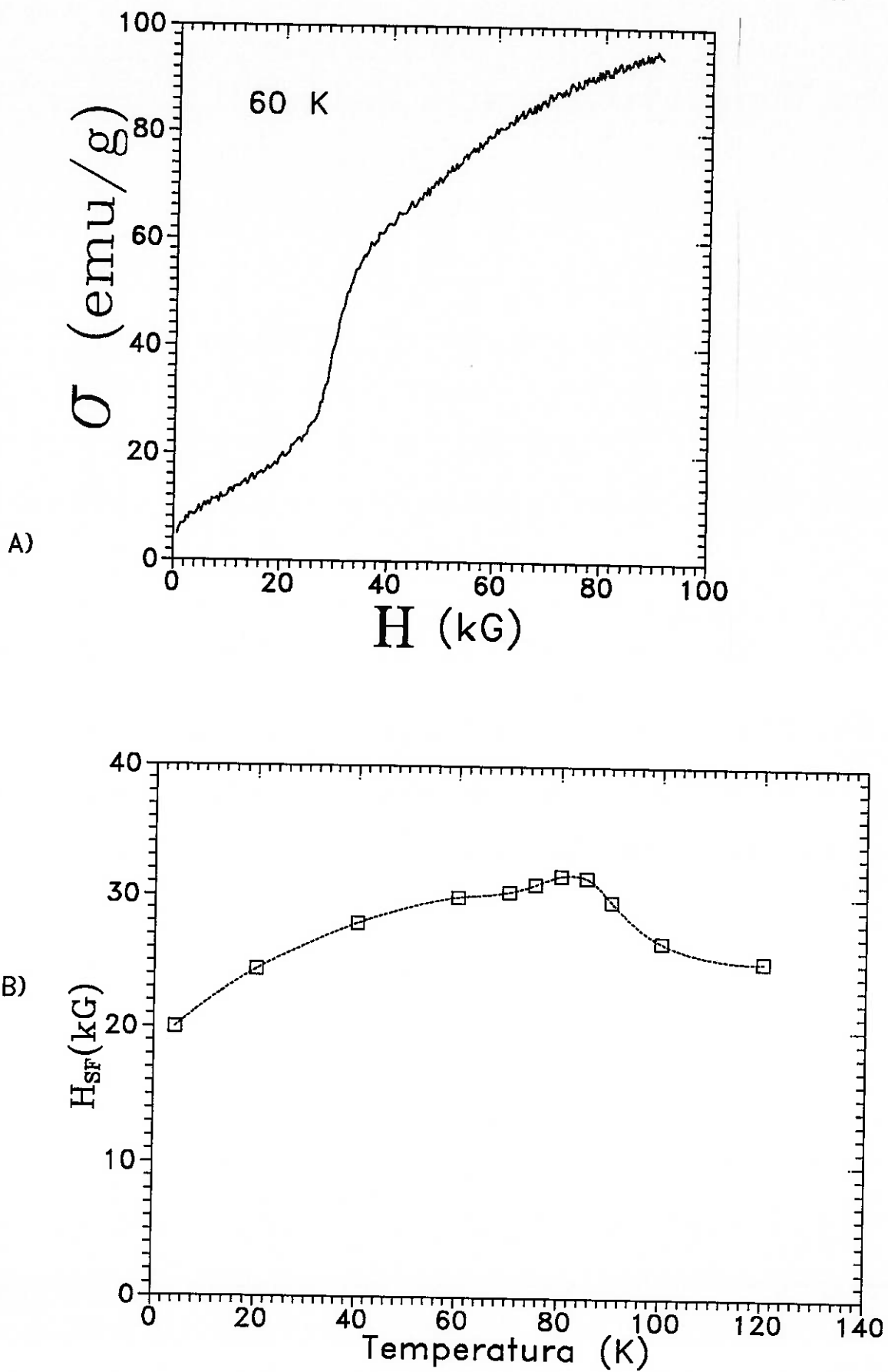


Figura 30: a) Curva experimental M vs. H para 60 K. b) Curva H_{SF} x T para a amostra da fase δ .

4.1.3. Espectroscopia Mössbauer:

O espectro Mössbauer da fase μ está mostrado na figura 31. O ajustes dos parâmetros desse espectro estão apresentados na tabela 5. Esses parâmetros foram obtidos pelo ajuste com quatro sextetos magnéticos, incluindo a interação quadrupolar. Foi necessário incluir um dubleto não magnético e uma distribuição gaussiana dos campos hiperfinos a fim de se levar em conta o excesso de absorção na região central do espectro. As linhas de cada sexteto estão relacionadas pela razão de intensidades $3:\alpha:1:1:\alpha:3$, com $\alpha=2.2 - 2.4$. Pelos parâmetros determinados é possível afirmar o caráter cristalino e ferromagnético da fase μ .

Obteve-se os espectros relativos à fase δ para duas temperaturas: 295 K e 77 K, apresentados nas figuras 32.a e 32.b respectivamente. O espectro obtido a temperatura ambiente mostra a inexistência de qualquer ordenamento magnético, ou seja, a fase é paramagnética a esta temperatura. Entretanto, o espectro obtido a 77 K apresenta ordenamento, significando que a esta temperatura a fase já se comporta como antiferromagneto. Foi possível fazer uma determinação preliminar da temperatura desta transição como sendo 255 ± 5 K medindo-se a taxa de radiação Mössbauer na velocidade zero como função da temperatura.

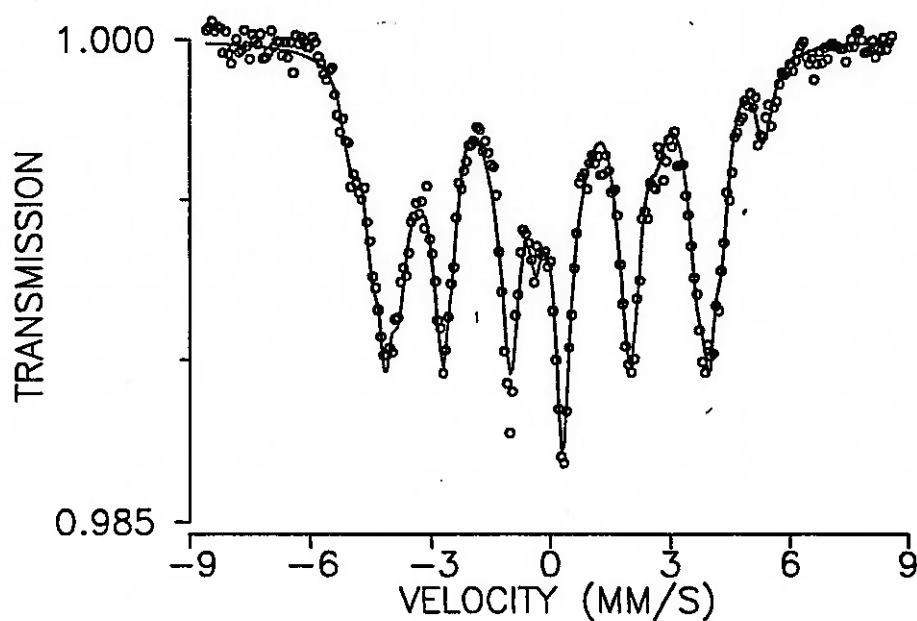


Figura 31: Espectro Mössbauer da amostra relativa à fase μ .

Espectro	B_{hf} (T)	DQ (mm s^{-1})	DI (mm s^{-1})
I	32.0	0.50	0.05
II	27.0	0.25	-0.11
III	25.1	0.25	-0.10
IV	23.1	0.26	-0.09
Gaussiana	6.3(2.0)	-	-0.18
Não-magnética	-	0.64	0.10

Tabela 5: Parâmetros ajustados obtidos do espectro da figura 30 (fase μ).

B_{hf} é o campo hiperfino (para a distribuição gaussiana, o campo mais provável e o desvio padrão (entre parênteses) respectivamente), DQ é o deslocamento quadrupolar e DI é o deslocamento isomérico relativo ao α -Fe.

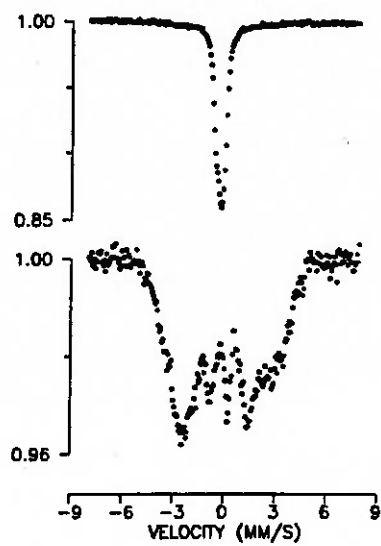


Figura 32: a) Espectro Mössbauer para a amostra δ a 295 K e b) a 77 K.

4.1.4. Metalografia:

Efetou-se a análise metalográfica das amostras μ e δ . As micrografias estão mostradas nas figuras 33 e 34, respectivamente. Observa-se uma estrutura bastante fina para a fase μ com grãos da ordem de $2\mu\text{m}$. Isto explica a dificuldade em obter amostras monocristalinas para a determinação da estrutura cristalina dessa fase. Para a micrografia da amostra relativa a fase δ (figura 34) é possível distinguir a pequena quantidade da fase μ presente.

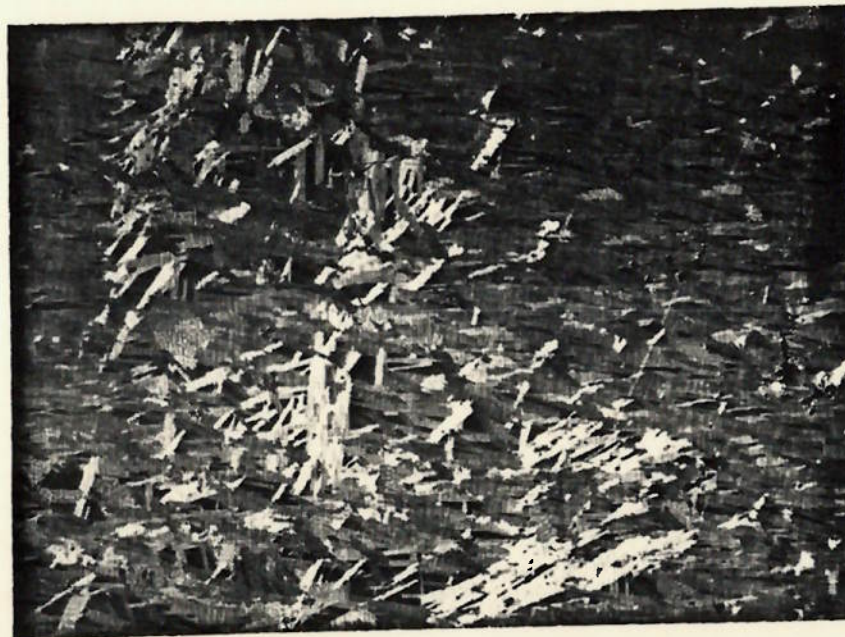


Figura 33: Micrografia da amostra μ , com um aumento de 1000x e sem ataque.



Figura 34: Micrografia da amostra relativa à fase δ , aumento de 1000x e sem ataque.

4.2. Amostras Nd-(20-x)%Fe-x%Al Brutas de Fusão:

4.2.1. T_c em função da concentração de Al:

A determinação da(s) temperatura(s) de Curie em uma amostra indica, a princípio, a(s) fase(s) presentes na mesma. Em fases estequiométricas, em geral, a T_c possui um valor fixo. Assim, ao se variar a concentração de um determinado componente da liga, a variação da T_c indicará se a fase é ou não estequiométrica. Quando ocorre a variação da T_c , esta dependerá do posicionamento atômico dos elementos que contribuem para o momento magnético. No caso das ligas estudadas, será função principalmente do distanciamento entre os átomos de Fe e de sua concentração. A figura 35 apresenta a curva T_c vs. x ($x\%$ at.) para as amostras brutas de fusão. Nela fica evidenciado que a fase ferromagnética presente nestas amostras não é estequiométrica, devido à variação da T_c de maneira decrescente conforme se aumenta x . No limite $x \rightarrow 0$ o resultado ($T_c = 245^\circ\text{C}$) concorda com o valor encontrado para a fase metaestável existente no binário - A_1 [51].

Este resultado está de acordo com o obtido por Sanchez *et al.*[47].

4.2.2. H_c em função da concentração de Al:

Enquanto a T_c é um parâmetro ligado à estrutura cristalina e ao posicionamento dos átomos no reticulado, o H_c depende mais da microestrutura do material. A curva T_c vs. x mostrou a existência de uma fase ferromagnética em todas as amostras, portanto o H_c refletirá as mudanças microestruturais que ocorrem ao se aumentar o teor de Al. A curva H_c vs. x está apresentada na figura 36. Nota-se o mesmo comportamento que o da curva T_c vs. x . Este comportamento relaciona-se ao engrossamento da microestrutura e portanto um

aumento do volume de cada grão da fase ferromagnética, o que aumenta a probabilidade de nucleação de domínios inversos.

A curva está de acordo com a obtida por Sanchez *et al.* [46].

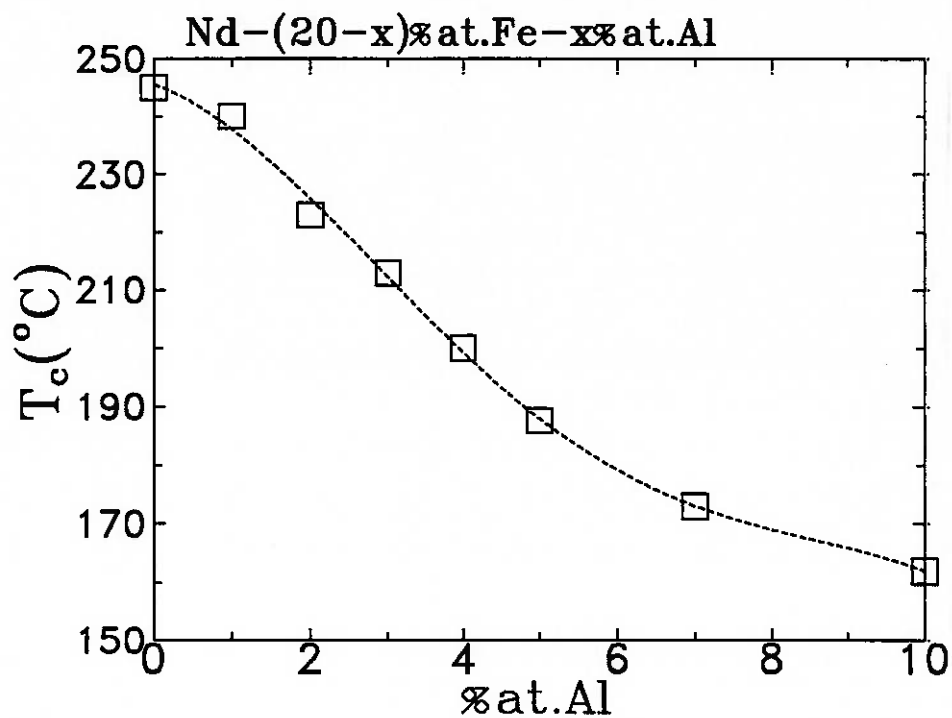


Figura 35: T_c em função da concentração de Al.

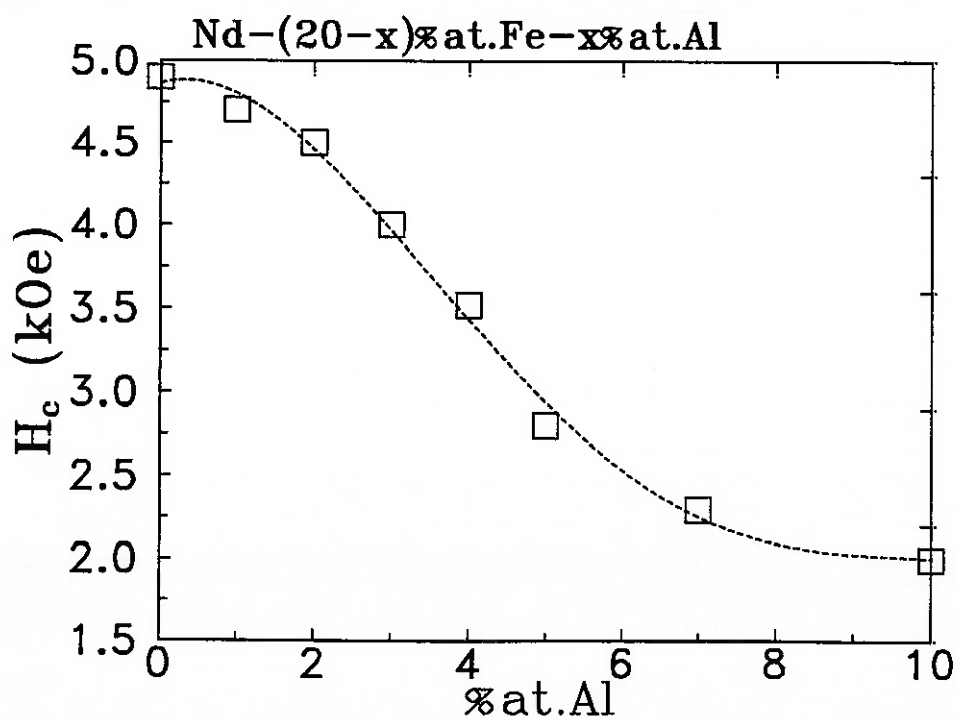


Figura 36: H_c em função da concentração de Al.

4.2.3. Análise Térmica Diferencial:

Foram analisadas as amostras Nd-19%at.Fe-1%at.Al, Nd-18%at.Fe-2%at.Al e Nd-15%at.Fe-5%at.Al brutas de fusão. Analisou-se as curvas de aquecimento (com a taxa de 5 K/min) a fim de determinar as temperaturas em que ocorrem transformações de fase. A figura 37 apresenta as respectivas curvas obtidas para cada composição. Para a amostra contendo 5% de Al observam-se três reações endotérmicas que se iniciam a 460°C, 650°C e 700°C no aquecimento. Na amostra contendo 2% de Al as reações endotérmicas ocorrem a 440°C, 670°C, 705°C e 825°C e um evento exotérmico a 570°C. Na amostra contendo 1% de Al observa-se os eventos endotérmicos a 440°C, 670°C, 715°C e 845°C. Um evento exotérmico ocorre a 600°C.

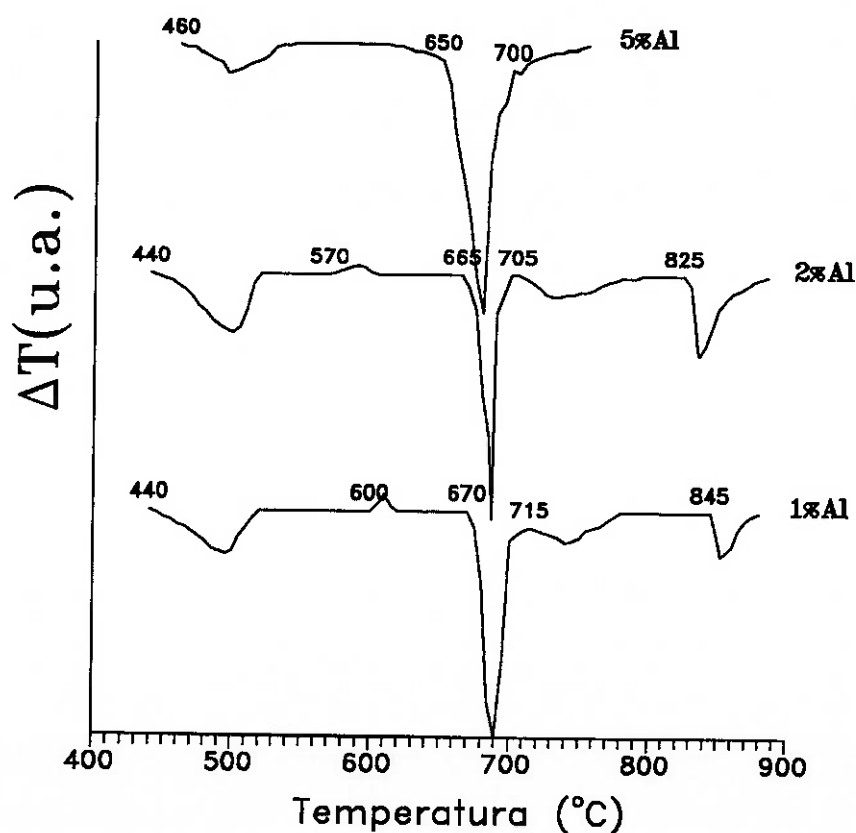


Figura 37: Análise térmica diferencial de amostras Nd-(20-x)%at.Fe-x%at.Al com x = 1, 2 e 5.

4.2.4. Espectroscopia Mössbauer

A amostra analisada por espectroscopia Mössbauer foi a de composição Nd-18%at.Fe-5%at.Al. O espectro é mostrado na figura 38. Comparando-se o espectro da fase metaestável encontrada nessa amostra com o obtido para as fases metaestáveis do binário Nd-Fe, A_1 e A_1' (figura 25) é possível afirmar tratarem-se da mesma fase. Por outro lado, esses espectros são similares ao obtido para a fase μ (figura 31). Portanto foi possível identificar as fases A_1 , A_1' [36] [37] [51] e a fase metaestável encontrada nas amostras brutas de fusão Nd-(20-x)%at.Fe-x%at.Al como sendo μ . Isto é importante uma vez que por outros métodos não foi possível identificar essas fases metaestáveis.

Isto corresponde ao esperado, uma vez que o comportamento de T_c vs. x visto na figura 35 mostra uma continuidade para $x = 0$. Considerando o comportamento de T_c vs. x , pode ser afirmado que na amostra contendo 5%at. de Al, juntamente com as demais composições brutas de fusão estudadas, a fase ferromagnética presente é A_1 . Os menores valores para os campos hiperfinos do espectro, mostrado na figura 38, em relação ao da fase μ e ao da figura 38, reflete a diminuição dos campos hiperfinos entre os átomos de ferro devido à diluição dos mesmos pelo Al e pela diminuição da T_c em função da concentração.

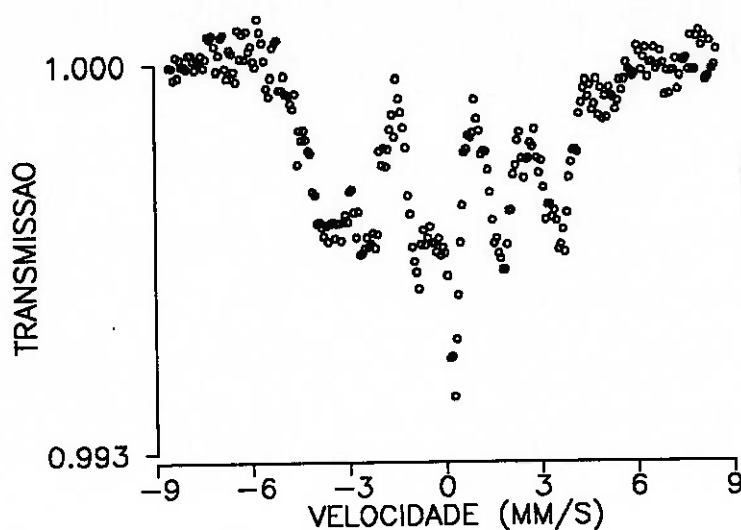


Figura 38: Espectro Mössbauer da amostra Nd-18%at.Fe-5%at.Al bruta de fusão, a temperatura ambiente.

4.2.5. Análise Metalográfica:

A análise metalográfica das amostras Nd-(20-x)%at.Fe-x%at.Al brutas de fusão apresentou resultados concordantes com o esperado pela análise magnética descrita anteriormente. A microestrutura evolui de maneira contínua para os valores de x crescentes. Para $x = 1$ encontrou-se o eutético $A_1 + Nd$ com lamelas de A_1 extremamente finas, muito próximo ao observado na microestrutura da amostra binária Nd-20%at.Fe encontrada por Schneider *et al.* [51] para a fase A_1 . Conforme é aumentado o valor de x , a espessura das lamelas foi aumentado, assim como a distância entre elas, de maneira contínua. A figura 40 mostra a microestrutura da amostra contendo 1% em Al. A figura 41, a amostra contendo 4% em Al e a figura 42 a que contém 5% em Al. Nota-se que essas amostras apresentam apenas o eutético e Nd. É possível observar a fase A_1 primária onde ocorreu a nucleação do eutético. A quantidade de A_1 primária foi

aumentando conforme o teor de Al. A figura 43 mostra a composição contendo 7% e a figura 44 10%at. em Al. Observa-se nessas duas últimas amostras a formação de uma segunda fase, Nd_3Al , ao lado do eutético $A_1 + Nd$ e Nd.

A compreensão desse comportamento está ligada à teoria de nucleação e crescimento durante a solidificação. As condições no forno a arco levam a um resfriamento rápido, onde a amostra atinge a temperatura do último líquido a se solidificar em poucos segundos ($\cong 3s.$). Isto impõe uma velocidade de solidificação alta. O espaçamento interlamelar mínimo é dado por [8] [43]:

$$\lambda^* = 2\gamma_{\alpha\beta} V_m / \Delta G(\infty)$$

onde $\gamma_{\alpha\beta}$ = energia de superfície entre as fases que compõem o eutético;

V_m = volume molar do eutético;

$\Delta G(\infty) = \Delta H \Delta T_0 / T_E$, onde ΔT_0 é o super-resfriamento total.

Para todas as amostras, ΔT_0 permanece constante, uma vez que as condições do forno não se alteram. O espaçamento interlamelar obtido para a condição onde a velocidade de solidificação do eutético é máxima é dado por $\lambda_{vmax} = 2\lambda^*$.

Assim, o espaçamento interlamelar, fixando-se ΔT_0 , é função do volume molar V_m , da energia de interface $\gamma_{\alpha\beta}$ e da variação da entalpia ΔH de formação. Supondo que a entalpia não varie fortemente com a composição, o espaçamento interlamelar dependerá da energia de interface e do volume molar do eutético formado.

Em teores de Al acima de 5%at., a formação de uma outra fase intermetálica, possivelmente Nd_3Al , ocorre na solidificação, além do eutético $A_1 + Nd$. Esta hipótese está de acordo com o diagrama de equilíbrio determinado por Grieb *et al.*[19]. Assim, a fase A_1 metaestável sofre uma alteração no volume molar formado e na entalpia. Nesta faixa de composições é arriscado fazer uma análise mais detalhada da evolução da microestrutura justamente por esta descontinuidade. O que se observa é um engrossamento do eutético em meio à fase intermetálica.

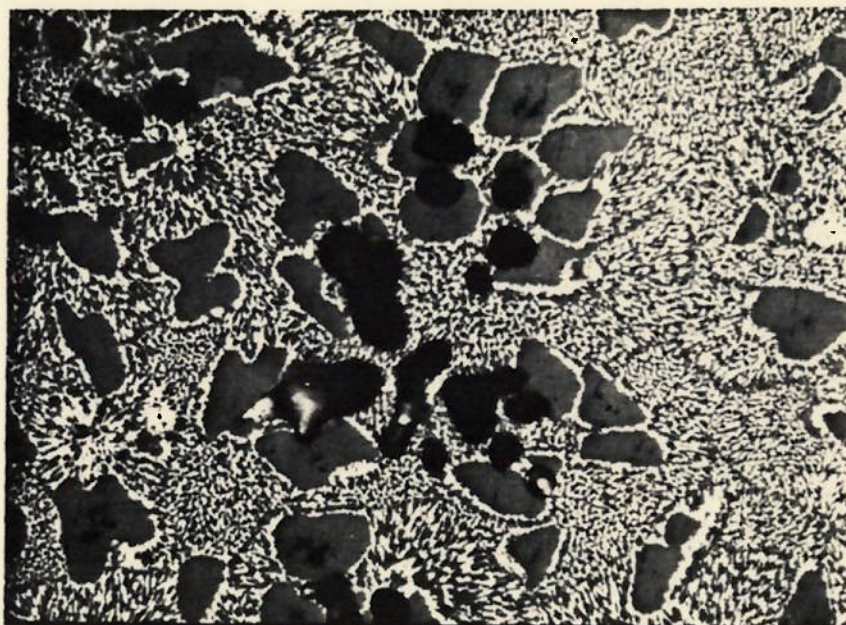


Figura 40: Amostra Nd-19%at.Fe-1%at.Al bruta de fusão. 1000x, sem ataque.

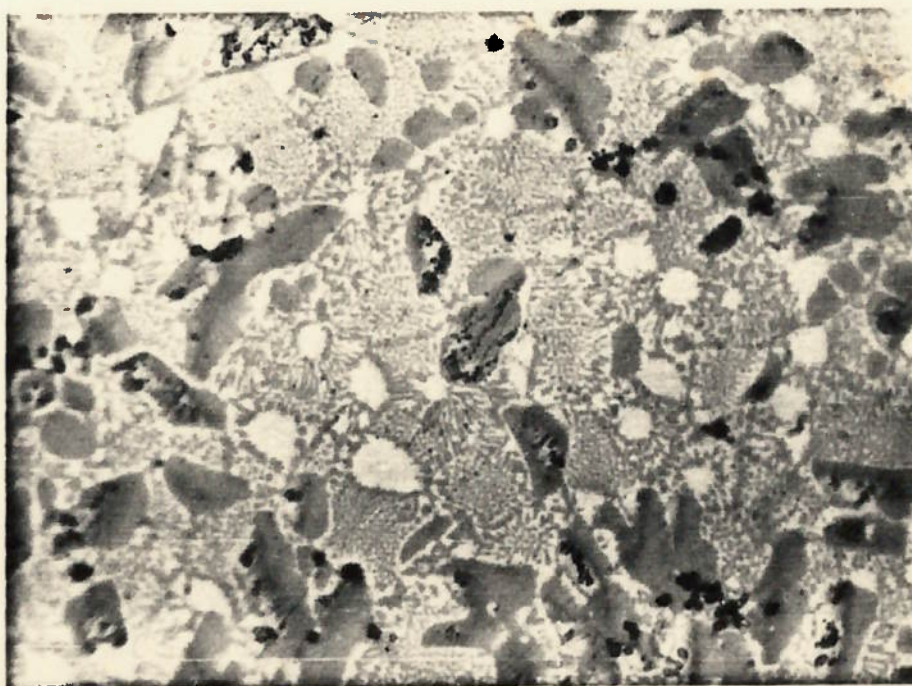


Figura 41: Amostra Nd-16%at.Fe-4%at.Al bruta de fusão. 1000x, sem ataque.

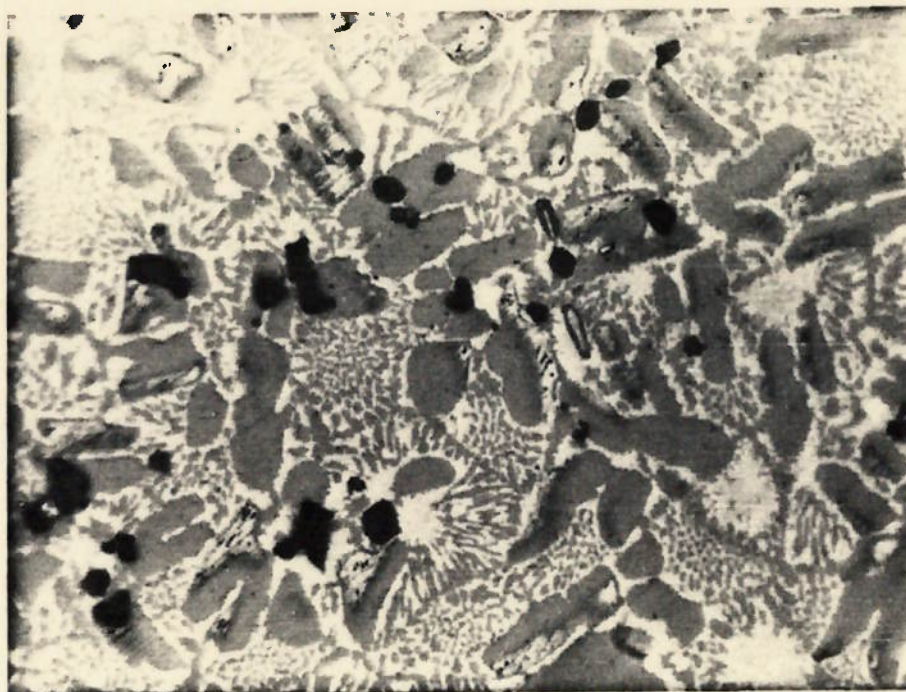


Figura 42: Amostra Nd-15%at.Fe-5%at.Al bruta de fusão. 1000x, sem ataque.



Figura 43: Amostra Nd-13%at.Fe-7%at.Al bruta de fusão. 1000x, sem ataque.



Figura 44: Amostra Nd-10%at.Fe-10%at.Al bruta de fusão. 1000x, sem ataque.

4.3. Amostras Nd-(20-x)%Fe-x%Al Tratadas a 600 C:

A temperatura de tratamento térmico foi escolhida para que houvesse uma continuidade em relação ao estudo das ligas binárias Nd-Fe, onde esta temperatura foi utilizada, além de ser a temperatura de tratamento térmico dos ímãs comerciais.

4.3.1. Magnetometria:

As amostras tratadas a 600°C por 2h apresentaram os seguintes resultados:

Para $x = 1, 2, 3$ e 4%at. após o tratamento térmico constatou-se ainda a existência de uma fase ferromagnética cuja T_c varia com a composição (figura 45). Existem algumas possibilidades para a fase ferromagnética que se formou. A primeira é a de ser a fase A_2 encontrada no binário Nd-Fe [34]. Esta fase, no binário, possui $T_c = 230^\circ\text{C}$. A outra possibilidade é ser a fase 2:17, hipótese pouco provável dada a sua T_c ser próxima a 50°C . Finalmente, a de esta fase ser μ , cuja T_c varia dentro dos valores obtidos na figura 45. Portanto, para que se responda a esta questão será necessária a espectroscopia Mössbauer.

Para $5 \leq x \leq 10$, após o tratamento térmico, não existe nas amostras qualquer fase ferromagnética.

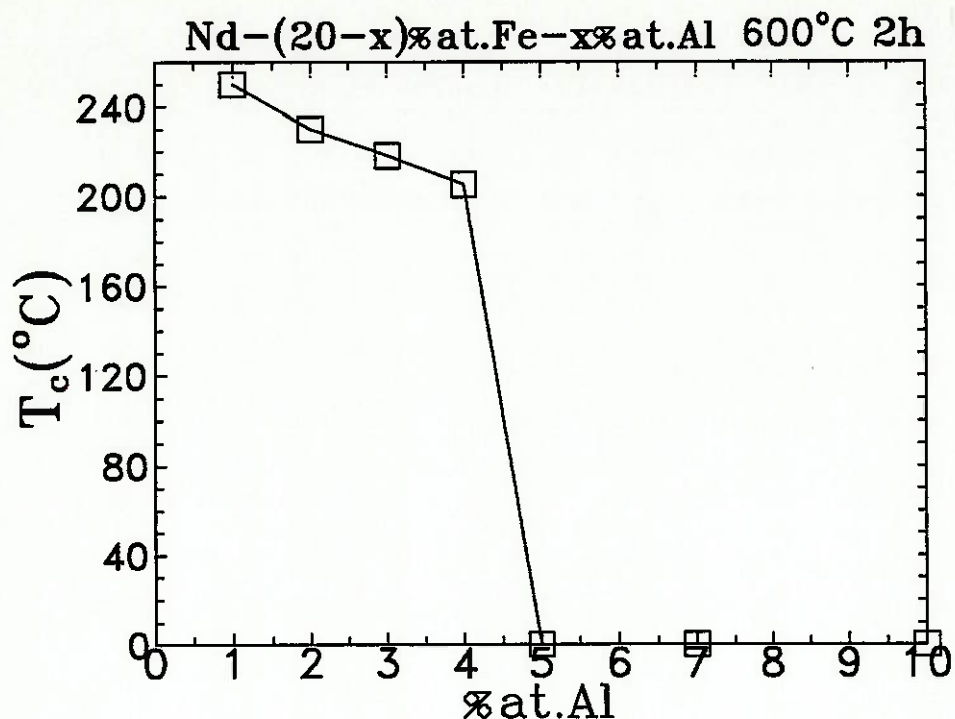


Figura 45: T_c em função da concentração de Al para as amostras tratadas termicamente a 600°C por 2 horas.

4.3.2. Espectroscopia Mössbauer:

A determinação da fase ferromagnética que é encontrada nas amostras com teor de Al inferior a 5% foi possível pela espectroscopia Mössbauer. Na figura 46 observa-se o espectro da amostra Nd-18%at.Fe-2%at.Al após o tratamento térmico. Na tabela 6 estão apresentados os parâmetros obtidos dos ajustes. Comparando-se o espectro e os parâmetros com os obtidos para a fase μ (figura 31), é possível afirmar que a fase ferromagnética resultante do tratamento térmico é μ .

Para a amostra contendo 5%at. de Al, entretanto, onde não há fase ferromagnética, comparando-se o espectro obtido para esta amostra (figura 47) com o da fase δ (figura 32a), é possível afirmar que trata-se da mesma fase. Isto está de acordo com o diagrama de fases determinado por

Grieb *et al.* [19] [20].

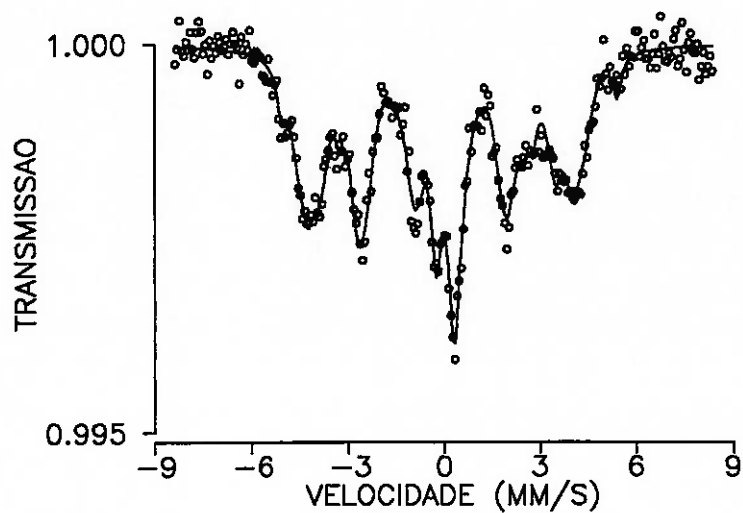


Figura 46: Espectro Mössbauer, a temperatura ambiente, da amostra Nd-18%at.Fe-2%at.Al tratada termicamente a 600 C por 2h.

Espectro	B_{hf} (T)	DQ (mm/s)	DI (mm/s)
I	32.5	0.42	0.10
II	27.5	0.01	0.04
III	25.6	0.25	-0.11
IV	22.8	0.11	-0.12
Gaussiana	5.9(1.4)	-	-0.18
Não-magnética	-	0.56	0.15

Tabela 6: Parâmetros obtidos para o espectro da amostra Nd-18%at.Fe-2%at.Al tratada termicamente (figura 45), onde B_{hf} é o campo hiperfino, DQ o desdobramento quadrupolar e DI o deslocamento isomérico relativo ao Fe- α .

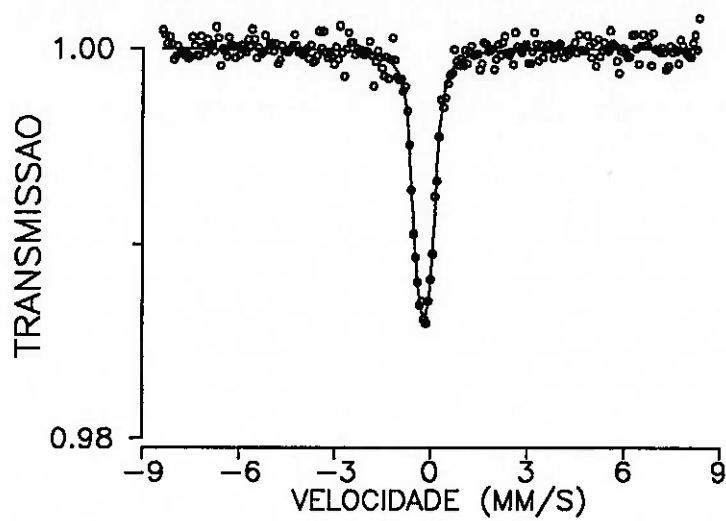


Figura 47: Espectro Mössbauer para a amostra Nd-15at.Fe-5at.Al tratada termicamente a 600 °C por 2h, obtido à temperatura ambiente.

4.3.3. Análise Metalográfica:

A descontinuidade observada em termos da presença de uma fase ferromagnética no intervalo de composições estudado é confirmada na análise da microestrutura. Para $x \leq 4$ a microestrutura resultante do tratamento térmico é a de agulhas que invadem as dendritas primárias de Nd. Estas agulhas, conforme o determinado pela espectroscopia Mössbauer, são de μ , cuja T_c foi encontrada nas medidas magnéticas. A pequena diferença sistemática ($\cong 10^\circ\text{C}$) entre a T_c encontrada para as amostras brutas de fusão e para as tratadas é explicada justamente pelo coalescimento das lamelas de μ metaestável em agulhas de μ estável. O processo de difusão possibilitou o rearranjo da estrutura cristalina do estado metaestável para o estável, além de possibilitar que a fase alcançasse a composição mais próxima ao equilíbrio.

A morfologia encontrada para a fase μ tratada pode ser explicada pela alta difusividade dos átomos de Fe e Al na matriz de Nd na temperatura de tratamento pois a mesma é de aproximadamente 90% da temperatura de formação do primeiro líquido (figura 37). Aliado a isso, o tipo de interface incoerente/semi-coerente é a que determina a geometria de crescimento. Dada a estrutura cristalina das duas fases (matriz Nd e μ), a interface incoerente terá uma mobilidade bem maior que a semi-coerente [43]. Esta diferença na mobilidade deve-se à energia associada aos dois tipos de interface e à difusividade maior na interface incoerente. A figura 48 mostra a micrografia da amostra Nd-18%at.Fe-2%at.Al tratada térmicamente, onde se observa as agulhas de μ .

Para as amostras tratadas com teores de Al $\geq 5\%$ at. a mudança de microestrutura não é radical (figura 49). Na amostra contendo 5%at., por exemplo, existe ainda o eutético A_1 (metaestável) + Nd, na amostra bruta de fusão. Esse eutético é mais grosseiro comparado a composições de Al menores. Ocorre, após o tratamento térmico, a formação da fase δ na região onde havia o

eutético. O crescimento, neste caso, é menor que nas amostras com teores de Al mais baixos. Observa-se uma morfologia mais suave, ou seja, o δ formado apresenta-se na forma de pequenas plaquetas arredondadas.

Existe a questão a respeito da existência ou não de uma certa quantidade de líquido durante o tratamento, para amostras com $x \geq 5$, uma vez que o tratamento se deu praticamente na temperatura do eutético [19]. Comparando-se a microestrutura da amostra Nd-13%at.Fe-7%at.Al tratada a 600°C por 2h e a tratada a 450°C também por 2h (figura 50), esta última, como será visto adiante, também apresenta apenas as fases Nd e δ . Comparando-se as microestruturas das duas amostras (figuras 49 com 50), observam-se diferenças que podem ser explicadas em termos da diferença da temperatura de tratamento na difusividade e, portanto, no coalescimento da fase δ . Assim, pode ser afirmado que provavelmente não ocorreu a formação de líquido no tratamento a 600°C .

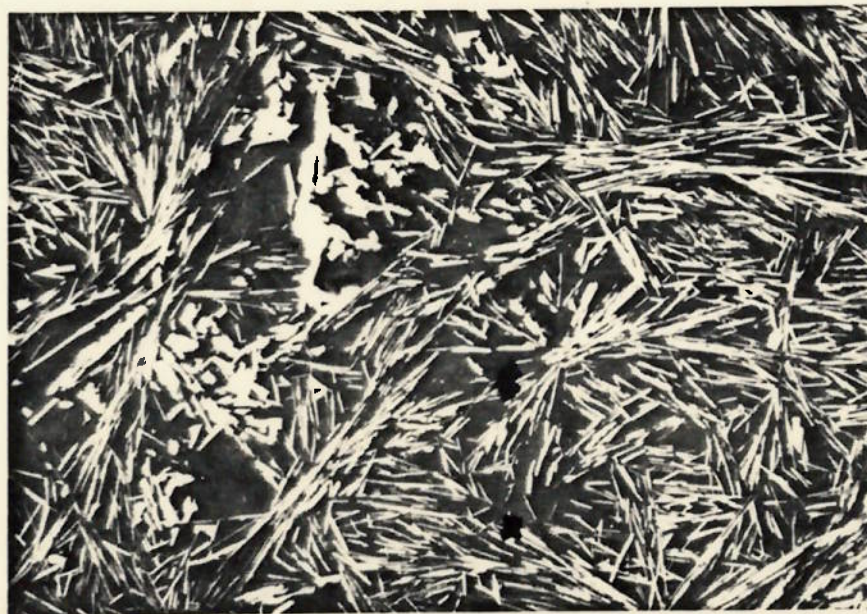


Figura 48: Amostra Nd-18%at.Fe-2%at.Al tratada termicamente a 600°C por 2 horas. 1000x, sem ataque.

A)



B)



Figura 49: Micrografia da amostra Nd-13at.Fe-7at.Al tratada a 600°C
a) por 15min. e b) por 2h . 1000x sem ataque.

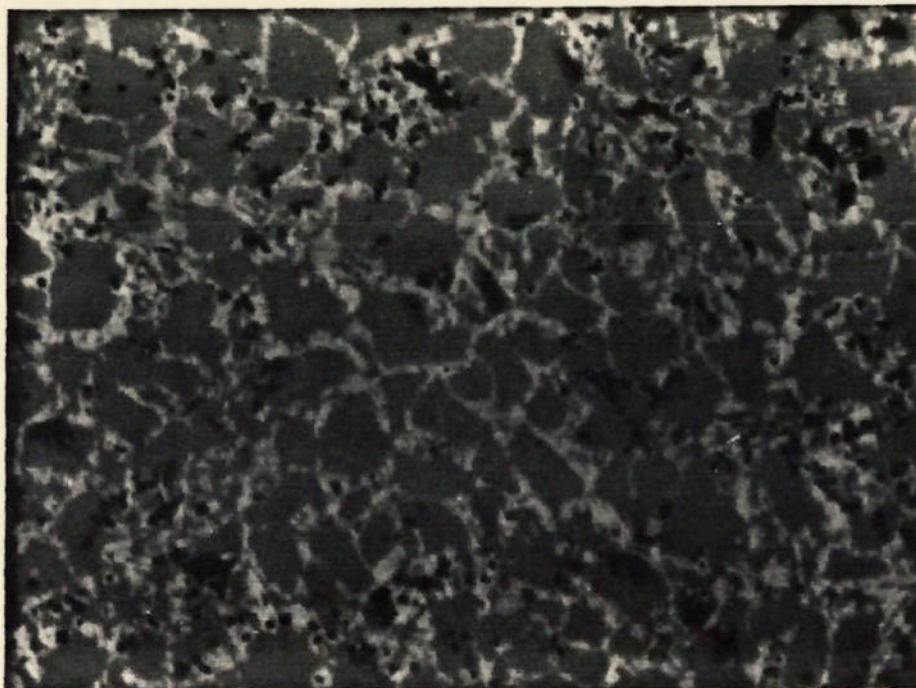


Figura 50: Micrografia da amostra Nd-13%at.Fe-7%at.Al tratada a 450°C por 2h. 1000x sem ataque.

4.4. Cinética de Transformação em Amostras Nd-(20-x)%Fe-x%Al

(x = 5, 7 e 10):

No item anterior observou-se que para teores de Al iguais ou maiores do que 5%at. a fase A_1 desaparece, transformando-se em δ , e que para 10%at. também se transforma em Nd_3Al . Para determinar a cinética de dissolução da fase A_1 metaestável, analisou-se a concentração relativa da fase em relação a tratamentos térmicos em várias temperaturas (com o tempo fixado) e em vários tempos (com a temperatura fixada) para os três valores de x.

Para a determinação da concentração relativa de A_1 , ou seja, da quantidade de A_1 que foi transformada em relação à existente na amostra bruta de fusão, utilizou-se das seguintes hipóteses:

Dada uma amostra genérica contendo uma fase ferromagnética α e duas outras fases não ferromagnéticas, β e γ , tem-se:

$$\sigma(H) \propto (X_\alpha \sigma_\alpha(H) + X_\beta \sigma_\beta(H) + X_\gamma \sigma_\gamma(H))$$

Para $H = 0$: $\sigma_\beta(0) = 0$, $\sigma_\gamma(0) = 0$ e $\sigma_\alpha(0) \neq 0$ e portanto

$$\sigma(0) = \sigma_r \propto X_\alpha \sigma_\alpha(0).$$

É importante lembrar que $\sigma_\alpha(H)$ não é uma função intrínseca da fase α , e que dependerá também da microestrutura. Entretanto o σ_s é função da concentração relativa de cada fase:

$$\sigma_s = X_\alpha \sigma_{s\alpha} + X_\beta \sigma_{s\beta} + X_\gamma \sigma_{s\gamma}$$

Entretanto, tomando-se uma amostra tratada termicamente, onde ocorreu a dissolução parcial de α , e comparando seu σ_r com o da amostra bruta de fusão, obtém-se a relação aproximada:

$$X_\alpha^{\text{remanescente}} \cong (\sigma_r) / (\sigma_r^{\text{bruta de fusão}}).$$

Para que se obtenha a relação exata é necessário comparar os σ_s . Entretanto, no presente caso, fica difícil a determinação exata de σ_s pois σ

não satura em valores de campos altos. Por outro lado, vemos que uma extrapolação de σ para $H=0$ resulta em um valor de σ_s aproximadamente igual a σ_r (figura 51).

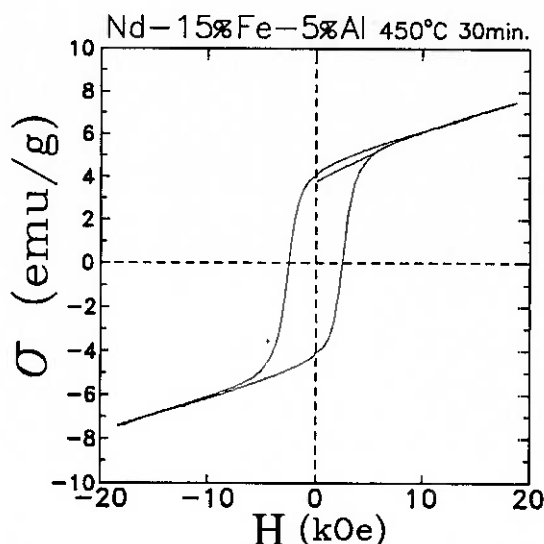


Figura 51: σ x. H para uma amostra Nd-15%at.Fe-5%at.Al tratada a 450°C por 30 min.

Efetuararam-se tratamentos térmicos a 400°C, 450°C, 500°C e 600°C por 15min. Obteve-se a curva da fração remanescente ($X_{\mu}^{\text{remanescente}}$) em função da temperatura de tratamento (figura 52). Observa-se que nos tratamentos feitos a 500°C e 600°C a fração remanescente é praticamente nula. Isto significa que nessas temperaturas são necessários 15min., ou menos, de tratamento para que a fase A_1 metaestável desapareça. O comportamento da curva indica a mudança do controle da cinética da reação, de controle por difusão para controle por interface, sendo que este controle possibilita uma velocidade de reação bem maior.

Já a 450°C a fração transformada ainda não é significativa, sendo a temperatura escolhida para o estudo do efeito de tempo de tratamento na concentração de A_1 remanescente.

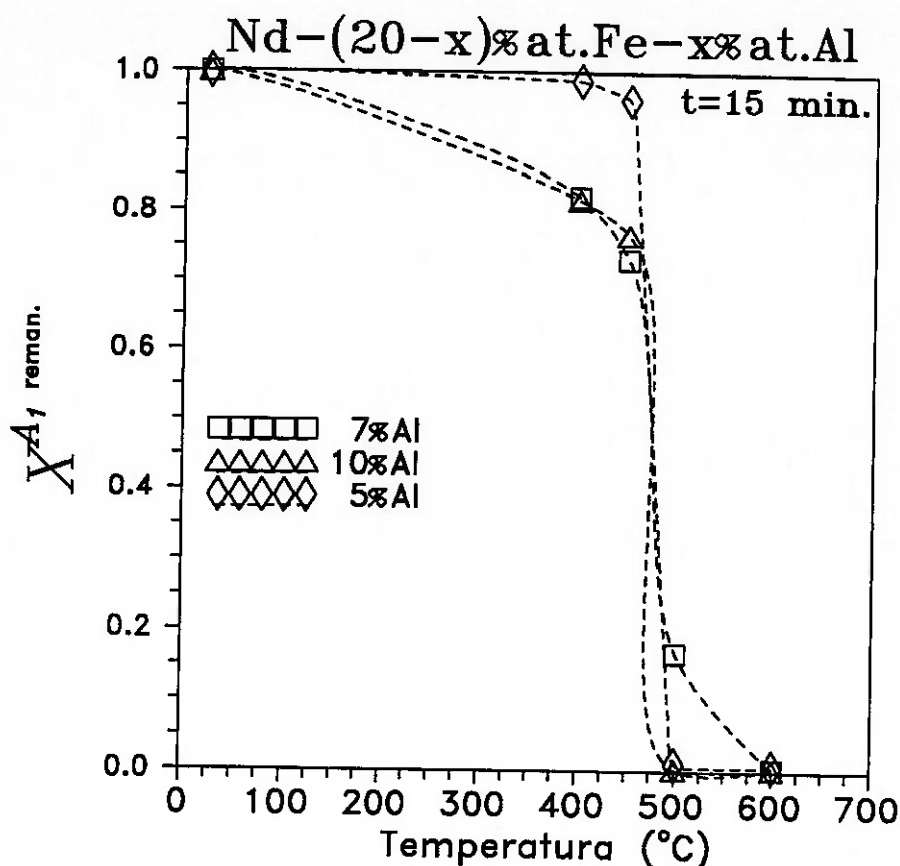


Figura 52: Efeito da temperatura de tratamento na fração remanescente de A_1 para as composições Nd-(20-x)%at.Fe-x%at.Al, x = 5, 7 e 10.

Fixou-se, então, a temperatura em 450°C e o tratamento térmico foi feito em vários tempos: 30min., 1h, 90min. e 2h. A figura 53 mostra a variação da concentração em função do tempo de tratamento para 5%at. de Al, a figura 54 para 7%at. de Al e a figura 55 para a composição contendo 10%at. de Al. A figura 56 mostra a variação que ocorre na curva $\sigma \times H$ em função do tratamento térmico para a composição contendo 10%at. Nota-se a predominância cada vez maior do comportamento paramagnético.

Tentou-se comparar os resultados obtidos com a equação de Johnson e Mehl [29]:

$$\xi = 1 - e^{-kt^n}$$

Esta equação foi desenvolvida para modelar a cinética de nucleação e

crescimento da formação de precipitados. No presente estudo, o que ocorre é justamente o inverso. Entretanto a base teórica para esta equação é a resolução da equação da difusão - fenômeno diretamente relacionado com a dissolução de A_1 . O expoente (n) é função da geometria dos precipitados e da taxa de nucleação [23][24][53].

A determinação dos parâmetros n e k obedeceu o seguinte método:

- Linearizou-se a curva concentração versus tempo de tratamento (ξ x t) através da relação $\ln(-\ln(\xi))$ x $\ln(t)$. Pelo método de mínimos quadrados obteve-se o coeficiente n , que nessa relação vem a ser o coeficiente angular da reta.

- Juntamente com o n determinado numericamente, toma-se os n racionais mais próximos, e que a literatura apresenta correlações com os mecanismos de nucleação e crescimento. Fez-se, então, a linearização para a relação $\ln(\xi)$ x t^n . O coeficiente angular será a constante k . Comparando-se os erros dos ajustes, o n que resulta em um k com o menor erro será o escolhido, juntamente com o respectivo k . Em todos os casos estudados, os coeficientes n que resultaram em um ajuste mais preciso foram os racionais mais próximos ao obtido numericamente e que a literatura apresenta correlações com os mecanismos cinéticos.

Os valores encontrados para n correspondem aos modelos propostos por Zener [53] e por Ham [23][24]. Para $x = 5\%at$, o valor encontrado é $n = 2$ (figura 53). O mecanismo proposto por Ham para este caso é o de que precipitados de vários formatos crescem a partir de pequenas dimensões com uma taxa de nucleação decrescente. A microestrutura da amostra bruta de fusão (figura 42) é eutética o que implica pequenas distâncias de difusão a serem vencidas. O resultado é o de pequenos precipitados de δ formando-se sem uma forma definida (figura 57).

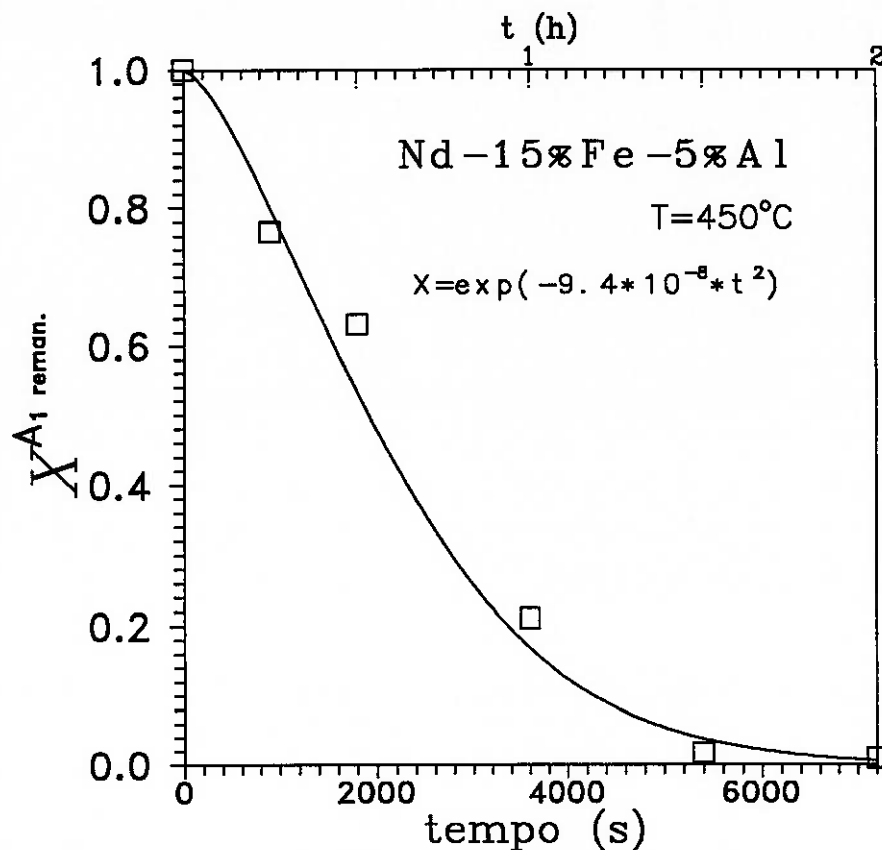


Figura 53: Fração remanescente de A_1 em função do tempo de tratamento a 450°C para a composição Nd-15%at.Fe-5%at.Al com o ajuste da equação de Johnson e Mehl.

Para as composições Nd-13%at.Fe-7%at.Al e Nd-10%at.Fe-10%at.Al o valor obtido para o expoente foi $n = 1.5$ (figuras 54 e 55). O modelo dado pela literatura [4] [8] [23] [24], neste caso, é o de partículas com pequenas dimensões crescendo sob várias geometrias e com taxa de nucleação decrescente ou nula. As figuras 43 e 44 mostram que as amostras brutas de fusão apresentam uma fração de eutético $A_1 + \text{Nd}$ e confinado em meio a Nd_3Al e A_1 . A morfologia resultante é a e precipitados da fase δ dispostos ao lado da fase de laves

Nd_3Al , como pode ser observado nas figuras 58 e 59.

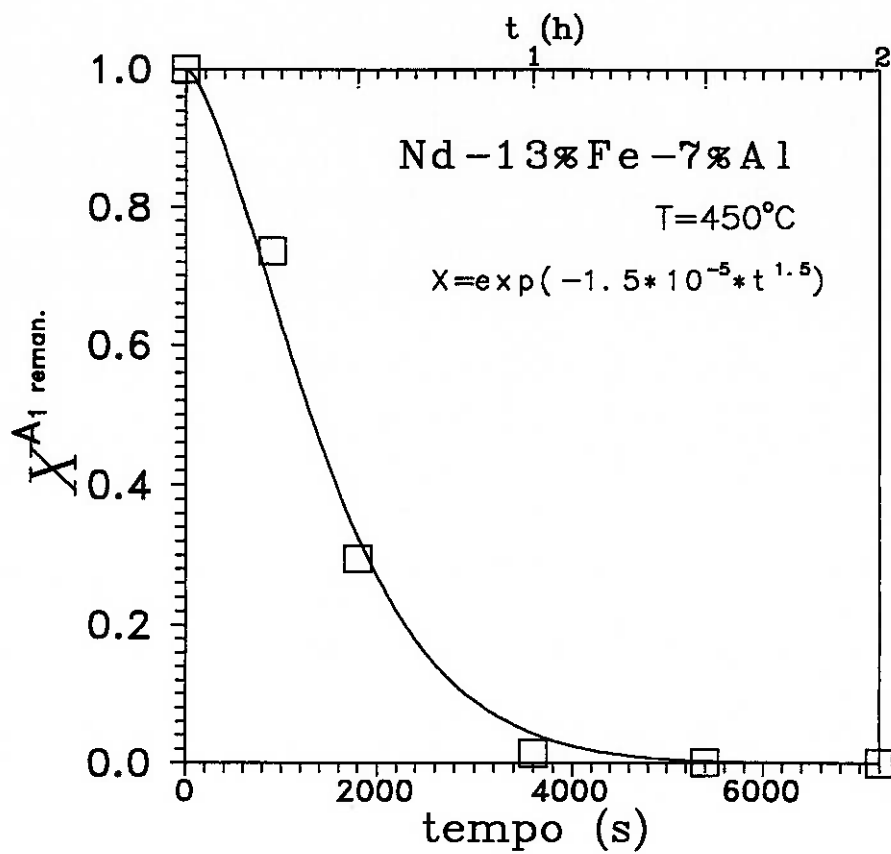


Figura 54: Fração remanescente de A_1 em função do tempo de tratamento a 450°C para a composição $\text{Nd}-13\%_{\text{at.}}\text{Fe}-7\%_{\text{at.}}\text{Al}$ com o ajuste da equação de Johnson e Mehl.

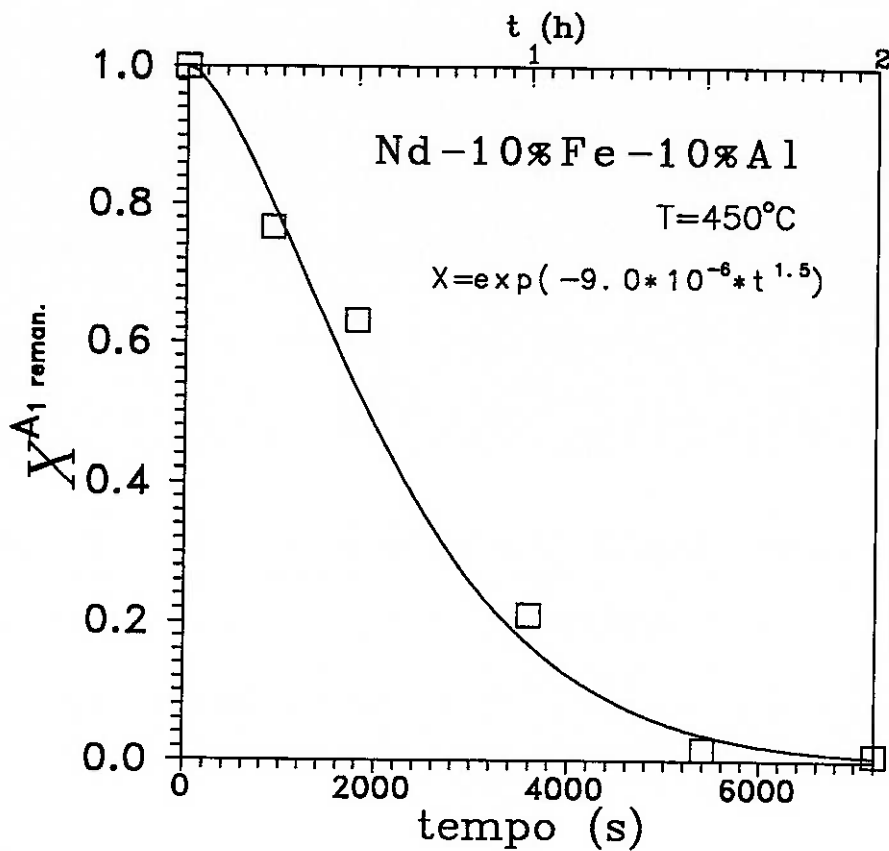


Figura 55: Fração remanescente de A_1 em função do tempo de tratamento a 450°C para a composição Nd-10%at.Fe-10%at.Al com o ajuste da equação de Johnson e Mehl.

Observa-se a coerência entre as microestruturas e a variação de n para cada composição. As amostras contendo 7%at. de Al e 10%at. de Al apresentam uma microestrutura bastante similar e seus respectivos expoentes n são iguais.

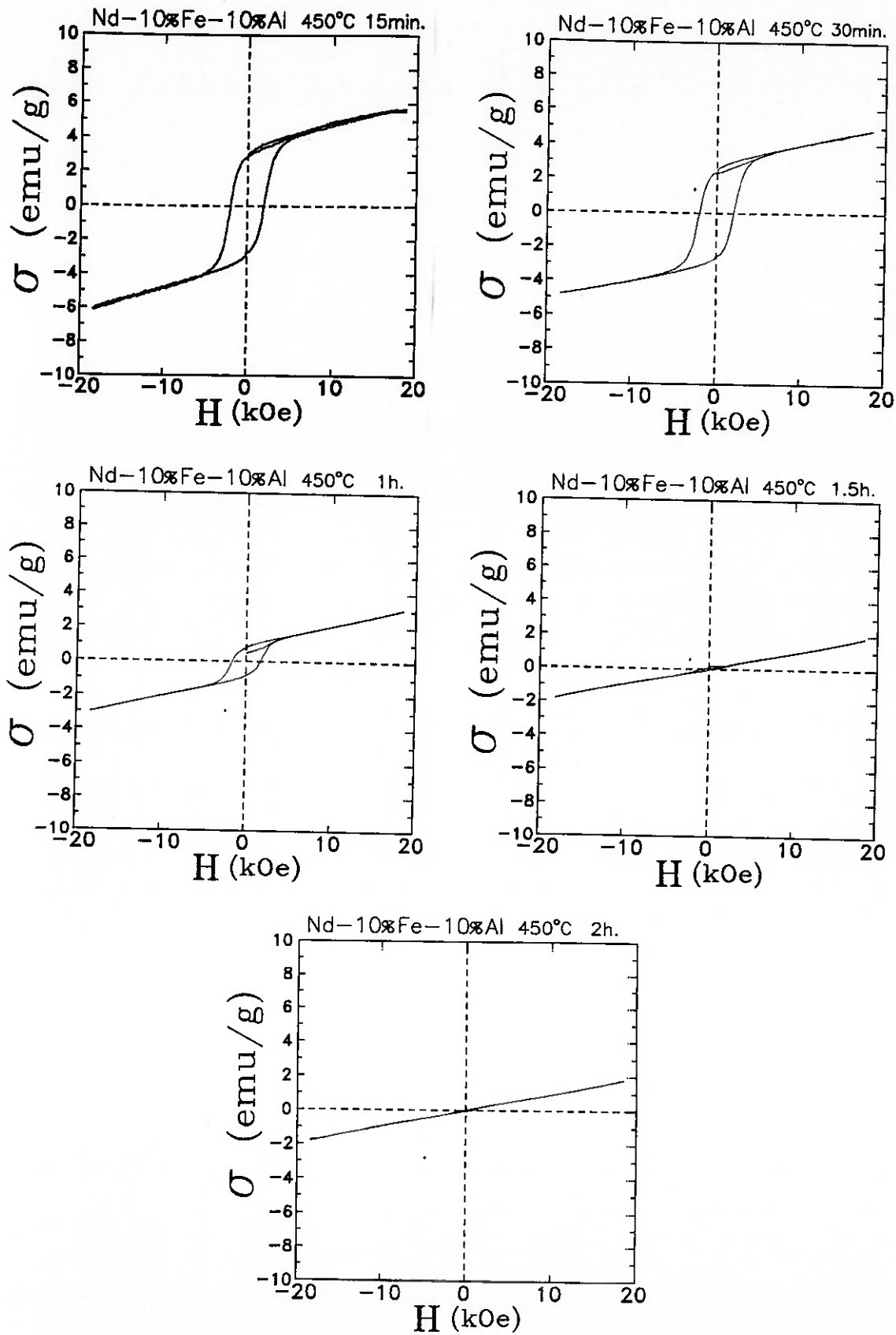


Figura 56: Efeito do tempo de tratamento a 450°C no comportamento magnético das amostras tratadas ($\sigma \times H$) de composição Nd-10%at.Fe-10%at.Al.



Figura 57: Microestrutura da amostra Nd-15%at.Fe-5%at.Al tratada termicamente a 450 °C por 90min.

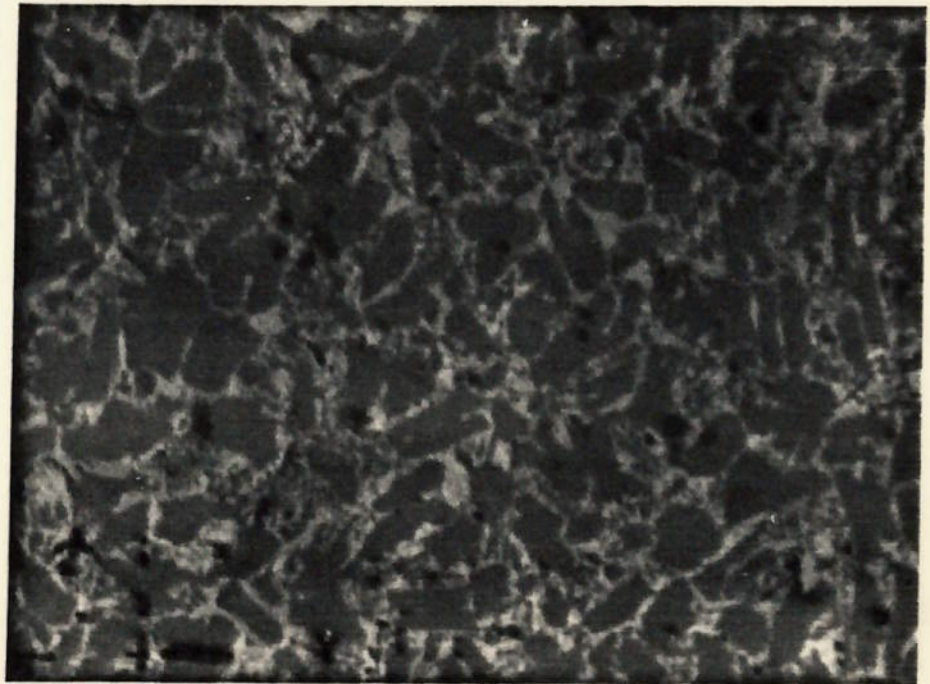


Figura 58: Amostra de composição Nd-13%at.Fe-7%at.Al tratada a 450 °C por 90min. 1000x sem ataque.

A comparação entre o expoente n obtido com os modelos propostos na literatura é válida ao se levar em conta que a origem da correlação entre n e a microestrutura é dada pela resolução da equação da difusão para diversas formas de precipitados [53]. A obtenção de n experimental próximo aos valores previstos indicam que a equação pode ser aplicada de maneira inversa e que, principalmente, os valores obtidos para as concentrações relativas de A_1 são confiáveis. Portanto o método utilizando σ_p , neste caso, foi eficiente. A relação dos parâmetros k e n obtidos para cada composição juntamente com as respectivas incertezas é dada na tabela 7.

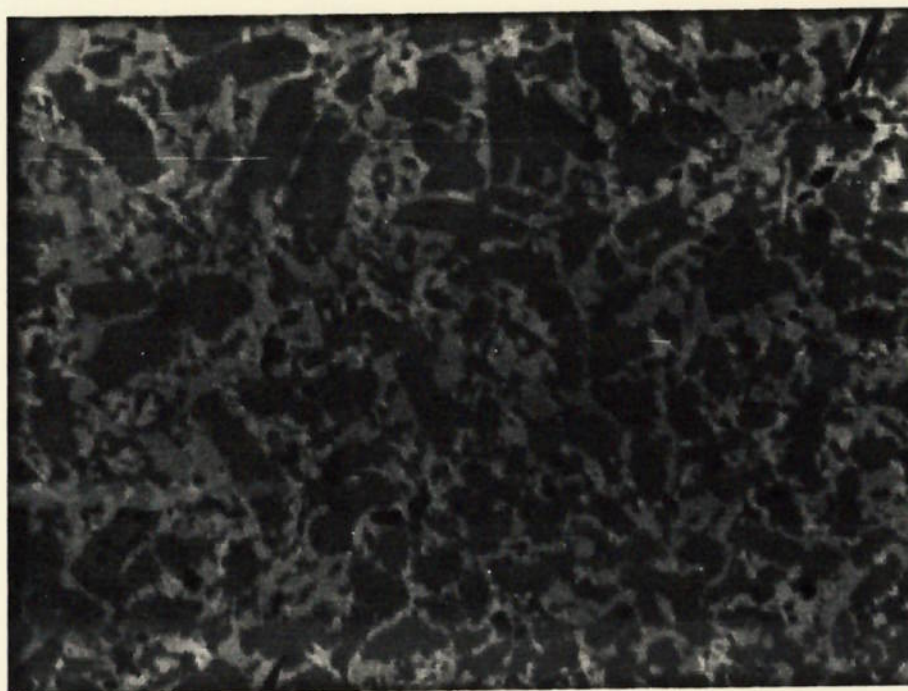


Figura 59: Amostra Nd-10%at.Fe-10%at.Al tratada a 450°C por 60 minutos. 1000x, sem ataque.

x%at.Al	n	n utilizado	k
5	2.3±0.2	2	-(9.4±0.6)*10 ⁻⁸
7	1.7±0.2	1.5	-(1.5±0.1)*10 ⁻⁵
10	1.5±0.1	1.5	-(8.3±0.6)*10 ⁻⁶

Tabela 7: Parâmetros obtidos para a equação $\xi = e^{kt^n}$ em cada composição. O erro obtido para k utilizando-se o valor obtido inicialmente para n foi maior que para o n racional, utilizado para a determinação de k.

4.5. Resultados Finais:

4.5.1. Concentração de Al na Região Intergranular:

No final do ítem 2.4 foi apresentado o cálculo feito por Knoch *et al.* [33] onde determinou-se a concentração de Al na região intergranular do ímã Nd-Fe-Al-B contendo 3%at. de Al em sua composição. Este é o caso onde o H_c é máximo para ímãs onde variou-se a concentração de Al. De acordo com estes autores, a concentração de Al na região intergranular está na faixa de 7.5%at. a 9%at. Al. Segundo eles, esta faixa corresponde aos valores mínimos encontrados para o ângulo de molhabilidade θ .

Estes cálculos foram refeitos, de maneira rigorosa, e os valores encontrados ficaram na faixa de 6.4%at. a 8.4%at. em Al. Estes valores estão dentro justamente da faixa, nas ligas Nd-Fe-Al ricas em Nd, onde, após o tratamento térmico a 600°C , não há mais nenhuma fase ferromagnética. Isto sugere que o efeito benéfico da adição da Al aos ímãs é de justamente eliminar as fases intergranulares ferromagnéticas após o tratamento térmico.

4.5.2 A Liga Nd-15%at.Fe-5%at.Al-5%at.B :

Para tentar obter alguma informação sobre o efeito do B nas fases metaestáveis e estáveis no sistema Nd-Fe-Al, na região rica em Nd, produziu-se uma amostra contendo B.

A amostra bruta de fusão apresenta uma $T_c = 200^\circ\text{C}$, o que corresponde à amostra ternária Nd-Fe-Al contendo 4%at de Al, estudada neste trabalho. A microestrutura é idêntica à encontrada para a liga ternária Nd-15%at.Fe-5%at.B bruta de fusão no trabalho de Schneider *et al.* [51] (veja a figura 60). Entretanto, a T_c encontrada para A_1 nesse sistema é $T_c = 245^\circ\text{C}$.

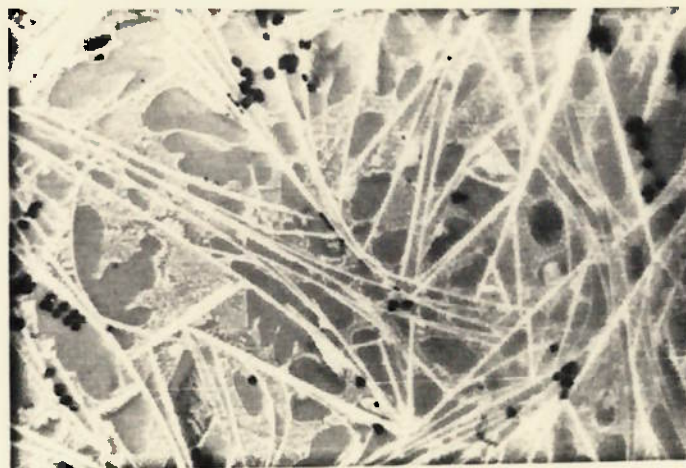


Figura 60: Micrografia da amostra Nd-15%at.Fe-5%at.Al-5%at.B bruta de fusão. Observa-se as agulhas da fase ρ e o eutético $A_1 + \text{Nd}$ e dendritas primárias de Nd. 1000x, sem ataque.

Após o tratamento térmico a 600°C por 2h, a amostra apresenta uma $T_c = 215^\circ\text{C}$, correspondendo novamente à amostra ternária contendo 4%at. de Al. A microestrutura também é idêntica à encontrada por Schneider *et al.* [51] para a amostra Nd-Fe-B citada no parágrafo anterior.

Porque a fase ferromagnética encontrada na liga Nd-15%at.Fe-5%at.Al-5%at.B não é a mesma para a amostra Nd-15%at.Fe-5%at.Al? Na microestrutura da amostra contendo B é nítida a presença do boreto $\text{Nd}_2\text{Fe}_5\text{B}_6$ (ρ), tanto na amostra bruta de fusão como na tratada termicamente. No caso da liga ternária Nd-Fe-Al, todo o Fe (a menos do que está em solução sólida na fase Nd) é consumido na formação da fase A_1 , pois é encontrada na microestrutura acompanhada apenas pela fase Nd. Na liga contendo B, parte do

Fe (e talvez do Al) é consumido para a formação do boreto. Assim, é de se esperar que a fase A_1 encontrada contenha menos do que 5%at. de Al. Caso a diferença em 1%at. entre a composição geral e a da fase μ seja constante, é possível correlacionar as ligas ternárias Nd-Fe-Al com as quaternárias Nd-Fe-Al-B (ricas em Nd).

É importante frizar que a intercorrelação entre o binário Nd-Fe e o ternário Nd-Fe-Al já foi feita, na medida em que se identificou a fase metaestável A_1 binária como tendo a mesma estrutura da fase μ do sistema Nd-Fe-Al.

4.5.3. Ímã Contendo Al:

Dentro do trabalho efetuado no IFUSP conjuntamente com o IPT para a produção de ímãs Nd-Fe-B, o lote da liga preparada em forno de indução a vácuo utilizando-se cadinho de alumina, ocorreu a contaminação por Al. Os resultados obtidos para este lote confirma o esperado pelos dados da literatura. O campo coercivo H_c obtido foi o de 12.5kOe, 3kOe a mais que o obtido no lote anterior, sem Al. Os valores de M_r e M_s sofreram um decréscimo de aproximadamente 20 emu/g, confirmando o esperado pelos dados da literatura.

Medidas magnéticas foram feitas no bruto de fusão e no ímã sinterizado (mas não recozido) com o intuito de detectar a presença de uma outra fase ferromagnética (A_1). Entretanto não foi possível observar, dentro das condições experimentais, qualquer transição além da relativa à fase ϕ .

A análise metalográfica na amostra bruta de fusão revelou, entretanto, a existência de uma fase na região de contorno de grão cuja morfologia (figura 61) é bastante similar à encontrada para a fase A_1' no binário e à encontrada para μ nas amostras Nd-Fe-Al (com x%at.Al \leq 4) tratadas térmicamente. Esta é

a única evidência da correlação entre o trabalho feito aqui com o ímã produzido pelo grupo. Entretanto, Nozières [42] encontrou uma transição relativa a A_1 ($T_c = 180^\circ\text{C}$) em um ímã contendo Al não recozido (figura 16 p.32). Para este mesmo ímã recozido, o autor não encontrou nenhuma transição além da relativa à fase ϕ . A composição deste ímã contém 3%at. de Al, correspondendo, portanto, à faixa de composições da região intergranular já calculada.



Figura 61: Micrografia do bruto de fusão da liga contendo Al utilizada para a fabricação do ímã. 1000x sem ataque.

4.5.4. Os Diagramas Ternários Nd-Fe-Al e Nd-Fe-B.

4.5.4.1. Nd-Fe-Al

A figura 63 apresenta o corte isotérmico a 600°C do diagrama Nd-Fe-Al determinado por Grieb *et al.* [19]. Nele está assinalada a faixa de composições estudadas neste trabalho. Pelo diagrama, para a composição

Nd-19%at.Fe-1%at.Al era esperada a presença, após o tratamento térmico a 600°C, da fase ψ (2:17). Entretanto, as medidas feitas para a determinação da T_c não acusaram a presença desta fase (somente a fase μ).

O fato de que a fase binária metaestável A_1 possua a mesma estrutura da fase μ pode sugerir alterações no diagrama ternário, em termos da faixa de composições possíveis para μ , diminuindo a quantidade mínima de Al.

Por outro lado, existe a possibilidade de que a fase A_1 metaestável possua uma composição diferente da fase μ estável, evidenciado pela sutil mudança na T_c . O fato de que μ estável, ao se diminuir o teor de Al, aumenta sua T_c , distanciando-se da encontrada para A_1 (μ sem Al) sugere a existência de uma diferença estrutural entre μ estável e A_1 (figura 62). Esta diferença pode ser tanto em densidades de defeitos até na mudança dos sítios ocupados.

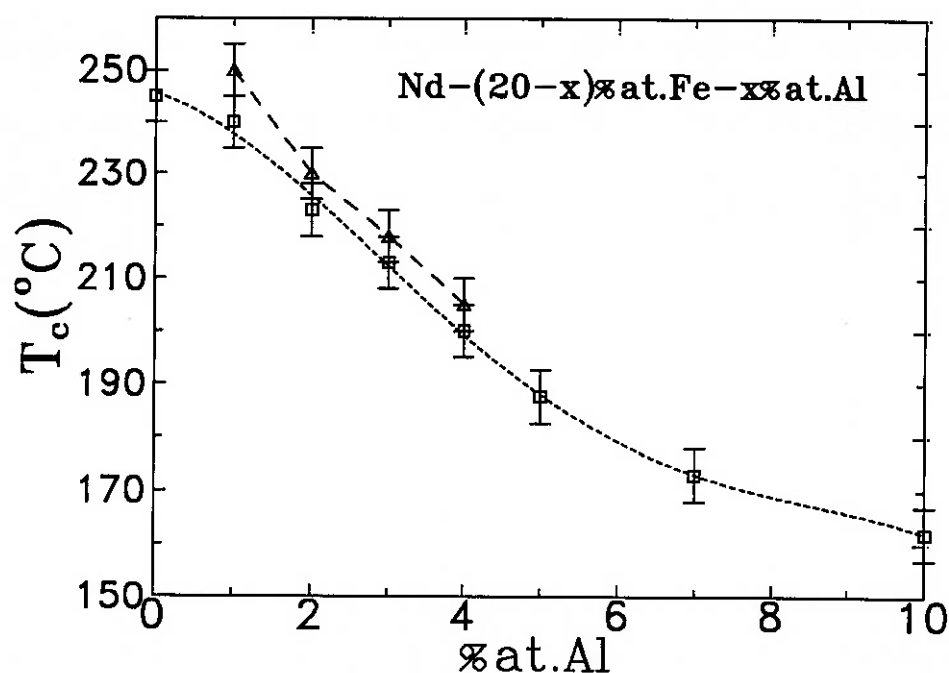


Figura 62: T_c vs. x para amostras brutas de fusão (curva inferior) e tratadas termicamente a 600°C por 2 horas (curva superior). Note que nesta curva a T_c para $x \rightarrow 0$ tende a um valor ligeiramente maior que o encontrado para A_1 na liga binária ($x = 0$ na curva inferior).

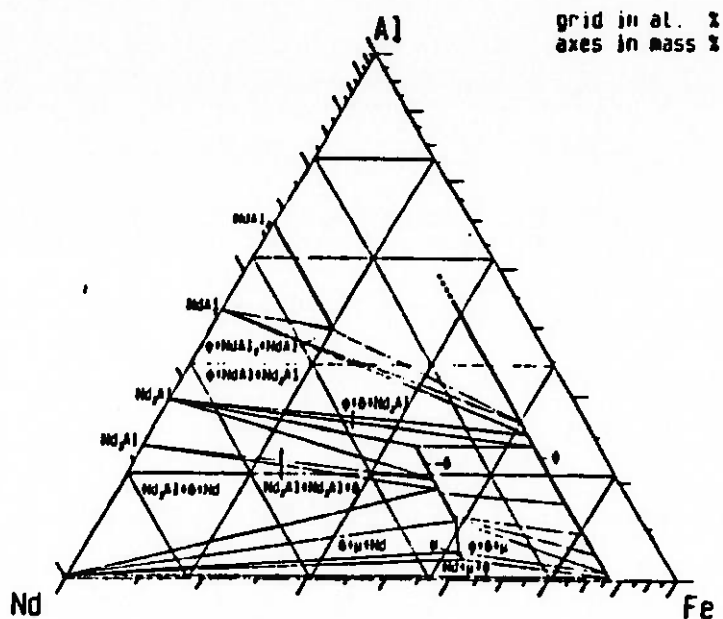


Figura 63: Secção isotérmica do sistema Nd-Fe-Al a 600°C [19].

4.5.4.2. Nd-Fe-B

A região rica em Nd do diagrama ternário Nd-Fe-B (figura 64) determinada por Landgraf *et al.* [37] mostra que a solidificação da fase líquida formada na sinterização do ímã Nd-Fe-B termina no binário Nd-Fe. Esta conclusão é importante para a tarefa de correlacionar os resultados obtidos neste trabalho com a região intergranular do ímã. Duas questões surjem a partir deste ponto: i) a solidificação da fase líquida contendo Al terminará no ternário Nd-Fe-Al e ii) caso termine, em qual composição ?

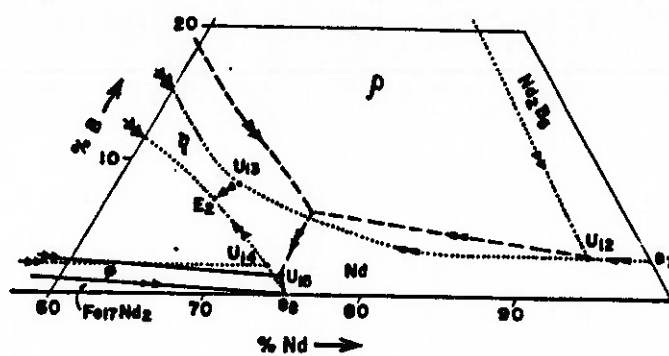


Figura 64: Projeção da líquidus do sistema Nd-Fe-B na região rica em Nd [37].

5. Conclusão

O estudo das ligas ternárias Nd-Fe-Al foi uma continuação do trabalho feito para o binário Nd-Fe e ternário Nd-Fe-B na região rica em Nd [51] [37]. O incentivo para o estudo do sistema Nd-Fe-Al partiu da constatação, na literatura, da influência do Al na coercividade dos ímãs Nd-Fe-B. A ponte entre os resultados deste trabalho com as fases intergranulares dos ímãs fica no campo das hipóteses, uma vez que não se analisou detalhadamente a influência do B nas fases contendo Al. Entretanto estas hipóteses poderão fundamentar um trabalho posterior, mais detalhado no que se refere ao estudo de ligas Nd-Fe-Al-B. A colocação de alguns resultados no capítulo 4.5 teve como objetivo tornar a ligação deste trabalho com as fases intergranulares menos conjectural.

5.1 As Composições Estudadas:

Este trabalho forneceu as seguintes informações:

Caracterizou magneticamente as fases μ e δ e por espectroscopia Mössbauer. Indexou-se um difratograma da fase δ .

- A fase metaestável presente nas amostras brutas de fusão é a fase μ . Esta fase possui a mesma estrutura das fases metaestáveis A_1 e A_1' encontradas no binário Nd-Fe.

- Existe um mínimo (5%at.) no teor de Al a partir do qual garante-se, após o tratamento térmico, a inexistência de qualquer fase ferromagnética.

- A dissolução da fase μ metaestável possui, a partir de 500°C, uma cinética favorável.

Indiretamente, este trabalho demonstrou a relação entre a microestrutura

e o campo coercivo H_c , que pode ser observada nas amostras brutas de fusão.

Visualizou-se, também, a relação entre a T_c com a composição da fase μ .

B I B L I O G R A F I A

1. ABACHE, C. e OESTERREICHER, H. **Magnetic properties of compounds $R_2Fe_{14}B$.** J. Appl. Phys., v.57, n.1, p.4112, 1985.
2. AMRI, N.; DELAMARE, J.; LEMARCHAND e VIGIER, P. **Microstructural and thermomagnetic investigation of rapidly solidified Nd-Fe(-Al) eutectic alloys.** J. Mag. Magn. Mat., v.101, p.352, 1991.
3. BOHLMANN, M.A. **Overview of rare-earth magnet processing technology.** Ninth International Workshop on Rare-Earth Magnets, Bad Soden, FRG, Agost/setembro.1987.
4. BURKE, J. **The Kinetics of Phase Transformations in Metals.** Pergamon Press, 1965.
5. BURZO, E.; PEDZIWIATR, A.T. e WALLACE, W.E. **Magnetic properties of $Nd_2Fe_{14-x-y}Co_xAl_yB$ alloys.** Solid State Commun., v.61, n.1, p.57, 1987.
6. BUSCHOW, K.H.J. **New permanent magnet materials.** Mater. Sci. Rep., v.1, n.1, 1986.
7. CHIN, T.S.; HUNG, M.P.; TSAI, D.S.; WU, K.F. e CHANG, W.C. **Compaction and sintering behaviors of a Nd-Fe-B permanent magnet alloy.** J. Appl. Phys., v.64, n.10, p.5531, 1988.
8. CHRISTIAN, J.W. **The theory of transformations in metals and alloys, Part I.** Pergamon Press, 2^a ed., p.540, 1975.
9. DELAMARE, J.; LEMARCHAND, D. and VIGIER, P. **Transmission electron microscopy study of the μ phase in the Fe-Nd-Al system.** J. Mag. Magn. Mat., v.104, p.1092, 1992.
10. DERUELLE, M.C.D.; YAMADA, M.; YAMAUCHI, H. e NAKAGAWA, Y. **Magnetic properties of $Nd_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$ single crystals (M = Al, Mn) in high magnetic fields, and crystal-field analysis.** Phys. Rev. B, v.42, n.16, p.10291, 1990.
11. DURST, K.D.; KRONMÜLLER, H. e SCHNEIDER, G. **Magnetic hardening mechanisms in Fe-Nd-B type permanent magnets.** 5th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys, Bad Soden, FRG, Setembro.1987.
12. ENDOH, M.; BOLTICH, E.B.; NOZAWA, Y. e TOKUNAGA, M. **Influence of Dy, Al and Ga additions for grain boundary phase of Nd-Fe-B sintered magnets.** 11th International Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications, Pittsburgh, PA, USA, Outubro.1990.
13. FIDLER, J. **Influence of microstructure on coercivity of rare earth-iron permanent magnets.** 5th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys, Bad Soden, Part II, p.363, 1987.

14. FIDLER, J.; KNOCH, K.G.; KRONMÜLLER e SCHNEIDER, G. **The effect of dopants (Al, Ga, Cu, Mo, V) on microstructure and coercivity of sintered Nd₂Fe₁₄B based magnets.** 6th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys, Pittsburgh, PA, USA, Outubro.1990.
15. FIDLER, J.; **Analytical TEM study of Al-doped, "two-phase" Nd-Fe-B sintered magnets.** J. Mater. Res., v.4, n.4, p.806, 1989.
16. GAVIGAN, J.P. e GIVORD, D. **Intrinsic and extrinsic properties of rare earth-transition metal compounds and permanent magnets.** J. Mag. Magn. Mat., v.84, p.288, 1990.
17. GIVORD, D.; NOZIÉRES, J.P.; SÁNCHEZ, J.L. e LECCABUE a ser publicado.
18. GONSER, U. **Basis of Mossbauer Spectroscopy,** Proceedings of the School on Applications of Nuclear Gamma Resonance Spectroscopy (Mössbauer Spectroscopy) Trieste, Itália, ed. World Scientific, agosto 1986.
19. GRIEB, B. e HENIG, E.T. **The ternary Al-Fe-Nd system.** Z. Metalkunde, v.82 H.7, p. 560, 1991.
20. GRIEB, B.; HENIG, E.-Th.; MARTINEK, G.; STADELMAIER, H.H. e PETZOW, G. **Phase relations and magnetic properties of new phases in the Fe-Nd-Al and Fe-Nd-C systems and their influence on magnets.** IEEE Trans. Magn., v.26, p.1367, 1990.
21. GRIEB, B.; KNOCH, K.G.; HENIG, E.-Th. e PETZOW, G. **Influence of Al-based additions on coercivity and microstructure in Fe-Nd-B magnets.** J. Mag. Magn. Mat., v.80, p.75, 1989.
22. HADJIPANAYIS, G.C.; TSOUKATOS, A.; STRZESZEWSKI, J.; LONG, G.J. e PRINGLE, O.A. **A new hard magnetic phase in binary Nd-Fe and Pr-Fe alloys.** J. Mag. Magn. Mat., v.78, p.L1, 1989.
23. HAM, F.S. **Theory of diffusion-limited precipitation.** J. Phys. Chem. Solids, v.6, p.335, 1958.
24. HAM, F.S. **Diffusion-limited growth of precipitate particles.** J. Appl. Phys. v.30, n.10, p. 1518, 1959.
25. HANDSTEIN, A.; SCHNEIDER, J.; HEINECKE, U.; GRÖSSINGER, R. e SHOUGONG, Z. **Magnetic properties of sintered Nd₁₆(Fe_{100-x}Al_x)₇₈B₆ magnets.** 9th International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Bad Soden, FRG, Agosto/setembro.1987.
26. HIROSAWA, S.; MATSUURA, Y.; YAMAMOTO, H.; FUJIMURA, S.; SAGAWA, M. e YAMAUCHI, H. **Magnetization and magnetic anisotropy of R₂Fe₁₄B measured on single crystals.** J. Appl. Phys., v.59, n.3, p.873, 1986.
27. HIROSAWA, S.; TSUBOKAWA, Y. e SHIMIZU, R.; **Microstructure and Intrinsic Coercivity in Sintered Rare-earth-iron-boron Permanent Magnets,** 10th International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Kyoto, Japan, p.465, Maio, 1989.

28. HIROSAWA, S.; YAMAGUCHI, Y.; TOKUHARA, K.; YAMAMOTO, H.; FUJIMURA, S. e SAGAWA, M. **Magnetic properties of $Nd_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$ measured on single crystals (M = Al, Cr, Mn and Co).** IEEE Trans. Magn., v.MAG-23, n.5, p.2120, 1987.
29. JOHNSON, W.A. e MEHL, R.F. Trans. A.I.M.E., v.135, p.416, 1939.
30. KNOCH, K.G.; FIDLER, J.; BISCHOFF, E. e HENIG, E.-Th., Mater. Letters, v.8, p.301. 1989.
31. KNOCH, K.G.; HENIG, E.T. e FIDLER, J. **Correlation between Al Addition and microstructural changes in Nd-Fe-B magnets.** J. Mag. Magn. Mat., v.83, p.209, 1990.
32. KNOCH, K.G.; SCHNEIDER, G.; FIDLER, J.; HENIG, E.-Th. e KRONMÜLLER, H. **Al-doped Nd-Fe-B permanent magnets: wetting and microstructural investigations.** IEEE Trans. Magn., v.25, n.5, p.3426, 1989.
33. KNOCH, K.G.; GRIEB, B.; HENIG, E.-Th, KRONMÜLLER, H. e PETZOW, G. **Upgraded Nd-Fe-B-AD (AD = Al, Ga) magnets.** IEEE Trans. Magn., v.26, p.1951, 1990.
34. KOU, X.C.; SUN, X.K.; CHUANG, Y.C.; ZHAO, T.S.; GRÖSSINGER, R. e KIRCHMAYR, H.R. **Exchange interaction and magnetic anisotropy in $Nd_2(Fe_{13}M)B$ compounds (M = Ga, Si, Al).** J. Mag. Magn. Mat., v.82, p.327, 1989.
35. KUMAR, K. **RETM₅ and RE₂TM₁₇ permanent magnets development.** J. Appl. Phys., v.63, nº6, p. R13, 1988.
36. LANDGRAF, F.J.G.; SCHNEIDER, G.S.; VILLAS-BOAS, V. e MISSELL, F.P. **Solidification and solid state transformations in Fe-Nd: a revised phase diagram.** J. Less-Common Met., v.163, p.209, 1990.
37. LANDGRAF, F.J.G.; MISSELL, F.P.; KNOCH, G.; GRIEB, B. e HENIG, E.-Th. **Binary Fe-Nd metastable phases in the solidification of Fe-Nd-B alloys.** J. Appl. Phys., v.70, n.10, p.6107, 1991.
38. LIN, C.; LIU, Z.; SUN, Y.; BAI, C. e ZHAO, T. **Effect of exchange interaction on spin reorientation in the $Nd_2Fe_{14}B$ system.** Phys. Rev. B, v.39, n.10, p.7273, April.1989.
39. LIVINGSTON, J.D. **The history of permanent magnet materials.** J.O.M., p.30, February.1990.
40. MA, B.M. e NARASIMHAN, K.S.V.L. **NdFeB magnets with higher curie temperature.** IEEE Trans. Magn., v.MAG-22, n.5, p.916, 1986.
41. NAGAMINE, L.C.C.M. **Análise das Populações dos Sítios das Ligas de $Sm_2(Co,Fe)_{17}$ por Espectroscopia Mossbauer,** Tese de Mestrado apresentada no IFUSP em 1990.

42. NOZIERES, J.P. **Aimants Nd-Fe-B prepares par corroyage a chaud d'alliages massifs: proprietes magnetiques et mecanismes de coercitivite.** Thèse préparée au Laboratoire de Magnétisme Louis Néel - CNRS, pour obtenir le titre de Docteur de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I, France, 1990.
43. PORTER, D.A. e EASTERLING, K.E. **Phase transformations in metals and alloys.** Van Nostrand Reinold (UK), 1987.
44. RODEWALD, W. **Magnetic properties of sintered Nd-Fe-Al-B magnets.** 9th International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, Bad Soden, FRG, Agosto/Setembro.1987.
45. SAGAWA, M.; HIROSAWA, S.; YAMAMOTO, H.; MATSUURA, Y.; FUJIMURA, S.; TOKUHARA, H. e HIRAGA, K. **Magnetic properties of the BCC phase at grain boundaries in the Nd-Fe-B permanent magnet.** IEEE Trans. Magn., v.MAG-22, n.5, p.910, 1986.
46. SAGAWA, M.; FUJIMURA, S.; TOGAWA, N.; YAMAMOTO, H. e MATSUURA, Y. **New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe.** J. Appl. Phys., v.55, n.6, p.2083, 1984.
47. SANCHEZ, J.L.; SUÁREZ, N.; DIAZ, S.; LÓPEZ, G. **Magnetic behavior of as-cast $RE_{85}(Fe_{1-x}Al_x)_{15}$ (RE = Nd, Pr) alloys,** a ser publicado no J. Mag. Magn. Mat.
48. SANCHEZ, J.L.; CALDERON, F.; BOLZONI, F.; LECCABUE, F.; HAU, X.R. e NOZIERES, J.P. **Magnetic analysis of rare earth-rich $RE_{100-x}Fe_x$ (RE = Pr, Nd; $2.5 \leq x \leq 40$) as-cast binary alloys.** J. Mag. Magn. Mat., 1989.
49. SANCHEZ, J.L.; LECCABUE, F.; BOLZONI, F.; PANIZZIERI, R.; HUA, X.R. **Magnetic characterization and anisotropy field of the new "oxygen stabilized" phase in as-cast $Nd_{100-x}Fe_x$ alloys.** J. Mag. Magn. Mater., v.84, p.79, 1990.
50. SCHNEIDER, G.; HENIG, E.-Th.; STADELMAIER, H.H. e PETZOW, G. **The phase diagram of Fe-Nd-B and the optimization of the microstructure of sintered magnets.** 5th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys, Bad Soden, FRG, Setembro.1987.
51. SCHNEIDER, G.; LANDGRAF, F.J.G. e MISSELL, F.P. **Additional ferromagnetic phases in the Fe-Nd-B system and the effect of a 600°C annealing.** J. Less-Common Metals, v.153, p.169, 1989.
52. SCHNEIDER, G.; LANDGRAF, F.J.G.; VILLAS-BOAS, V.; BEZERRA, G.H. e MISSELL, F.P. **New stable phase in binary Fe-Nd.** Materials Letters, v.8, p.472, 1989.
53. SCHREY, P. **Tem studies of sintered Fe-Nd-B magnets.** IEEE Trans. Magn., v.MAG-22, n.5, p.913, 1986.
54. SHUMING, P.; JINFANG, L. e HELIE, L. **Observation of the grain boundary phase in NdFeB type sintered magnets.** 6th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys, Pittsburgh, PA, USA, Outubro.1990.

55. STONER, E.C.; WOHLFARTH, E.P., A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys, Phil. Trans. Roy. Soc. A-240, 1948, p.599.
56. VILLAS-BOAS, V. Propriedades magnéticas de compostos ferromagnéticos $R_2(Fe_{1-x}M_x)B_{14}$. Tese de Mestrado apresentada no IFUSP em 1988.
57. ZENER, C. Theory of growth of spherical precipitates from solid solution. J. Appl. Phys., v.20, p.950, 1949.