

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA " GLEB WATAGHIN "

Estudo de Oxidação em Ligas do Sistema
Fe-Nd

Aluna : Elis Helena C. P. Sinnecker
orientador : Sergio Gama

Dissertação Apresentada para a Obtenção
do Título de Mestre em Física

*Essa sempre comparece
nao dar
me com o final de
A.C.P. Sinnecker defende
me com o professor Gama*

ES

5/9/92

Ao João Paulo Pais, Ruy e Ana.

Aos meus Pais, Ruy e Ana

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Sergio Gama pela dedicação como orientador, e pela amizade durante este período.

À Cleusa pelo excelente trabalho de metalografia, ao Mário Valter pelo excelente trabalho de fotografia, e ao Walter e Orival, pela excelente ajuda na preparação das peças utilizadas no sistema.

Ao Prof. Ribeiro pela colaboração na realização das medidas de Microanálise Eletrônica.

Aos demais professores e funcionários do Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas.

A todos os meus amigos.

Resumo

O estudo da oxidação em ligas do sistema Fe-Nd foi desenvolvido a partir de ligas binárias, Fe-Nd, e ternárias, Fe-Nd-O, utilizando técnicas de Metalografia Óptica, Análise Termomagnética AC, Microanálise Eletrônica e Medidas de Coercividade.

As ligas binárias foram primeiro estabilizadas e então submetidas a tratamentos térmicos sob atmosfera oxidante. Essas ligas apresentaram um comportamento típico de pares de difusão, com a formação de camadas de material oxidado avançando da superfície para o interior da amostra. Para pequenos tempos de tratamento, a entrada do oxigênio promove o aparecimento de fases metaestáveis, magneticamente ordenadas, com temperaturas de Curie em torno de 100°C e 200°C. Para tempos maiores observa-se a decomposição da fase $Fe_{17}Nd_5$ em $Fe_{17}Nd_2$ e Nd_2O_3 , e da fase $Fe_{17}Nd_2$ em Fe e Nd_2O_3 .

Nas ligas de Fe-Nd-O ricas em Fe, a existência de um "gap" de miscibilidade no estado líquido promove a separação entre uma porção da amostra rica em óxidos e outra contendo fases metálicas. Ligas ricas em Nd, com composições próximas à do eutético binário, quando submetidas a tratamentos térmicos de curta e longa duração, apresentam grandes alterações na microestrutura, que são acompanhadas por mudanças no valor da coercividade. Nessas amostras são também encontradas fases metaestáveis com temperaturas de Curie (T_c) em torno de 100°C e 160°C, que sob tratamentos térmicos são dissolvidas dando origem a outra fase com $T_c \approx 220^\circ C$.

Abstract

The oxidation study of Fe-Nd system was developed from Fe-Nd binary alloys, and Fe-Nd-O ternary alloys. Optical Metallography, AC Thermomagnetic Analysis, Eletronic Microprobe and Coercivity Measurements were used for alloys characterization.

The binary alloys were first stabilized and then submitted to a heat treatment under oxygen atmosphere. Those alloys present a tipical behaviour of diffusion pattern, as observed in diffusion couples. One observes a layer of oxidized material from the surface to the interior of the material. For short treatment times, oxygen promotes metastable magnetically ordered phases. For longer treatment times one observes the decomposition of $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$ phase in $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ and Nd_2O_3 , and the phase $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ in Fe and Nd_2O_3 .

The Fe rich Fe-Nd-O alloys display a liquid miscibility gap with a clear separation between oxide rich portion and metallic phases. Nd rich alloys, submitted to short and long heat treatments showed notable microstructure alterations, followed by changes in coercivity. This behaviour is quite similar to those found in binary alloys. The ternary alloys showrd metastable phases whith Curie temperatures near 100°C and 160°C , that originate another phase with $T_c \approx 220^\circ\text{C}$, after long heat treatments.

Conteúdo

1	Introdução	1
2	Conceitos Básicos	5
3	Revisão Bibliográfica	8
3.1	Sistema Fe-Nd	9
3.2	Sistema Fe-O	11
3.3	Sistema Nd-O	13
3.4	Sistema Fe-Nd-O	14
4	Procedimento Experimental	16
4.1	Preparação de amostras	16
4.1.1	Pesagem	16
4.1.2	Fusão	17
4.1.3	Tratamentos Térmicos	18
4.1.4	Oxidação Controlada	20
4.2	Métodos de Análise	23
4.2.1	Análise Termomagnética AC	23
4.2.2	Metalografia Óptica	29
4.2.3	Microanálise Eletrônica e Coercividade	30
5	Resultados e Discussões	32
5.1	Sistema Binário Fe-Nd	32

5.2 Sistema Fe-Nd-O	50
6 Conclusões	62

Capítulo 1

Introdução

A história do desenvolvimento dos magnetos permanentes está intimamente ligada à tentativa de se elevar o produto energia $(BH)_{\max}$. Isso requer a identificação de compostos com altos níveis de magnetização de saturação, altas temperaturas de Curie e um forte campo uniaxial de anisotropia magneto cristalina.

No início do século, os únicos materiais utilizados como magnetos permanentes eram os aços carbono. Devido à baixa anisotropia magnética, esses materiais possuíam baixos valores de $|BH|_{\max}$ (aproximadamente 2.5 kJ/m^3). Pequenas adições de cobalto conseguiram elevar este valor para aproximadamente 8 kJ/m^3 . O uso desses materiais permaneceu até os anos 30, quando foram introduzidas as ligas conhecidas como Alnicos. Essas ligas são endurecidas por precipitação e o segredo de suas características superiores está nos finos precipitados dispersos pela matriz, servindo como centros de "pinning" de paredes de domínios magnéticos. Nas décadas seguintes surgiram outros materiais como ferrita hexagonal de bário, ligas de ferro e cobalto com platina e várias ligas de alumínio e níquel com ou sem cobalto. No entanto, o surgimento destes materiais pouco contribuiu para o aumento no produto energia.

Na década de 60, a introdução das ligas de terras raras com elementos ferromagnéticos de transição representou um grande avanço para os magnetos permanentes. As ligas de maior importância são as de samário-cobalto. Os ímãs sinterizados de SmCo_5 e os de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ apresentam um produto energia duas a três vezes maior do que os magnetos de platina-cobalto e alnicos, e cinco a vinte vezes maior resistência à desmagnetização.

O interesse no estudo de magnetos permanentes à base de ferro-terra rara (TR) foi incentivado com a ocorrência da crise do cobalto em 1978 [1]. As jazidas desse minério, essenciais para a produção de ímãs de samário-cobalto e Alnicos, encontravam-se distribuídas em áreas de constantes conflitos políticos. Esse fato, associado à pequena abundância de samário na natureza, criou grandes incertezas quanto ao custo futuro dos magnetos.

Especial atenção foi dada aos compostos de ferro com terras raras leves (TRL): La, Ce, Pr e Nd. Esses compostos possuem altos valores de magnetização de saturação como resultado do acoplamento ferromagnético entre os momentos do Fe e das TRL's. Além disso, seus elementos encontram-se em grande abundância na natureza. No entanto, as TRL's em combinação com o Fe formam poucos compostos intermetálicos estáveis, oferecendo também baixas temperaturas de Curie. Uma das alternativas encontradas foi estender essa procura aos sistemas ternários.

Em 1984 foi anunciada a descoberta do magneto permanente à base do composto intermetálico $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ oferecendo excelentes propriedades magnéticas [2] [3]. Esta fase possui estrutura tetragonal e apresenta alta anisotropia magnética.

Os magnetos de Fe-Nd-B são geralmente produzidos por metalurgia do pó e suas propriedades magnéticas são determinadas pelas propriedades intrínsecas das fases existentes (campo de anisotropia, magnetização de saturação, temperatura de Curie) e pela microestrutura do material sinterizado.

O processo de sinterização ocorre em presença de uma fase rica em Nd, que na temperatura do tratamento de sinterização é líquida. Esta fase ao resfriar precipita, em uma reação eutética, duas fases magneticamente orde-

nadas, uma estável e outra metaestável [4] [5] [6] [7]. Essa reação eutética tem caráter essencialmente binário, contendo muito pouco boro [8]. Outras fases magneticamente ordenadas são também observadas neste líquido, e sua origem foi atribuída à estabilização por oxigênio [9]. Foi observado que a coercividade desses materiais pode ser incrementada através de um tratamento térmico em torno de 600°C após a sinterização [2].

Grande atenção tem sido dada ao estudo da região intergranular desses magnetos na tentativa de se entender melhor as propriedades desenvolvidas [10] [11] [12] [13]. Entre as hipóteses para explicar o mecanismo de coercividade, está a que afirma que a fase $Fe_{14}Nd_2B$ tem a nucleação de seus domínios reversos dificultada por uma fase também magneticamente ordenada que rodearia os seus grãos e serviria como centro de "pinning" de paredes de domínio [14]. Essa fase proviria do líquido que participa do processo de sinterização, e poderia ser uma fase do sistema binário ou estabilizada por oxigênio, pertencendo portanto ao sistema Fe-Nd-O.

A alta reatividade do neodímio torna importante a consideração do oxigênio como elemento de liga. Este contaminante está sempre presente e, durante o processo de moagem da liga para a fabricação do magneto, é praticamente impossível evitar contaminação do pó. Isso provoca a precipitação de óxidos e, possivelmente de fases estabilizadas por este gás [4] [5] [6] [15].

Fases contendo oxigênio foram encontradas através de investigações por microscopia eletrônica de transmissão (MET) em fronteiras e junções de grãos nos magnetos [16]. Além disso foi visto que o oxigênio afeta a resistência dos magnetos à corrosão e também suas propriedades magnéticas [17] [18] [19], e que adições de alumina aumentam a coercividade dos mesmos [20]. Portanto, maiores informações sobre compostos intermetálicos contendo oxigênio são desejadas.

Este trabalho tem como objetivo estudar o comportamento das fases do sistema Fe-Nd em presença de oxigênio utilizando técnicas de metalografia, análise termomagnética (ATM), microanálise eletrônica (MAE) e medidas de coercividade.

Tratamentos térmicos sob atmosfera oxidante foram realizados em ligas binárias de Fe-Nd equilibradas à 650°C. O mecanismo de decomposição das fases é evidenciado através de ATM e metalografia.

Foi feito um estudo da evolução da microestrutura e coercividade magnética em ligas ternárias do sistema Fe-Nd-O, sob tratamentos térmicos à 650°C. Um comportamento muito semelhante ao do sistema binário Fe-Nd foi encontrado.

Capítulo 2

Conceitos Básicos

Um magneto permanente é fundamentalmente um dispositivo capaz de armazenar energia. Esta energia é absorvida quando o magneto é inicialmente magnetizado sob a aplicação de um campo magnético. Os principais parâmetros utilizados para sua caracterização são mostrados na curva de histerese representada na figura 2.1 [21].

Curva de Histerese

Quando a amostra no estado desmagnetizado é submetida à aplicação de um campo magnético H , seus momentos magnéticos tendem a se alinharem. Como resultado, a magnetização ou o momento magnético por unidade de volume cresce até um valor de saturação à medida em que o campo aumenta. Quando o campo é retirado permanece um certo valor de magnetização que é chamado remanência ($4\pi M_r = B_r$). O mesmo acontece com a indução B . No entanto, esta não chega a saturar pois um aumento de H (campo aplicado), causa um aumento de B ($B = \mu_0(H + 4\pi M)$). Esse processo é ilustrado pela curva $M \times H$ ($B \times H$), chamada curva de histerese (Fig 2.1).

O segundo quadrante da curva de histerese é usado para caracterizar

o magneto. A coercividade intrínseca H_{ci} corresponde ao valor do campo reverso necessário para reduzir a magnetização à zero. O campo coercivo H_c corresponde ao valor do campo reverso para o qual $B=0$.

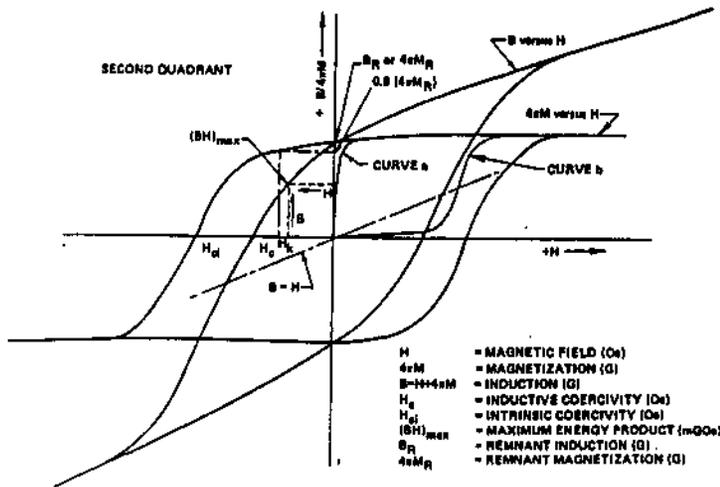


Figura 2.1: Curva de Histerese

A principal aplicação de um magneto permanente é gerar um campo magnético em um certo volume do espaço. A intensidade do campo gerado é governada pela geometria do circuito e pela densidade de energia do magneto. Este valor é fornecido pelo produto de B por H no segundo quadrante da curva de histerese. O valor máximo de $B \times H$, $|BH|_{max}$, é denominado "produto energia", e é frequentemente usado como figura de mérito do magneto.

O produto energia é determinado pelas propriedades intrínsecas H_c e B_r , pela magnetização de saturação e pela anisotropia magneto cristalina, mais simplesmente expressa como campo de anisotropia H_a (campo necessário para rodar a magnetização de um cristal uniaxial, do "eixo fácil" para uma direção de difícil magnetização).

O campo coercivo H_c depende de H_a e da microestrutura, sendo portanto altamente sensível ao histórico metalúrgico do material. A remanência aumenta com a magnetização de saturação e depende também da orientação

dos cristais, sendo maior em um magneto com grãos orientados.

Propriedades intrínsecas como a magnetização de saturação, variam com a temperatura T . Em materiais ferromagnéticos, essas propriedades diminuem com o aumento da temperatura e vão à zero acima da temperatura de ordenamento magnético (temperatura de Curie T_c) (Fig 2.2). A temperatura de Curie deve ser substancialmente maior do que a temperatura de trabalho, pois quando a última é aumentada o fluxo magnético cai rapidamente. Quanto menor T_c , maior a redução das propriedades do magneto para um dado aumento de T .

Finalmente, altos campos de anisotropia uniaxial permitem a obtenção de alta coercividade intrínseca H_{ci} . O valor de H_{ci} é uma medida da resistência do magneto à desmagnetização.

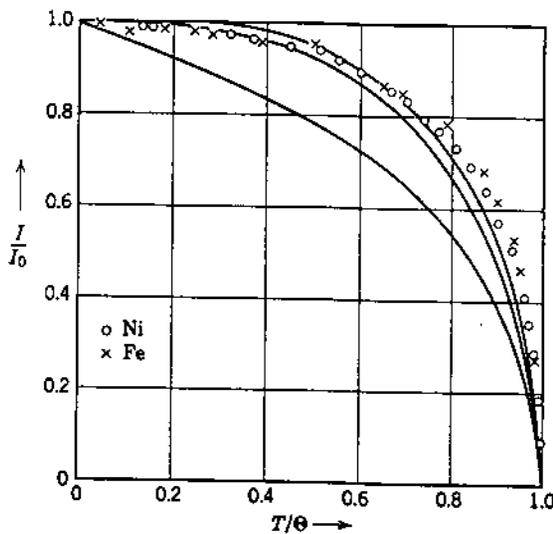


Figura 2.2: Dependência da magnetização com a temperatura para materiais ferromagnéticos.

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

Os materiais no estado sólido podem existir em diferentes formas, ou fases.

Em um sistema constituído de mais de um elemento químico o número de fases formadas pode ser bastante grande. As propriedades dos materiais dependem significativamente da natureza, número, quantidade e formas das fases presentes. Essas propriedades podem ser modificadas por alterações nas quantidades citadas. Assim, é de grande importância no uso de materiais conhecer as condições em que um dado sistema vai existir.

Os diagramas de fases, também chamados diagramas de equilíbrio ou de constituição, definem as regiões de estabilidade das fases que podem ocorrer num sistema. Usualmente, os diagramas de fase de interesse metalúrgico são construídos sob a condição de pressão constante. As coordenadas desses diagramas são temperatura (ordenada) e composição (abscissa).

As relações entre fases, temperatura e composição de um sistema são mostradas nos diagramas somente nas condições de equilíbrio. Assim, uma liga resfriada rapidamente de uma temperatura alta até a temperatura ambiente, por exemplo, pode possuir fases que não são características da temperatura ambiente, mas sim da temperatura a partir da qual foi resfriada. Com o

tempo a amostra pode aproximar-se do seu estado de equilíbrio a baixa temperatura, em decorrência de movimentação atômica ativada termicamente. Quando isso ocorrer, as relações entre as fases obedecerão ao diagrama de equilíbrio. Em outras palavras, o diagrama de fases em qualquer temperatura fornece informações corretas somente se houver tempo suficiente para que o sistema atinja o equilíbrio.

Para o desenvolvimento deste trabalho é necessário conhecer as relações de fase entre os elementos envolvidos, no caso Fe, Nd e O. Assim, uma revisão dos sistemas Fe-Nd, Fe-O, Nd-O e Fe-Nd-O é apresentada a seguir.

3.1 Sistema Fe-Nd

O diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Nd foi primeiramente investigado por Terekhova *et al* [22]. Em uma reavaliação dos diagramas binários do ferro realizada em 1982 por Kubaschewski [23] manteve-se o diagrama inicialmente proposto. As principais características apontadas são:

- A existência de dois compostos estequiométricos estáveis formando-se periteticamente: $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ à 1185°C e Fe_2Nd à 1130°C .
- Uma estrutura hexagonal para o composto $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ é proposta. Os parâmetros de rede encontrados foram: $a = 8.59\text{Å}$ e $c = 12.47\text{Å}$.
- O composto Fe_2Nd foi descrito como sendo uma fase de Laves.
- A existência de um eutético à temperatura de 640°C , ocorrendo em torno de 75% atômico de Nd, proposto como $\text{L} \rightarrow \text{Fe}_2\text{Nd} + \text{Nd}$.

Em 1969, uma estrutura romboédrica foi proposta para o composto $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ [24].

Em investigações posteriores sobre este sistema, somente uma fase intermetálica é descrita como estável: $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ com estrutura romboédrica e $T_c = 54^\circ\text{C}$ [25] [26] [27] [28].

Outras fases descritas na literatura tem sido obtidas em condições particulares. Uma fase Laves de composição Fe_2Nd foi obtida por sinterização à alta pressão [29]. Uma fase hexagonal de composição Fe_{5+x}Nd ($0 < x < 3.5$) com $T_c = 100^\circ\text{C}$ foi encontrada em ligas fabricadas por "splat cooling" [30]. Uma outra fase ferromagnética, de composição desconhecida e com $T_c = 245^\circ\text{C}$, encontrada em ligas fundidas foi considerada responsável pelas altas coercividades apresentadas por estas ligas [30] [31] [32] [7].

Trabalhos posteriores mostraram que a fase desconhecida é metaestável. Sob tratamentos térmicos à 600°C essa fase é dissolvida dando origem inicialmente à $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$. Após longos períodos de tratamento térmico esta última também é dissolvida, dando origem à uma nova fase estável com $T_c = 230^\circ\text{C}$ [30] [33] [7] e estrutura hexagonal.

Essa nova fase está presente em amostras com teor de neodímio entre 22 e 80% atômico e sua estequiometria é dada por $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$ [34]. O diagrama contendo a nova fase é apresentado na figura 3.1.

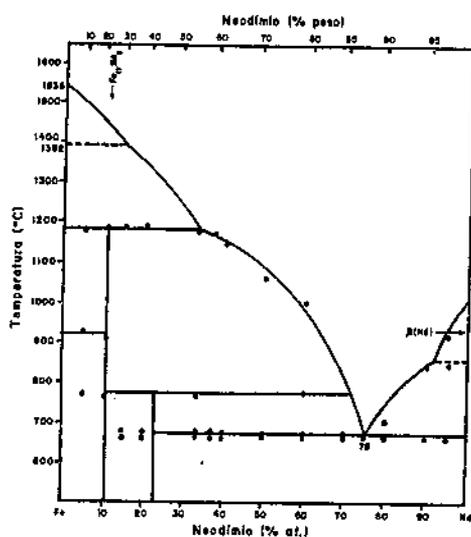


Figura 3.1: Diagrama de fase Fe-Nd [8].

3.2 Sistema Fe-O

Intervalo de 0-50% atômico de O

A solubilidade de oxigênio no ponto de fusão do ferro, ou muito próximo a ele, aumenta com o aumento da temperatura. Apesar das discordâncias encontradas na literatura, aceita-se que a solubilidade varia de 0.56-0.59% atômico de O na temperatura monotética, 1523°C, até 1.04-1.14% atômico à 1700°C. Os resultados encontrados para a solubilidade de O em Fe sólido são bastante divergentes. Acredita-se que isso seja causado pela presença de impurezas, que podem provocar a formação de partículas de óxido, fornecendo altos valores para a solubilidade. Conseqüentemente, quanto mais pura a amostra de ferro utilizada, menor é a solubilidade determinada.

Em geral encontram-se valores para a solubilidade em $\gamma(\text{Fe})$ muito menores do que para a solubilidade em $\alpha(\text{Fe})$ (2.4×10^{-4} %at em $\gamma(\text{Fe})$ e $2,4 \times 10^{-3}$ %at em $\alpha(\text{Fe})$).

Intervalo de 50-57.14% atômico de O (Fe_3O_4)

O óxido de ferro com menor teor de oxigênio conhecido, é considerado como sendo o composto FeO (22.27% em peso de O). Entretanto, foi mostrado que este composto não existe nessa estequiometria, mas é estável somente com um excesso de oxigênio. Esta fase de composição variável foi denominada wustita.

Abaixo de 570°C a wustita é instável e se decompõe numa reação eutectóide dando $\alpha(\text{Fe})$ e Fe_3O_4 . A composição eutectóide foi determinada como 52.43% atômico de O.

Intervalo de 57.14 (Fe_3O_4)-60% atômico (Fe_2O_3)

O composto Fe_3O_4 funde congruentemente à 1597°C . Adições de oxigênio diminuem a temperatura de fusão.

Sobre pressão de 1atm de oxigênio, Fe_2O_3 se decompõe em Fe_3O_4 e O_2 à 1457°C .

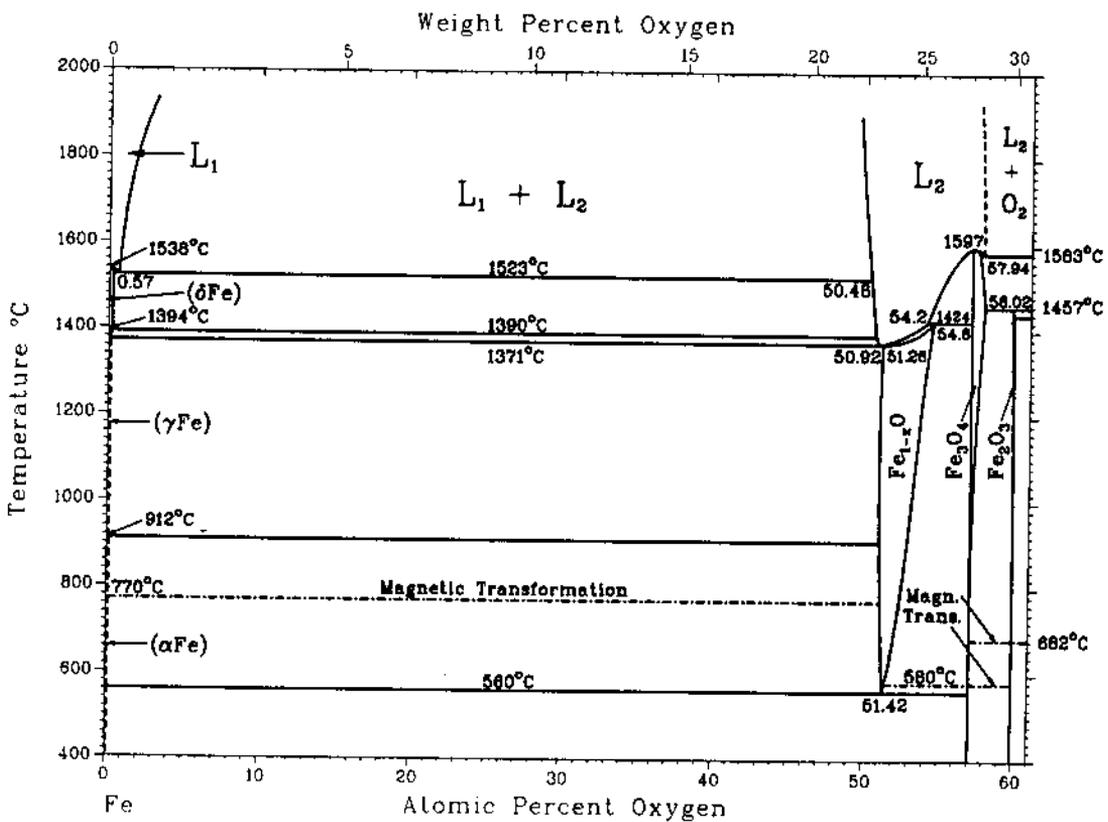


Figura 3.2: Diagrama de Fase Fe-O [35].

3.3 Sistema Nd-O

As informações sobre o sistema Nd-O reportam a existência de um diagrama alternativo Nd-Nd₂O₃ [35]. Os dados do diagrama foram obtidos através de análise térmica e metalográfica de ligas preparadas a partir de Nd e Nd₂O₃.

Este dados apontam a existência do composto Nd₂O₃ com estrutura hexagonal e temperatura de fusão de 2272^oC.

Posteriormente foi encontrado um composto com estrutura cúbica e estequiometria NdO, estável somente acima de 900^oC. Este composto foi incorporado ao diagrama mostrado na figura 3.3 [35].

Outros compostos foram encontrados sob diferentes condições:

- Nd₆O₁₁ possui estrutura cúbica e foi formado por aquecimento de filmes de Nd em forno (atmosfera não definida).
- NdO₂ foi obtido por oxidação de vapor de neodímio.

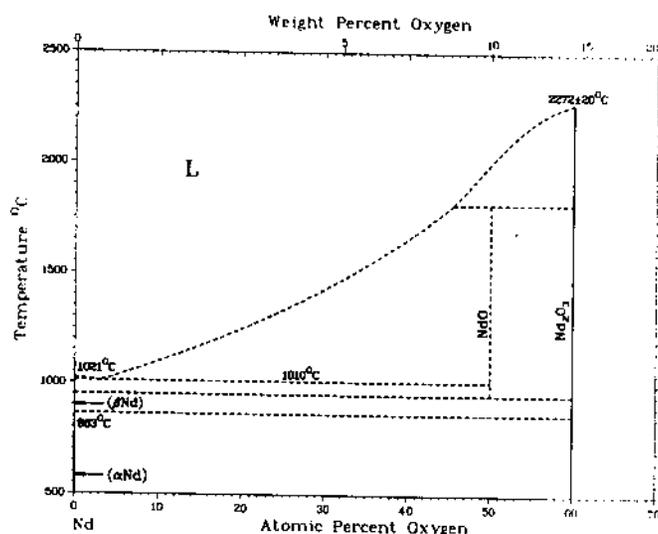


Figura 3.3: Diagrama de Fase Nd-O [35].

3.4 Sistema Fe-Nd-O

No sistema Fe-Nd-O são formadas duas fases não metálicas, ricas em oxigênio : a perovsqita ortorrômbica FeNdO_3 [36] e uma hipotética granada cúbica $\text{Fe}_5\text{Nd}_3\text{O}_{12}$ [37].

Uma fase metálica de composição $\text{Fe}_{32}\text{R}_{12}\text{O}_2$ foi descrita como estável para $\text{R} = \text{Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$, porém sua formação não foi observada com elementos de terras raras leves [38].

Três compostos intermetálicos (α, β e π), pobres em oxigênio, foram obtidos através de sinterização por Schneider et al [39]. Posteriormente, a fase ferromagnética π , com $T_c = 230^\circ\text{C}$, foi identificada como o novo composto estável do sistema Fe-Nd, com estequiometria $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$ [34].

A composição da fase mais rica em ferro, designada como β , foi determinada por microanálise eletrônica como contendo 12-14% atômico de Nd e muito pouco oxigênio. Esta fase é não cúbica e ferromagnética com $T_c = 220^\circ\text{C}$ [39].

A fase mais rica em Nd e de maior conteúdo de O é também não cúbica e foi designada como τ [39].

Foi observada a existência de um "gap" de miscibilidade no estado líquido, separando um líquido rico em oxigênio de um outro rico em metal. O produto da cristalização do líquido rico em oxigênio é quase sempre a perovsqita, enquanto o líquido rico em metal solidifica-se formando fases binárias e ternárias [39].

O diagrama de fase do sistema Fe-Nd-O é mostrado na figura 3.4 [34].

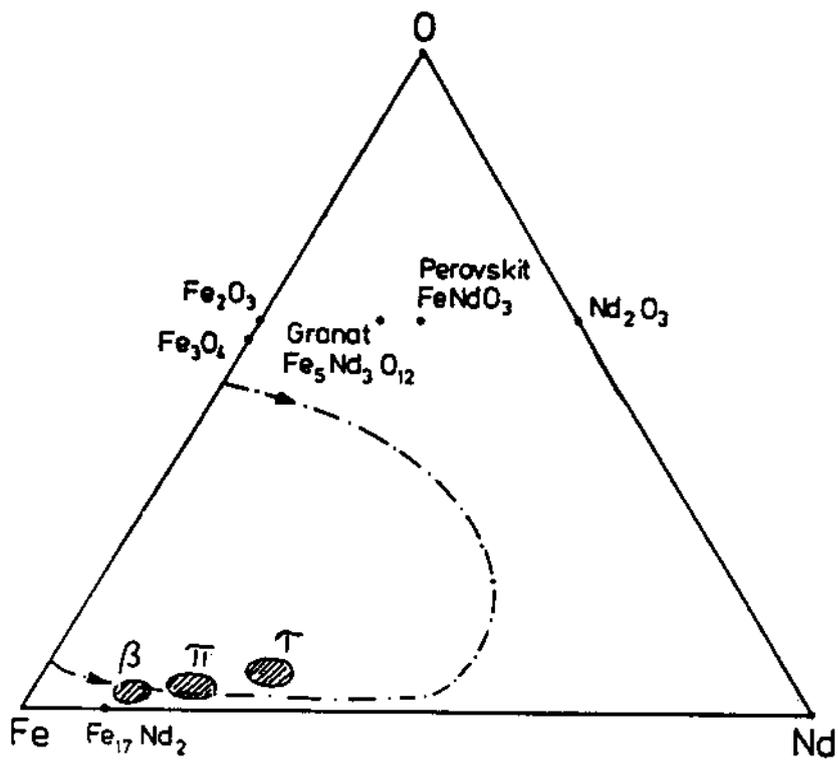


Figura 3.4: Diagrama de Fase Fe-Nd-O [34].

Capítulo 4

Procedimento Experimental

4.1 Preparação de amostras

4.1.1 Pesagem

As amostras foram preparadas a partir dos elementos ferro e neodímio com pureza nominal de 99,9% em peso, e dos óxido de neodímio (Nd_2O_3 99,9%), e de ferro (Fe_2O_3 99%). As principais impurezas contidas nos elementos das ligas são mostrados na tabela 4.1.

Impurezas nos Elementos de Liga em % peso					
Nd _{imp}		Fe _{imp}		Fe ₂ O _{3imp}	
La	0.05	Al	0.035	SO ₄	0.01
Ce	0.05	Mn	0.010	PO ₄	0.01
Sm	0.05	Si	0.013	Mn	0.05
Y	0.05	C	0.007		
Pr	0.05	S	0.005		
Al	0.01	O	0.007		
Ca	0.01	N	0.001		
Ni	0.01				
Fe	0.05				

Tabela 4.1: Impurezas contidas nos elementos de liga.

Dois tipos de ligas foram utilizadas: ligas binárias do sistema Fe-Nd, preparadas a partir de pedaços dos metais Fe e Nd, e ligas ternárias do sistema Fe-Nd-O, preparadas a partir de pedaços dos metais e dos óxidos Nd_2O_3 e Fe_2O_3 prensados na forma de pastilhas.

As porcentagens atômicas e em peso de cada elemento nas ligas foram calculadas através das equações abaixo [40]:

$$\% \text{atomX} = \frac{(\% \text{pesoX}) / (Z_x)}{(\% \text{pesoX}) / (Z_x) + (\% \text{pesoY}) / (Z_y) + (\% \text{pesoW}) / (Z_w)} \times 100$$

$$\% \text{pesoX} = \frac{(\% \text{atomX})(Z_x)}{(\% \text{atomX})(Z_x) + (\% \text{atomY})(Z_y) + (\% \text{atomW})(Z_w)} \times 100$$

onde : X, Y, e W representam os metais que compõem a liga.

% atom é a porcentagem atômica do elemento na liga.

% peso é a porcentagem em peso do elemento na liga.

Z é o peso atômico do elemento.

Essas equações se aplicam ao cálculo de uma liga ternária. No caso de ligas binárias, os termos referentes ao elemento W são desconsiderados.

4.1.2 Fusão

Ligas de 3 e 5 g foram fundidas em forno a arco sob atmosfera de argônio. O forno era constituído de um catodo de tungstênio e um anodo de cobre refrigerado a água, que servia como cadinho, possibilitando a fusão de oito ligas por vez (Fig 4.1).

Antes da fusão o sistema era purgado várias vezes com argônio. As amostras preparadas a partir dos óxidos foram fundidas separadamente para evitar contaminações. Todas as amostras foram refundidas de 4 a 5 vezes para melhor homogeneização.

Após a fusão, as ligas foram pesadas para verificar possíveis perdas de material. Ligas com perdas maiores do que 1% em peso foram desconsideradas.

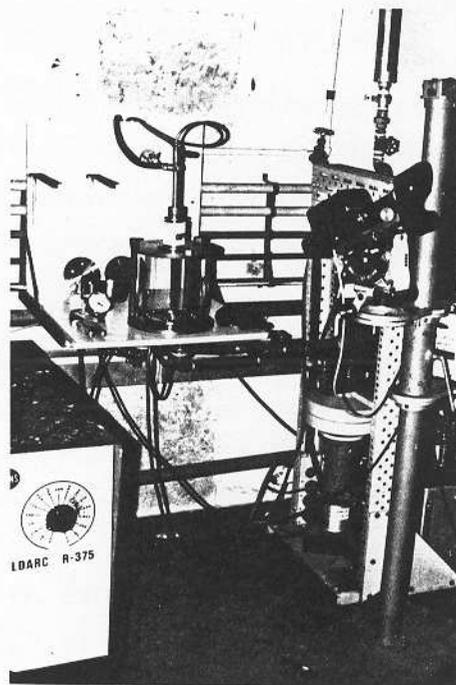


Figura 4.1: Forno a arco.

4.1.3 Tratamentos Térmicos

Dois tipos de tratamentos térmicos em atmosfera inerte foram realizados:

- **Estabilização de fases:** as amostras como fundidas foram submetidas a tratamentos térmicos de no mínimo 30 dias, com o objetivo de promover o equilíbrio de fases para uma determinada temperatura. Os tempos longos são necessários porque o processo de equilíbrio se dá por difusão no estado sólido. Esse tipo de tratamento foi realizado tanto nas amostras binárias como nas ternárias. No primeiro caso a temperatura de tratamento foi de 650°C para evitar a formação de líquido, e no

segundo de 600°C para fazermos uma comparação com resultados da literatura para ligas de Fe-Nd com composições próximas à do eutético binário tratadas na mesma temperatura.

- **Evolução de fases:** amostras ternárias (Fe-Nd-O), com composições próximas à do eutético binário (Fe-Nd), foram submetidas a uma série de tratamentos térmicos de curta duração (0.5h, 1h, 2h e 24h) à 600°C para observarmos a evolução de suas microestruturas e propriedades magnéticas.

Os tratamentos longos foram realizados em forno resistivo com as amostras encapsuladas sob atmosfera inerte. O forno era constituído por um tubo de alumina, ao redor do qual foi enrolada uma resistência de Ni-Cr (Kanthal A1) e várias camadas de manta de alumina (Kaowool) para promover o isolamento térmico. O controle de temperaturas era feito com um controlador Indic50 da Pyrotec, para temperaturas até 1200°C, utilizando termopar de cromel-alumel (tipo K).

Para o encapsulamento, as amostras como fundidas foram envolvidas em folha de nióbio ou tântalo e inseridas em um tubo de quartzo com uma das extremidades fechadas. A extremidade aberta era acoplada a um conjunto de válvulas que permitia selecionar a saída para um sistema de vácuo, ou uma entrada para admissão de gás. Após purgado várias vezes, o tubo era preenchido com argônio até uma pressão de 0.5 atm, e então selado sob chama de oxí-acetileno.

Para os tratamentos curtos, as amostras como fundidas foram colocadas em um cadinho de alumina protegido com folha de nióbio ou tântalo e levadas ao forno. Os tratamentos térmicos foram realizados sob vácuo de 10^{-3} mbar no mesmo sistema utilizado para fazer a oxidação das amostras. A câmara de oxidação será descrita a seguir.

4.1.4 Oxidação Controlada

Após o tratamento de estabilização realizado em atmosfera inerte, as amostras binárias foram preparadas para serem submetidas a um novo tratamento térmico, na mesma temperatura de estabilização, porém sob atmosfera oxidante. As amostras foram cuidadosamente cortadas em forma de placas com aproximadamente 0.6mm de espessura. O corte foi realizado em serra de baixa velocidade utilizando discos abrasivos de metal com borda recoberta por partículas de diamante. As placas resultantes dos cortes foram passadas em lixa com grana 2000 para melhorar o acabamento da superfície. A limpeza das amostras foi feita com ultrassom.

As amostras em forma de placas foram pesadas em balança digital com precisão de centésimos de miligrama, e colocadas em cadinhos de alumina para serem levadas à estação de oxidação.

A câmara de aquecimento da estação de oxidação é composta de um longo tubo de quartzo centrado em um compartimento hexagonal, feito de placas de isolante térmico (Unifelt). O aquecimento é feito por seis elementos resistivos DTE Global da Carburundun, dispostos nos vértices do compartimento hexagonal. Várias camadas de manta de alumina, enroladas sobre o compartimento central, completam o isolamento térmico. O controle de temperatura é feito por um controlador Indic50 da Pyrotec, utilizando termopar de cromel-alumel (tipo K). O perfil de temperaturas ao longo da câmara de aquecimento é mostrado na figura 4.2.

As extremidades do tubo de quartzo são presas por um sistema de o'ring a dois conjuntos de flanges de latão, refrigerados a água. Um dos conjuntos liga a câmara a um sistema de vácuo, composto por uma bomba mecânica e uma difusora. O outro conjunto é ligado a uma válvula agulha de precisão, que controla a entrada de gás. A pressão na câmara é lida por medidores de vácuo acoplados aos dois sistemas de flanges (Fig 4.3).

As amostras foram colocadas na câmara de aquecimento e essa foi evacu-

ada. Então, um fluxo de oxigênio super seco, controlado pela válvula agulha, foi estabelecido.

A pressão na câmara foi monitorada por medidores de vácuo tipo Pirani e permaneceu constante durante os tratamentos.

Após a oxidação, as amostras foram novamente pesadas para verificar a porcentagem de oxigênio absorvido.

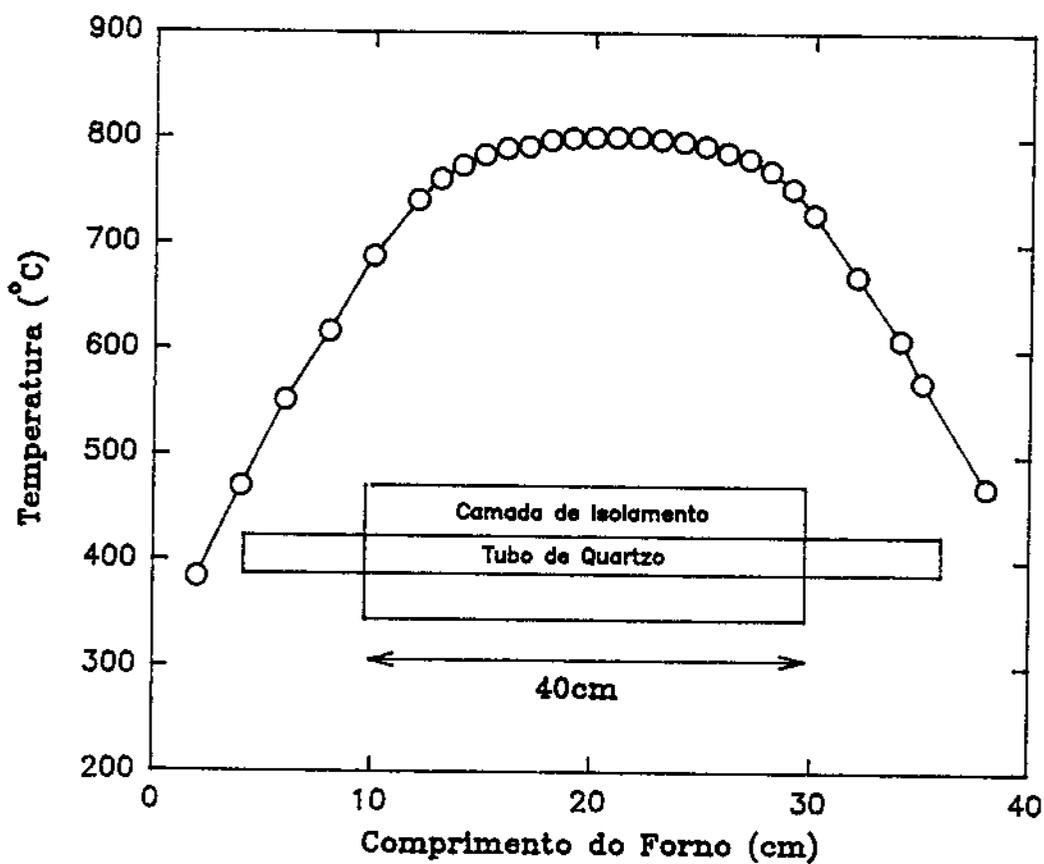


Figura 4.2: Perfil de Temperatura na Câmara de Oxidação.

4.2 Métodos de Análise

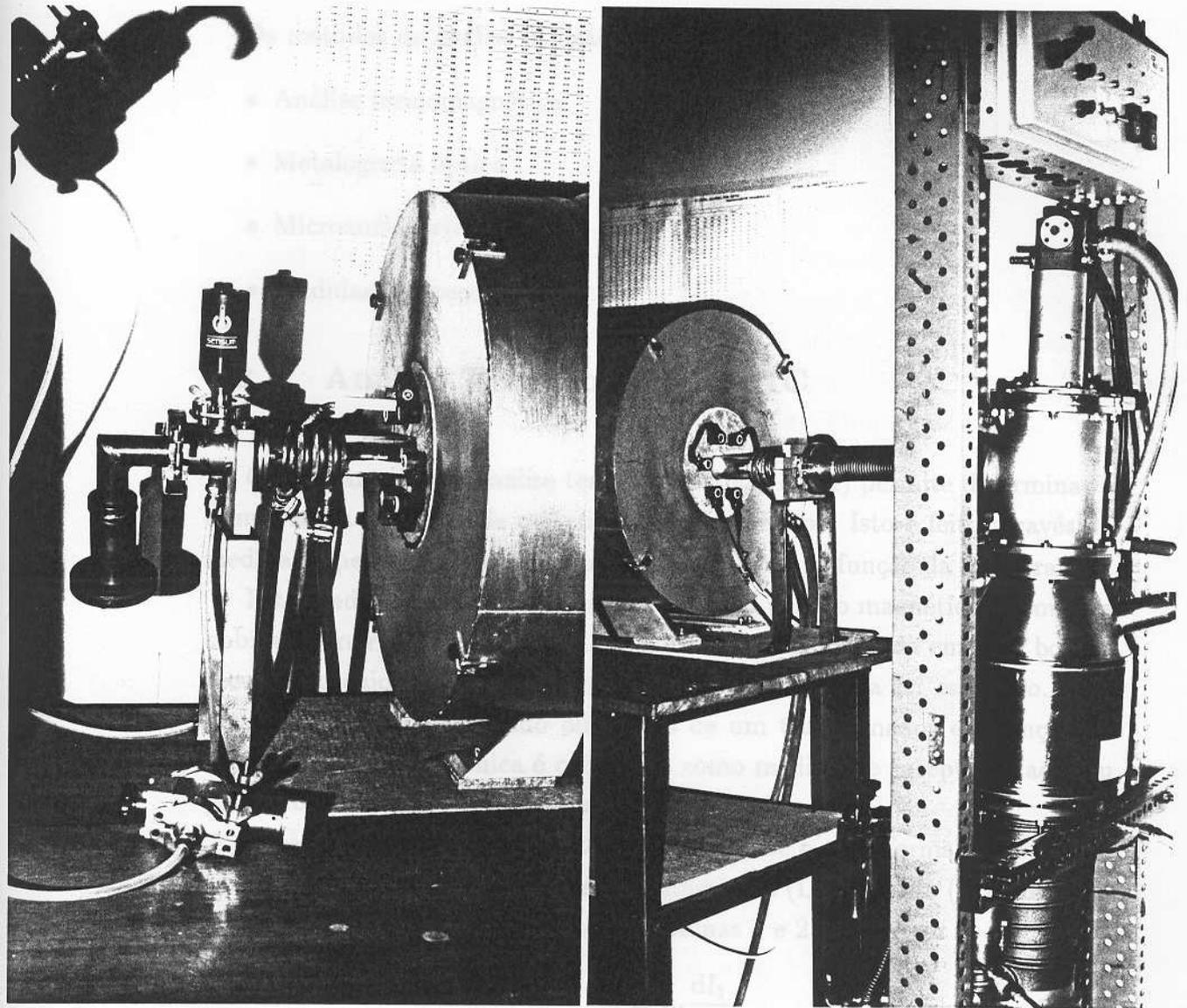


Figura 4.3: Estação de Oxidação.

4.2 Métodos de Análise

Os métodos de análise utilizados foram :

- Análise termomagnética
- Metalografia óptica
- Microanálise eletrônica
- Medidas de coercividade

4.2.1 Análise Termomagnética AC

O equipamento de análise termomagnética (ATM) permite determinar a temperatura de Curie de materiais ferromagnéticos. Isto é feito através da medida de permeabilidade em baixo campo ac, como função da temperatura.

Esta medida é feita gerando-se um pequeno campo magnético ac em uma bobina primária e medindo-se a força eletromotriz induzida em uma bobina secundária cujo interior foi preenchido com o material a ser estudado. Este arranjo é análogo ao estudo do núcleo de um transformador em função da temperatura. Esta técnica é conhecida como medida de susceptibilidade (ou permeabilidade) ac em baixos campos.

Para melhor entender esta técnica, considere o transformador esquematizado na figura 4.4. A relação entre indutância (L), corrente (I) e voltagem (V) em um transformador com duas bobinas 1 e 2 é dada por :

$$V_1 = L_1 \frac{dI_1}{dt}$$

$$V_2 = L_2 \frac{dI_2}{dt}$$

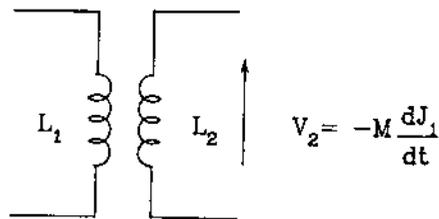


Figura 4.4: Transformador.

Uma corrente fluindo na primeira bobina, cria em torno dessa um fluxo de campo magnético que, por sua vez, vai atuar sobre a segunda bobina. O fluxo magnético variando com o tempo através da segunda bobina, produzirá uma voltagem induzida entre os seus terminais. Essa voltagem será proporcional à taxa de variação da corrente que flui no primeiro enrolamento :

$$V_2 = -M \frac{dI_1}{dt} \quad (4.1)$$

com :

$$M = k\sqrt{L_1 L_2} \quad (4.2)$$

onde : M = indutância mútua do sistema.

k = fator de acoplamento (depende da geometria do sistema).

Considere agora uma bobina de N voltas e comprimento l preenchida com um núcleo magnético de permeabilidade μ (Fig 4.5).

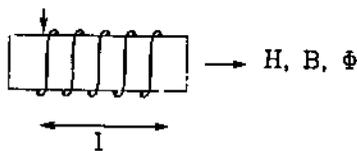


Figura 4.5: Bobina com núcleo magnético.

O fluxo magnético em seu interior será dado por :

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

onde : $B = \mu H$, é a indução magnética.

$H = NI$, é o campo magnético aplicado.

Como a voltagem induzida é dada por :

$$V = -NI \frac{d\phi}{dt}$$

temos :

$$V = -\mu l AN^2 \frac{dI}{dt}$$

temos ainda que :

$$V = L \frac{dI}{dt} \quad (4.3)$$

logo :

$$L = \mu l AN^2 \quad (4.4)$$

Das equações (4.1), (4.2), (4.4) e (4.3), podemos dizer que a voltagem induzida na bobina 2 é proporcional à permeabilidade do material do núcleo. Assim, se produzirmos um pequeno campo ac (H) com a bobina primária e medirmos a voltagem induzida na bobina secundária (V_2) enquanto seu núcleo é aquecido, a permeabilidade relativa do material pode ser registrada como função da temperatura.

A permeabilidade de um material pode ser definida como :

$$\mu = \lim_{\Delta H \rightarrow 0} \frac{\Delta B}{\Delta H}$$

Para pequenos campos aplicados, este valor é praticamente constante e é chamado permeabilidade inicial. Neste caso, o comportamento de um material ferromagnético é semelhante ao de um material paramagnético, no sentido de que a magnetização é reversível. Assim, a permeabilidade de uma

amostra medida em um pequeno campo magnético, pode ser considerada como sendo essencialmente a permeabilidade inicial desse material.

Em materiais magnéticos a permeabilidade inicial é proporcional ao quadrado da magnetização de saturação e inversamente proporcional à energia de anisotropia magnética. Essas duas quantidades variam com a temperatura. O máximo na permeabilidade inicial abaixo do ponto de Curie está associado com a baixa anisotropia magnética nessa temperatura [41].

A temperatura de Curie pode ser definida empiricamente como a temperatura na qual ocorre uma inflexão na curva de magnetização versus temperatura, quando as medidas são feitas em uma baixa intensidade de campo. Como a magnetização é proporcional à permeabilidade para campos constantes, o ponto de inflexão da curva permeabilidade versus temperatura e da curva magnetização versus temperatura será o mesmo [41].

Um diagrama de blocos do equipamento usado para a ATM é apresentado na figura 4.6. As principais partes do sistema são: porta-amostra, câmara de aquecimento e equipamentos de medidas.

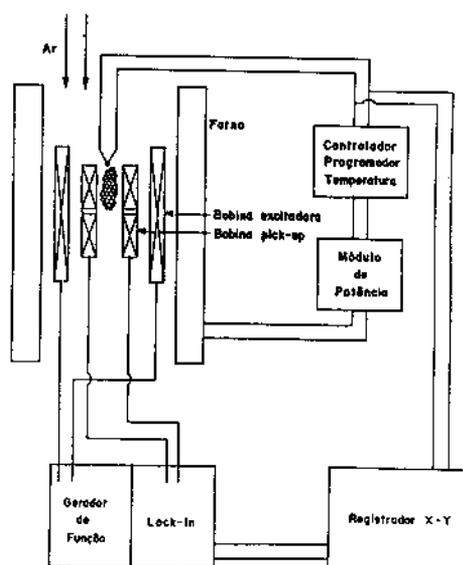


Figura 4.6: Diagrama de Blocos do sistema de ATM.

Porta-Amostra

O porta-amostra é constituído por duas bobinas concêntricas, montadas sobre peças cerâmicas, com o objetivo de evitar o contato entre as espiras. A bobina primária, que corresponde à externa, contém 150 espiras de fio de cobre enrolados sobre um cilindro oco de comprimento $l=75\text{mm}$ e diâmetro $\phi = 20\text{mm}$. A secundária é formada por duas bobinas de 30 espiras ligadas em série, montadas sobre a peça central, cada uma com $l=20\text{mm}$ e $\phi = 10\text{mm}$. No arranjo em série, as bobinas são enroladas em sentidos opostos de forma a produzirem um sinal aproximadamente zero na ausência de amostra. A amostra é colocada no interior de um compartimento central, de maneira a preencher somente uma das bobinas do arranjo em série. Desta forma, o sinal da fem induzida é devido somente ao material que está sendo analisado. As ligações das bobinas são feitas através de um conector soldado à uma flange de latão. Detalhes do porta-amostra podem ser vistos na figura 4.7.

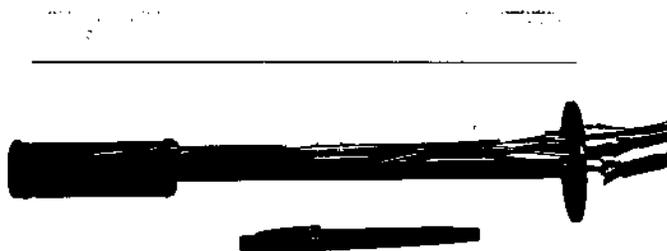


Figura 4.7: Porta-amostra do equipamento de ATM.

Câmara de Aquecimento

A câmara de aquecimento é um compartimento vertical, composto por um tubo de quartzo com as extremidades vedadas por flanges de latão refrigeradas a água. As flanges possuem conexões para entrada e saída de gás.

O aquecimento do forno é feito por um fornecimento constante de potência, através de um variac, à uma resistência de Ni-Cr. O isolamento térmico é feito com manta de alumina.

Equipamentos de Medidas

A análise termomagnética das amostras foi realizada com a utilização dos seguintes instrumentos de medida :

- Um amplificador lock-in marca PAR, modelo 124A, com pré-amplificador PAR modelo 117 e gerador de audio frequência. O lock-in é utilizado para alimentar a bobina primária, produzindo um campo de baixa intensidade na amostra. A força eletromotriz induzida na bobina secundária é levada ao pré-amplificador do lock-in onde é sincronicamente amplificada e retificada.
- O sinal retificado é enviado ao canal Y de um registrador X-Y Philips modelo 8132. No canal X era registrada a temperatura da amostra, medida através de um termopar de cromel-alumel. Um multímetro digital Fluke and Philips modelo 8840A, era utilizado para monitorar a temperatura.

As medidas foram realizadas utilizando um campo de 2 Oe com frequência de 5 KHz. Amostras pesando de 0.3 a 0.5 g, foram aquecidas a uma taxa aproximada de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera de nitrogênio. Como as temperaturas de Curie das ligas de Fe-Nd são relativamente baixas, a temperatura máxima de aquecimento utilizada foi de 500°C .

A visão completa do equipamento é mostrada na figura 4.8.

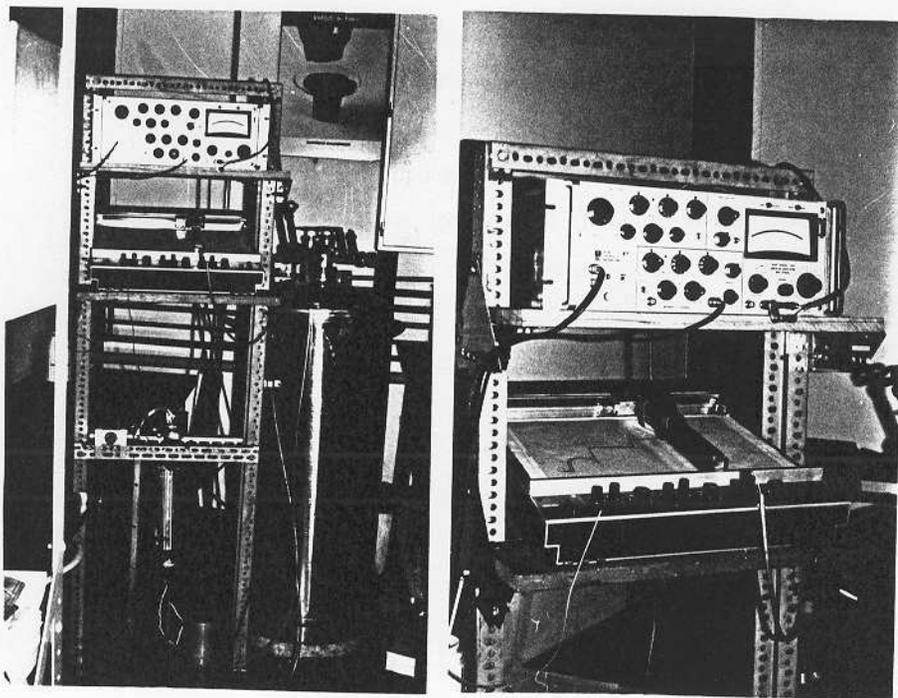


Figura 4.8: Equipamento de análise termomagnética ac.

4.2.2 Metalografia Óptica

A preparação de uma amostra para a análise metalográfica requer uma série de cuidados. Como o microscópio metalográfico é normalmente operado com aumentos onde a profundidade de foco é extremamente baixa, a superfície a ser observada deve ser muito plana e, ao mesmo tempo, deve revelar com precisão a microestrutura do material.

Para obter estas condições, a amostra foi primeiramente embutida em resina acrílica, a quente ou a frio, expondo somente a superfície a ser analisada. O objetivo do embutimento é facilitar o manuseio e dar sustentação à amostra nas próximas etapas.

A seguir foi feito um lixamento para eliminar as deformações mais grosseiras da superfície. Lixas de carbetto de silício com grana 180, 220, 320, 400

e 600 foram utilizadas. Em seguida, a amostra foi passada em pano de linho. Em todos os casos foi utilizado parafina para lubrificação. Após o lixamento, foi feita uma limpeza com ultrassom.

A etapa seguinte corresponde ao polimento. Neste caso foram utilizados panos de poliéster impregnados com pasta de diamante com granulações de 15, 6, 3 e $1\mu\text{m}$. Ligas ricas em Fe revelavam mais facilmente sua microestrutura sob a ação de um ataque químico em solução de Nital 1%, após o polimento.

A análise da microestrutura foi feita com a utilização de um banco metalográfico Neophot 32 da Carl Zeiss Jena. Entre outros recursos, esse microscópio possibilita a observação através de luz polarizada e permite aumentos de até 2000 vezes.

4.2.3 Microanálise Eletrônica e Coercividade

A microanálise eletrônica (MAE) permite determinar a concentração relativa dos elementos químicos em uma liga ou em uma determinada fase da liga.

A técnica consiste em irradiar a amostra com um feixe de elétrons de alta energia finamente focalizado. A interação do feixe com a superfície da amostra provoca a liberação de vários tipos de radiação, entre elas os raios X característicos dos elementos químicos pesentes. Esses raios X são normalmente analisados ou por seus comprimentos de onda ou por suas energias.

Para uma análise quantitativa da composição, é necessário a utilização de padrões com composições conhecidas e as concentrações dos elementos na amostra são calculadas através da relação [42]:

$$\frac{C_{\text{amostra}}}{C_{\text{padrão}}} = \frac{I_{\text{amostra}}}{I_{\text{padrão}}} ZAF$$

onde: C_{amostra} é a concentração do elemento na amostra.

$C_{\text{padrão}}$ é a concentração do elemento no padrão.

I_{amostra} é a intensidade dos Raios-X característicos medidos na amostra.

$I_{\text{padrão}}$ é a intensidade dos Raios-X característicos medidos no padrão.

Z é a correção para o número atômico.

A é a correção para a absorção.

F é a correção para a fluorescência.

Como padrão foram utilizados os elementos metálicos Fe e Nd e alguns óxidos minerais como TiO_2 , CuO e hematita para as medidas de oxigênio. Algumas vezes foram medidas as intensidades dos elementos Fe e Nd e a concentração de oxigênio foi ajustada através de programas computacionais. Os resultados, em ambos os casos, foram satisfatórios.

Todas as medidas foram realizadas em um equipamento de marca CAMECA e o cálculo das concentrações foi feito através do programa ZAF-Magic para microanálise.

As medidas de coercividade foram feitas à temperatura ambiente, em um magnetômetro de amostra vibrante PAR-155, acoplado a um magneto convencional que permitia a aplicação de campos de até 18 kOe.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5.1 Sistema Binário Fe-Nd

Amostras Como-Tratadas

Os resultados da caracterização das ligas como-tratadas através de ATM (tab 5.1) mostraram-se consistentes com o diagrama de equilíbrio de fases na temperatura de tratamento, 650°C (Fig 3.1).

TRAT. TÉRM.	COMPOSIÇÃO DA AMOSTRA					
	Fe ₉₅ Nd ₅	Fe ₈₅ Nd ₁₅	Fe ₇₀ Nd ₃₀	Fe ₄₀ Nd ₆₀	Fe ₂₅ Nd ₇₅	Fe ₁₅ Nd ₈₅
650°C 30d	60°C	60°C 231°C	232°C	232°C	232°C	234°C

Tabela 5.1: Resultados de ATM para ligas de Fe-Nd tratadas à 650°C durante 30 dias. Os eventos térmicos em torno de 60°C e 234°C correspondem às temperaturas de Curie das fases Fe₁₇Nd₂ e Fe₁₇Nd₅ respectivamente.

Para a liga $\text{Fe}_{95}\text{Nd}_5$, situada no intervalo de coexistência das fases Fe e $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$, notamos somente um evento em 60°C , que caracteriza a presença da última fase. O evento correspondente à temperatura de Curie do ferro, o qual ocorre em 790°C , não foi observado porque o equipamento de medidas não permite aquecimentos acima de 500°C .

A liga $\text{Fe}_{85}\text{Nd}_{15}$, situada no intervalo de coexistência das fases $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ e $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$ apresentou eventos em 60°C e 231°C , caracterizando, respectivamente, as temperaturas de Curie duas fases citadas.

As demais ligas utilizadas, que se encontram no campo de coexistência das fases $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$ e Nd, apresentaram somente o evento correspondente à T_c do composto intermetálico, uma vez que o Nd é paramagnético no intervalo de temperaturas analisado.

Para a confirmação desses resultados foi feita uma análise microestrutural através de metalografia óptica.

Nas amostras com % atômica de Nd a partir de 30%, observamos grãos da fase $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$ convivendo com Nd, como era esperado (Fig 5.1.c e Fig 5.1.d). Porém, as amostras $\text{Fe}_{95}\text{Nd}_5$ e $\text{Fe}_{85}\text{Nd}_{15}$ não apresentaram uma microestrutura compatível com o diagrama de equilíbrio (Fig 5.1.a e Fig 5.1.b). Em ambas observamos a presença de uma terceira fase, que não aparece na ATM, indicando que a mesma não sofre transição magnética no intervalo de temperaturas analisado. O aparecimento dessa fase que não está representada no diagrama de equilíbrio indica que a duração do tratamento térmico realizado não foi suficiente para estabilizar a liga. Isso ocorre principalmente quando o tratamento térmico é realizado a uma temperatura muito abaixo da temperatura de fusão da liga. A composição da fase desconhecida foi verificada através de microanálise, dando uma proporção de 1.2 átomo de Nd para 1 átomo de Fe aproximadamente.

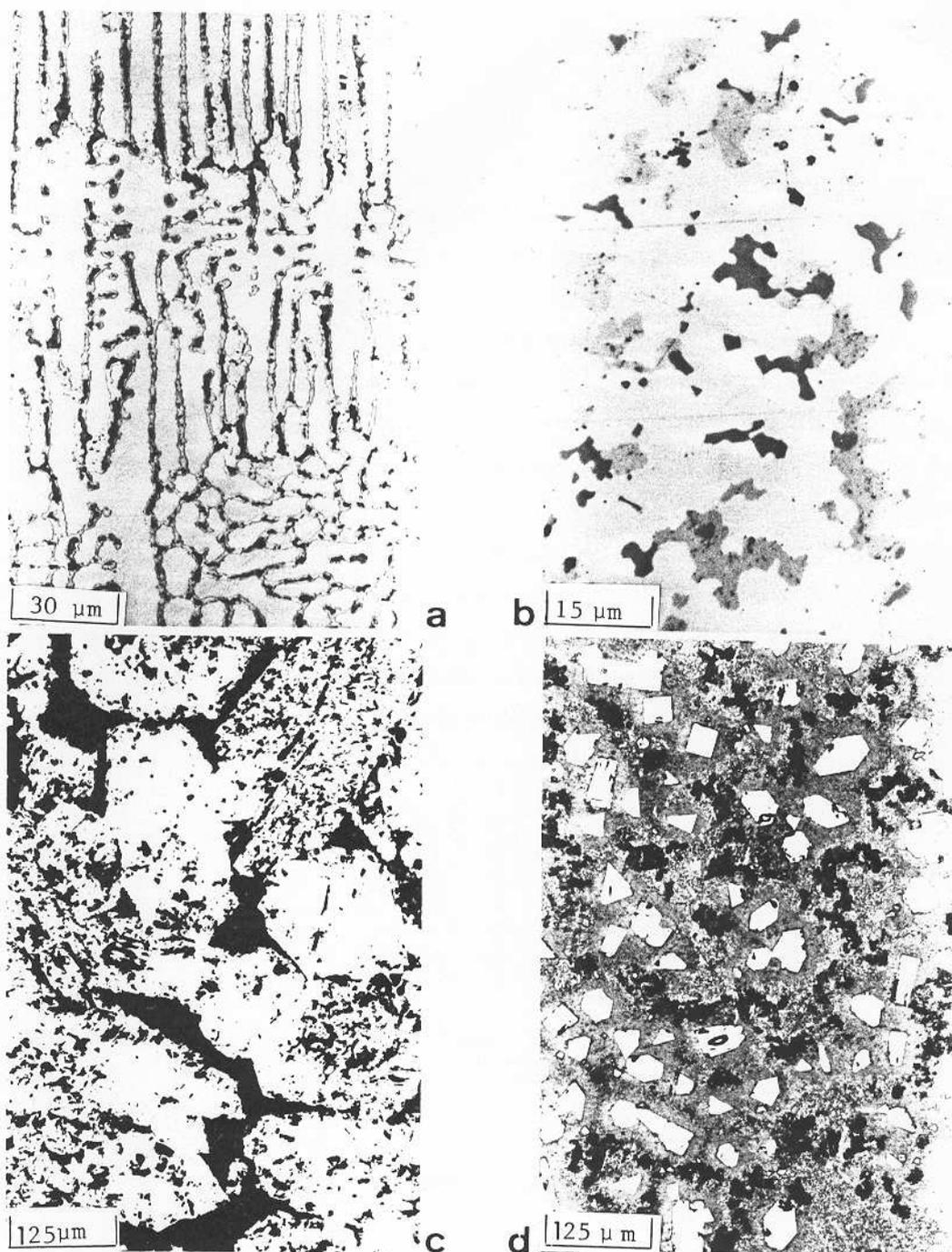


Figura 5.1: Micrografias das ligas de Fe-Nd como-tratadas 650°C/30dias: a) Fe₉₅Nd₅, b) Fe₈₅Nd₁₅, c) Fe₇₀Nd₃₀ e d) Fe₂₅Nd₇₅. Em (a) e (b) nota-se na microestrutura a presença de uma terceira fase com composição dada por Fe_xNd_y onde $y \approx 1.2x$, que não pertence ao diagrama de fases, indicando que o tempo de tratamento térmico não foi suficiente para que as ligas atingissem o equilíbrio. Em (c) e (d) vemos a convivência das fases Fe₁₇Nd₅ e Nd como esperado.

Para melhor entender o processo de homogenização, considere o esquema da figura 5.2. A regra de Ostwald ou regra das reações sucessivas, estabelece que quando um sistema começa a reagir a partir de um estado instável, ele deve passar por uma série de estados intermediários até atingir o equilíbrio estável [43]. No caso das ligas ricas em Fe, a microestrutura de fusão é constituída de dendritas de Fe rodeadas por uma camada da fase $Fe_{17}Nd_2$ e Nd nos espaços interdendríticos, caracterizando a formação peritética da fase. Com o tratamento térmico Fe e Nd devem difundir através da fase $Fe_{17}Nd_2$ fazendo crescer a camada dessa fase e nucleando a fase $Fe_{17}Nd_5$ no caso da amostra $Fe_{85}Nd_{15}$. Como a temperatura de tratamento escolhida foi relativamente baixa, a estrutura congelada por "quenching" após 30 dias de tratamento não corresponde ao estado de equilíbrio representado no diagrama de fases, mas sim a um estado intermediário do sistema onde não houve tempo suficiente para que mais átomos de Fe pudessem difundir para a região rica em Nd.

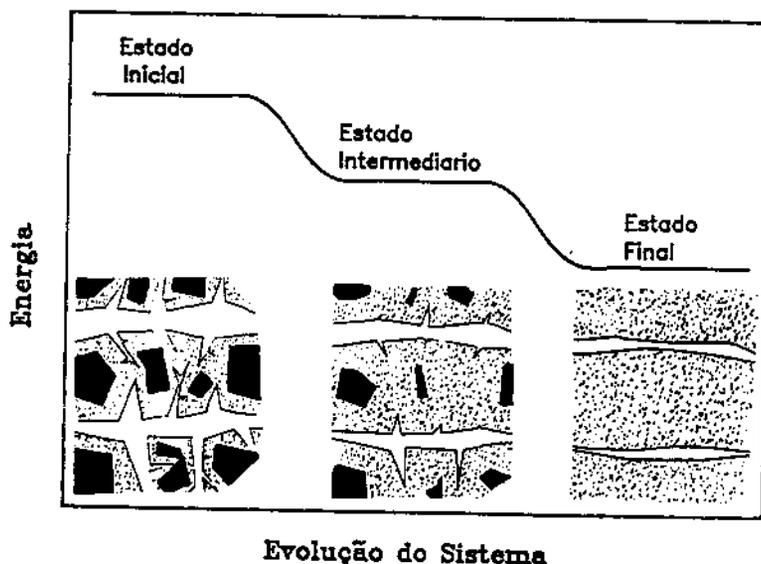


Figura 5.2: Regra de Ostwald.

Embora existam excessões a essa regra, sabemos que para temperaturas muito abaixo da temperatura de fusão da liga, os tempos necessários para a homogeneização são muito grandes, pois os coeficientes de difusão envolvidos diminuem rapidamente com a diminuição da temperatura.

A composição Fe_xNd_y com $y \approx 1.2x$, embora nunca tenha sido encontrada para esse sistema, aparece no diagrama de equilíbrio do Nd com os dois vizinhos mais próximos do Fe : Co e Ni (Fig 5.3) [35].

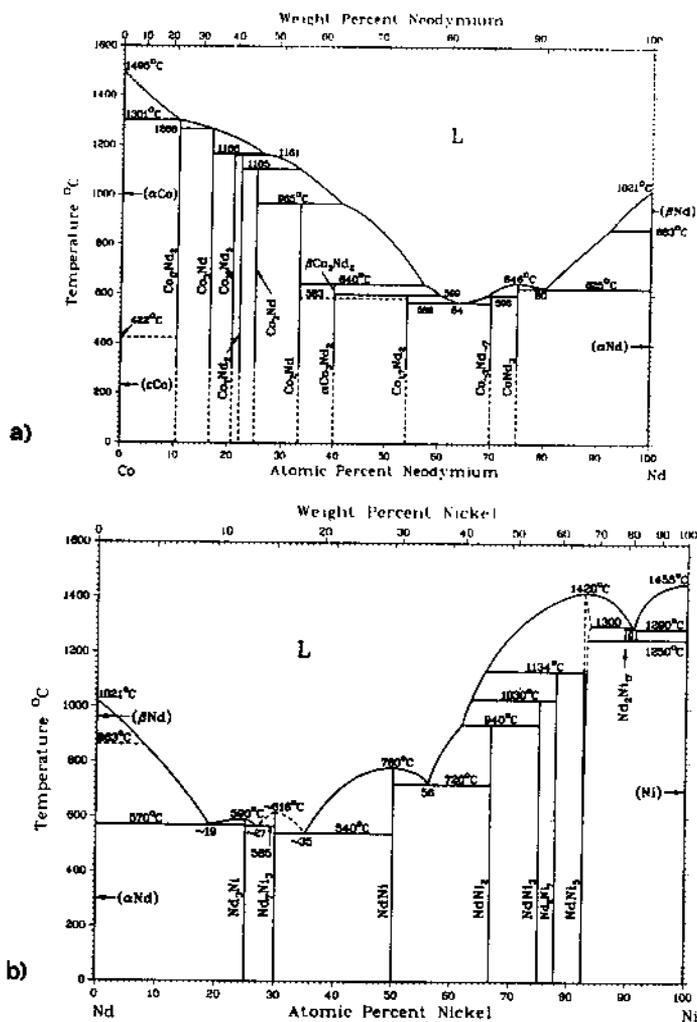


Figura 5.3: Diagrama de fases: a)Co-Nd, b)Ni-Nd.

Amostras Oxidadas

Para termos uma idéia do comportamento das fases intermetálicas $Fe_{17}Nd_2$ e $Fe_{17}Nd_5$, frente á presença de oxigênio, escolhemos para os primeiros experimentos de oxidação ligas como-tratadas de composição nominal $Fe_{85}Nd_{15}$, contendo os dois intermetálicos, e $Fe_{70}Nd_{30}$, contendo Nd e $Fe_{17}Nd_5$. As oxidações foram realizadas na mesma temperatura do tratamento de estabilização (650°C) durante 48h. Diferentes pressões de oxigênio, variando de 10^{-3} a 1 mbar, foram utilizadas.

Resultados de ATM para as ligas oxidadas (tab 5.2) mostraram o aparecimento de eventos adicionais em torno de 200°C para ambas as amostras e em torno de 100°C para a $Fe_{70}Nd_{30}$.

COMPOSIÇÃO DA AMOSTRA	TRATAMENTO DE OXIDACÃO			
	650°C/48h 10^{-3} mbar	650°C/48h 10^{-2} mbar	650°C/48h 10^{-1} mbar	650°C/48h 1.0 mbar
$Fe_{85}Nd_{15}$	60°C	60°C	61°C	61°C
	230°C	202°C 230°C	231°C	230°C
$Fe_{70}Nd_{30}$	86°C*			100°C*
	204°C	208°C	198°C	200°C
	232°C	232°C	230°C	232°C

Tabela 5.2: Resultados de ATM para amostra de Fe-Nd submetidas a tratamentos de oxidação durante 48h. A absorção de oxigênio pela amostra provoca a precipitação de fases magneticamente ordenadas com $T_c \approx 100^\circ C$ e $T_c \approx 200^\circ C$. As temperaturas marcadas com * indicam um evento térmico muito pequeno.

A análise metalográfica revelou a formação de uma camada de material oxidado envolvendo as amostras (Fig 5.4 e Fig 5.6). Notamos também que

a fronteira de oxidação tem um perfil uniforme e que a camada de material oxidado encontra-se ligada de maneira contínua ao corpo da amostra. Isso é uma indicação de que a penetração de oxigênio não provoca grandes expansões na rede cristalina do material. A comparação entre as partes oxidada e não oxidada de um mesmo grão das fases presentes em qualquer das amostras ilustra bem esse fato.

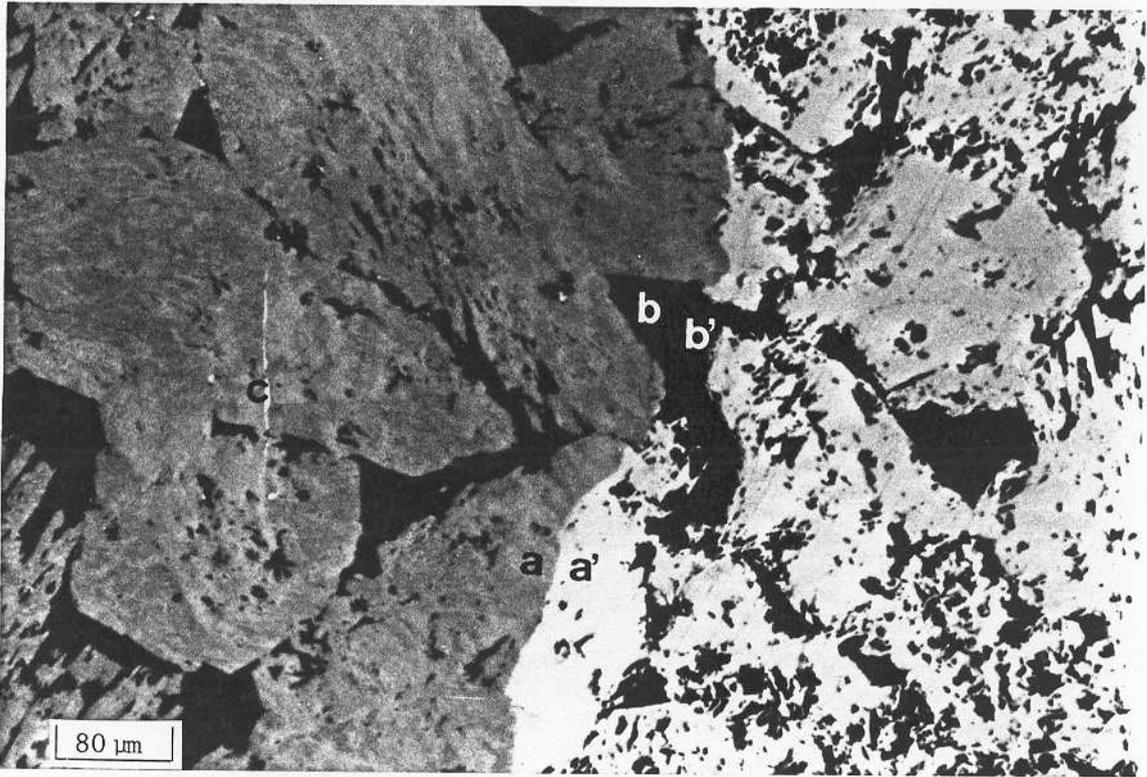


Figura 5.4: Fronteira de difusão para a amostra $\text{Fe}_{70}\text{Nd}_{30}$ submetida à oxidação ($650^\circ\text{C}/48\text{h}/0.1\text{mbarO}_2$). As letras **a** e **b** representam as partes oxidadas de um grão da fase $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$ e Nd respectivamente, enquanto **a'** e **b'** representam as partes não atingidas pela frente de oxidação que foi demarcada na micrografia através de uma seta. Observa-se uma camada de material oxidado continuamente ligada ao corpo da amostra e uma frente homogênea de oxidação. A microestrutura em forma de estria é apontada com a letra **c**.

Na amostra $\text{Fe}_{70}\text{Nd}_{30}$ (Fig 5.4), notamos que os grãos da fase $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$ localizados na camada de oxidação apresentam "manchas" escuras indicando caminhos preferenciais para a difusão do oxigênio no interior da fase. Já a região intergranular rica em Nd apresenta uma coloração homogênea. Notamos também o aparecimento de pequenas estrias no interior dos grãos da fase $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$, situados próximo à superfície da amostra. Essas estruturas também são visíveis na amostra $\text{Fe}_{85}\text{Nd}_{15}$ (Fig 5.5).

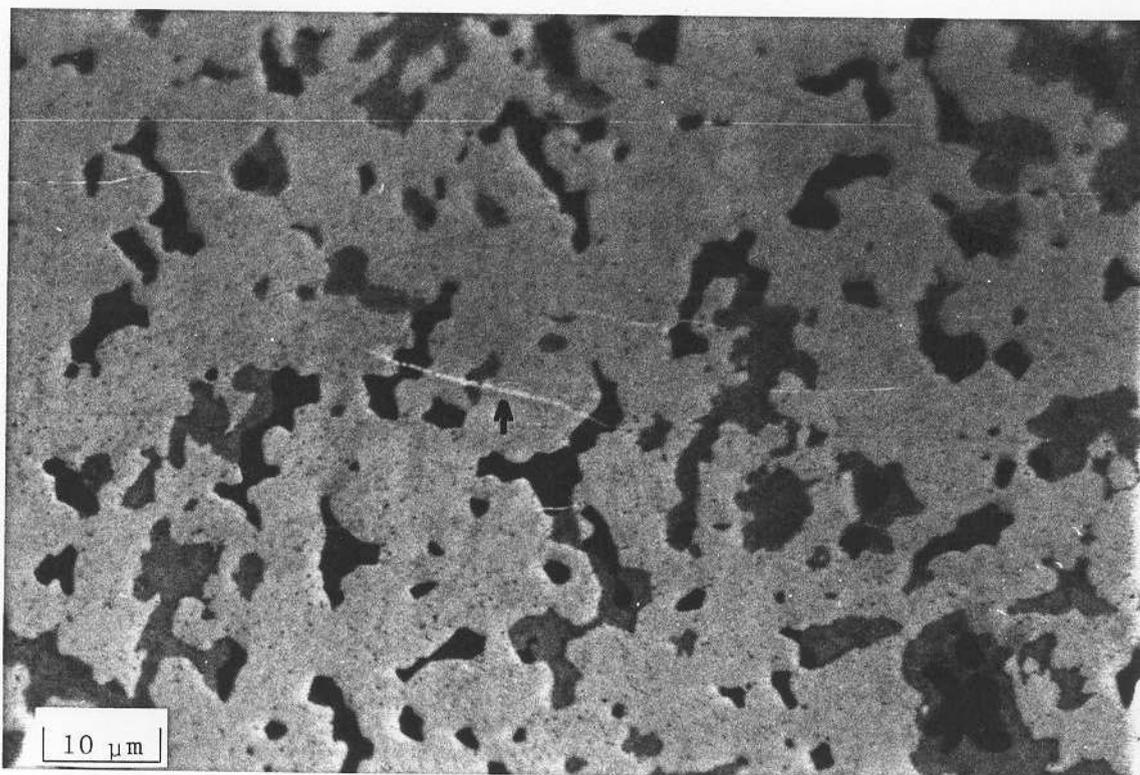


Figura 5.5: Detalhe da camada de oxidação da liga $\text{Fe}_{85}\text{Nd}_{15}$ sob tratamento de oxidação ($650^\circ\text{C}/48\text{h}/0.1\text{mbarO}_2$), mostrando as microestruturas em forma de estrias.

O padrão de difusão encontrado para a amostra $\text{Fe}_{85}\text{Nd}_{15}$ é mais complexo (Fig 5.6). A matriz da parte oxidada, composta pela fase $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$, apresenta uma coloração mais escura, contendo finos precipitados de óxido. Os grãos que inicialmente correspondiam à fase $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$, apresentam uma microestrutura reticulada caracterizando a decomposição da fase. Observamos a presença de estruturas em forma de glóbulos e, próximo à superfície da amostra, pequenas estrias também são encontradas (Fig 5.5).

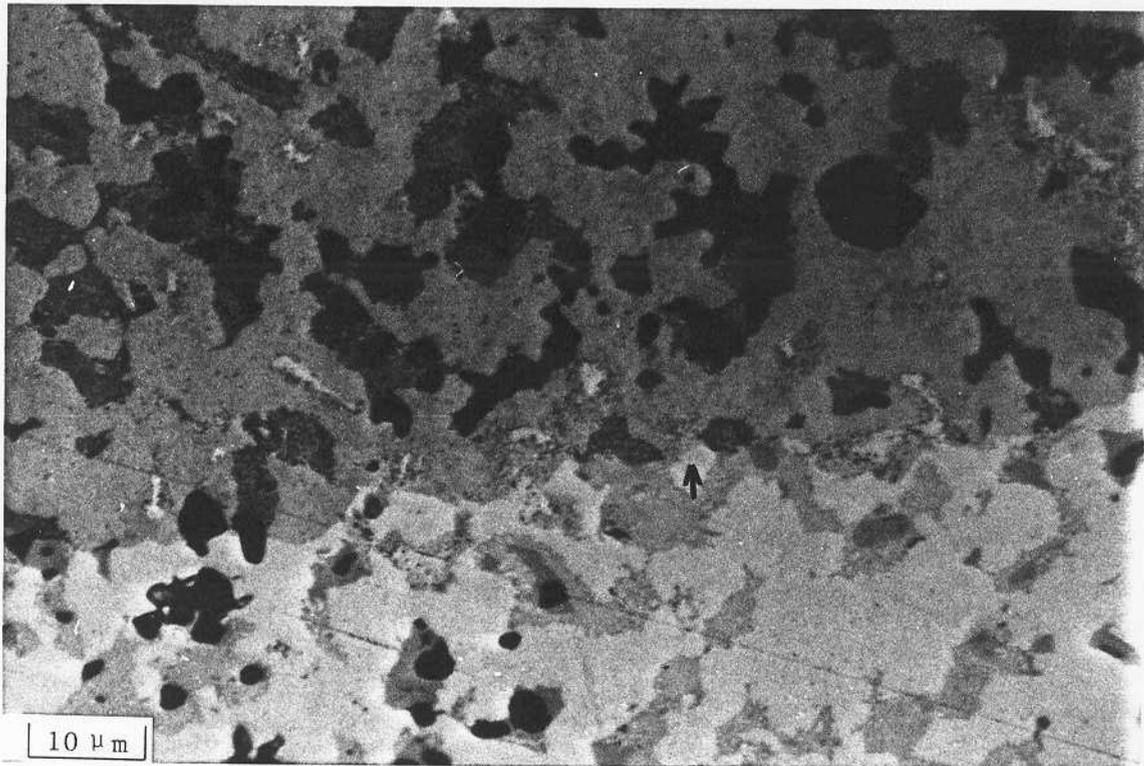


Figura 5.6: Fronteira de difusão para a amostra $\text{Fe}_{85}\text{Nd}_{15}$ submetida à oxidação ($650^\circ\text{C}/48\text{h}/0.1\text{mbarO}_2$). A seta demarca a fronteira de oxidação.

Para a identificação das fases presentes em cada uma das ligas, foram realizadas algumas medidas de composição através de microanálise eletônica.

Na amostra $Fe_{70}Nd_{30}$, observamos que os grãos da fase $Fe_{17}Nd_5$ apresentam maiores quantidades de oxigênio à medida em que analisamos pontos do centro para a superfície da amostra (pontos a, b e c da tabela 5.3).

A absorção do gás provoca o escurecimento dos grãos da fase $Fe_{17}Nd_5$, revelando a existência de uma microestrutura em forma de glóbulos com composição correspondente à da fase $Fe_{17}Nd_2$ (ponto d da tabela 5.3). Esses glóbulos são provenientes das dendritas formadas na fusão e que não foram totalmente consumidas durante o tratamento térmico. A pequena quantidade dessa fase na amostra fez com que o evento térmico correspondente ($60^{\circ}C$) não fosse perceptível na ATM.

Na região intergranular, rica em Nd, a fase formada corresponde ao óxido Nd_2O_3 e as pequenas estrias foram identificadas como sendo Fe (pontos e e f da tabela 5.3 respectivamente).

Fe ₇₀ Nd ₃₀ 650°C/48h/1mbar O ₂				
Local da Medida	% atom. Nd	% atom. Fe	% atom. O	Fase Provável
a	23.9	76.1	—	Fe ₁₇ Nd ₅
b	23.0	73.1	3.9	Fe ₁₇ Nd ₅
c	17.5	47.2	35.3	Fe ₁₇ Nd ₅ + O ₂
d	10.9	84.1	5.0	Fe ₁₇ Nd ₂
e	44.9	0.7	54.2	Nd ₂ O ₃
f	1.1	95.1	3.8	Fe

Tabela 5.3: Resultados de MAE para $Fe_{70}Nd_{30}$ 650°C/48h/1mbar O₂. Os pontos analisados estão marcados na micrografia da figura 5.7.

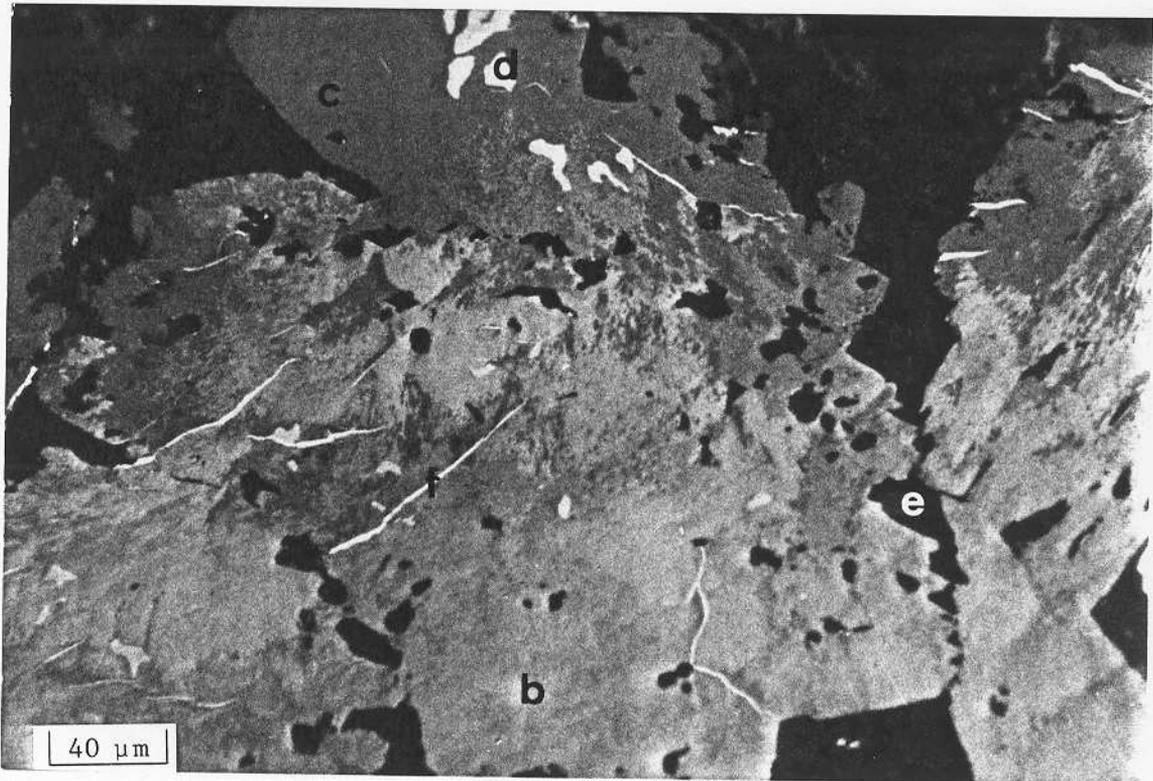


Figura 5.7: Micrografia da amostra Fe₇₀Nd₃₀ (650°C/48h/1mbar O₂) correspondente à região utilizada na microanálise, cujos resultados constam na tabela 5.3. O ponto a corresponde a um grão da fase Fe₁₇Nd₅ situado no centro da amostra ainda não atingido pela oxidação e não aparece na micrografia.

Na amostra Fe₈₅Nd₁₅ constatamos a presença de Fe em duas diferentes morfologias : uma globular (tab 5.4 g) e outra em forma de estria (tab 5.4 h). Essa última, também observada na amostra Fe₇₀Nd₃₀, é consequência da segregação provocada pela reação do oxigênio com o neodímio das fases presentes. Já a microestrutura globular é proveniente das dendritas formadas na fusão. A presença de ferro não reagido vem reforçar a hipótese de que o tempo do tratamento térmico de estabilização não foi suficiente para homogenizar a amostra, provocando o aparecimento da fase FeNd_{1,2} nas duas ligas mais ricas em Fe (Fe₉₅Nd₅ e Fe₈₅Nd₁₅).

Os grãos correspondentes à fase $\text{FeNd}_{1,2}$ na camada oxidada, apresentam uma composição próxima à do óxido misto FeNdO_3 (tab 5.4 e), estável no sistema ternário Fe-Nd-O [36]. Em alguns pontos sobre esse óxido, aparecem precipitados de Nd_2O_3 (tab 5.4 f).

$\text{Fe}_{85}\text{Nd}_{15}$ 650°C/48h/0.1mbar O_2				
Local da Medida	% atom. Nd	% atom. Fe	% atom. O	Fase Provável
a	22.1	77.9	—	$\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$
b	10.9	89.1	—	$\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$
c	53.6	46.4	—	$\text{FeNd}_{1,2}$
d	12.8	81.2	6.0	$\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$
e	20.9	26.8	52.3	FeNdO_3 ?
f	44.3	2.0	53.7	Nd_2O_3
g	1.3	93.5	5.2	Fe
h	1.6	86.9	12.5	Fe

Tabela 5.4: Resultados de MAE para $\text{Fe}_{85}\text{Nd}_{15}$ 650°C/48h/0.1mbar O_2 . O ponto g corresponde a uma estria situada na borda da amostra, os demais pontos estão marcados na micrografia da figura 5.8.

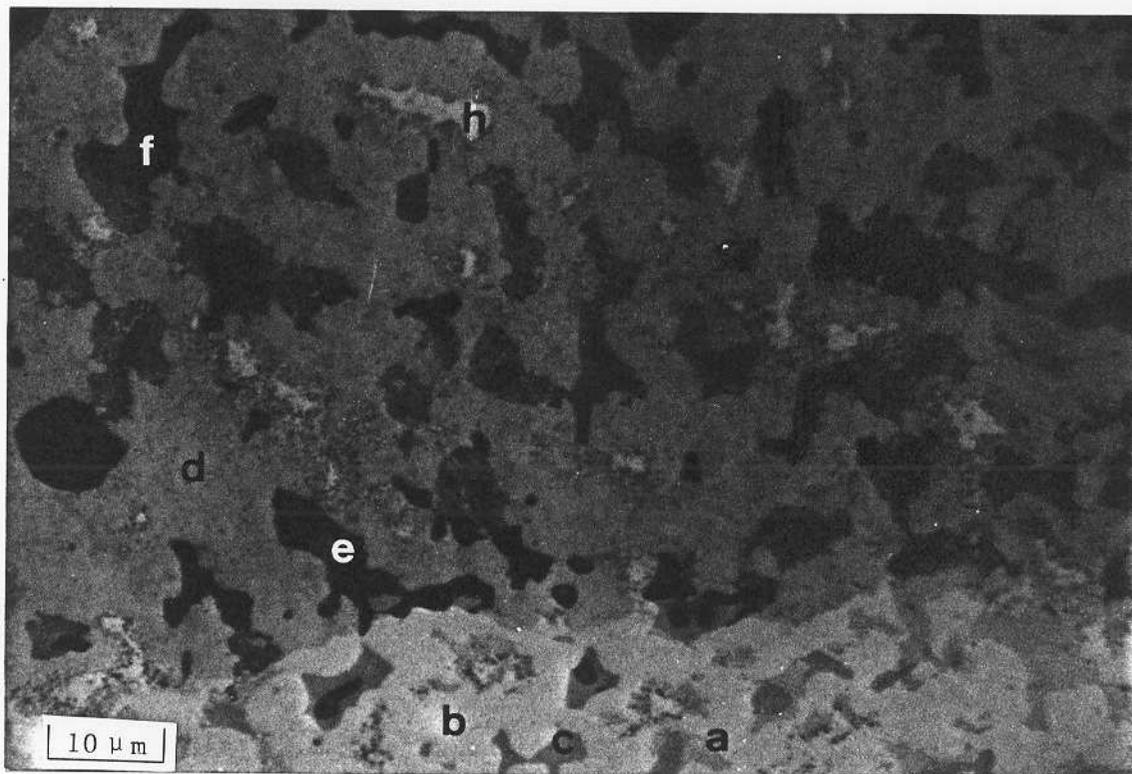


Figura 5.8: Micrografia da amostra Fe₈₅Nd₁₅ (650°C/48h/1mbar O₂) correspondente à região utilizada na microanálise, cujos resultados constam na tabela 5.4. O ponto g corresponde a uma estria situada na borda da amostra e não aparece na micrografia.

Para melhor visualizar o processo de oxidação foram feitos tratamentos térmicos com duração de oito dias, envolvendo um conjunto de amostras como-tratadas com composições variando entre 5 e 85% atômico de Nd.

O mecanismo de oxidação ficou bem evidenciado através de ATM. Para as amostras com porcentagens de 60%, 75% e 85% atômica de Nd, que na condição como tratadas apresentavam somente a fase Fe₁₇Nd₅ (tab 5.1), após 8 dias de tratamento térmico à 650°C e 0.01 mbar de oxigênio, notamos o aparecimento do evento em 60°C correspondente à fase Fe₁₇Nd₂ (tab 5.5). Nas amostras ricas em Fe permanece somente um fraco evento em torno de 150°C,

apesar da análise metalográfica mostrar ainda a presença de uma pequena quantidade das fases iniciais.

COMPOSIÇÃO DA AMOSTRA	TRATAMENTO TÉRMICO
	650°C/8d 10 ⁻² mbarO ₂
Fe ₉₅ Nd ₅	133°C
Fe ₈₅ Nd ₁₅	156°C
Fe ₇₀ Nd ₃₀	232°C
Fe ₄₀ Nd ₆₀	56°C
	232°C
Fe ₂₅ Nd ₇₅	54°C
	232°C
Fe ₁₅ Nd ₈₅	53°C
	232°C

Tabela 5.5: Resultados de ATM para amostras de Fe-Nd como-tratadas, submetidas à oxidação à 650°C/8dias/10⁻²mbar O₂. Com a absorção de oxigênio, nota-se o aparecimento do evento térmico correspondente à fase Fe₁₇Nd₂ nas amostras mais ricas em Nd. Nas mais ricas em Fe, somente um fraco evento em torno de 150°C permanece.

Micrografias dessas ligas mostram os grãos da fase Fe₁₇Nd₅ decompostos em finos precipitados de Fe₁₇Nd₂ e óxido de neodímio (Fig 5.9). Esse mesmo mecanismo foi observado anteriormente em ligas do sistema Fe-Pr [44].

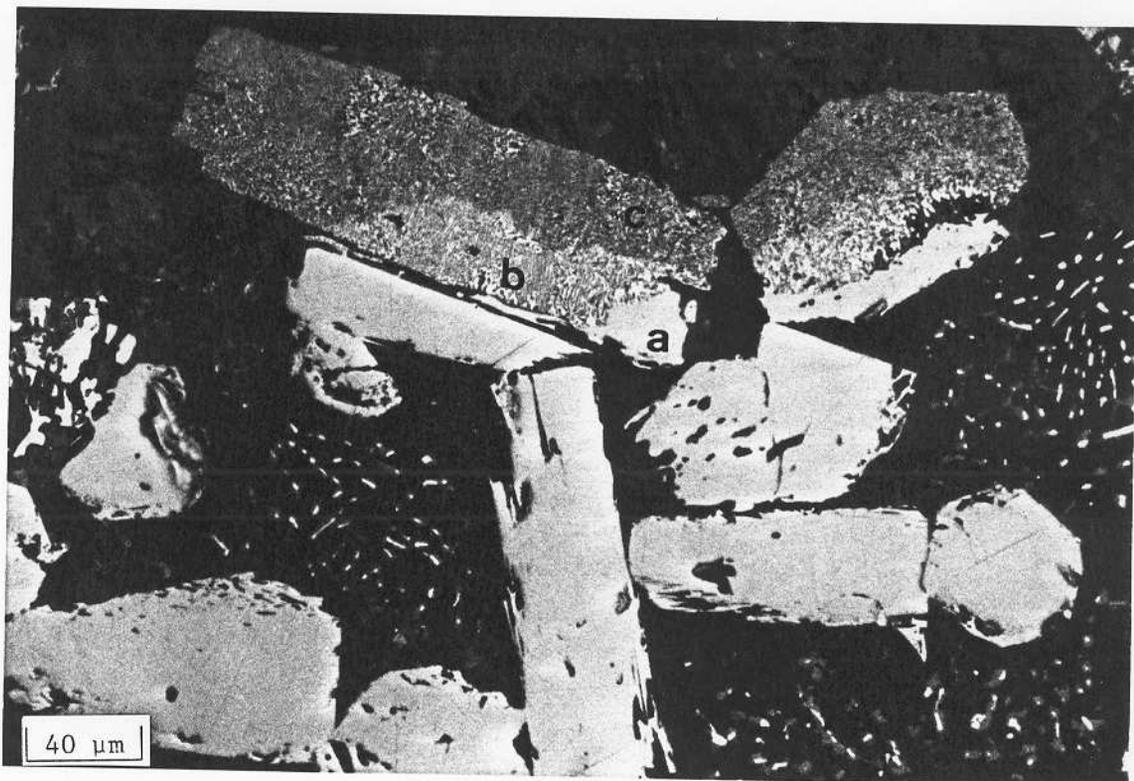


Figura 5.9: Micrografia da liga Fe₄₀Nd₆₀ oxidada à 650°C/8d/10⁻²mbar O₂, mostrando a decomposição da fase Fe₁₇Nd₅. A região a representa uma parte do grão não atingida pela frente de oxidação, as regiões b e c representam dois diferentes estágios de oxidação, onde b está mais adiantado do que c.

Por essas análises verificamos que o oxigênio atua no sentido de consumir o Nd, formando Nd₂O₃. Essa reação desvia a estequiometria dos compostos, causando a precipitação de fases que são mais ricas em Fe. As figuras 5.10 e 5.11 mostram em detalhes as microestruturas características da decomposição das amostras ricas em Fe e ricas em Nd respectivamente. A fase correspondente ao evento observado por ATM em torno de 150°C não pode ser identificada na microestrutura através dos métodos de análise utilizados.

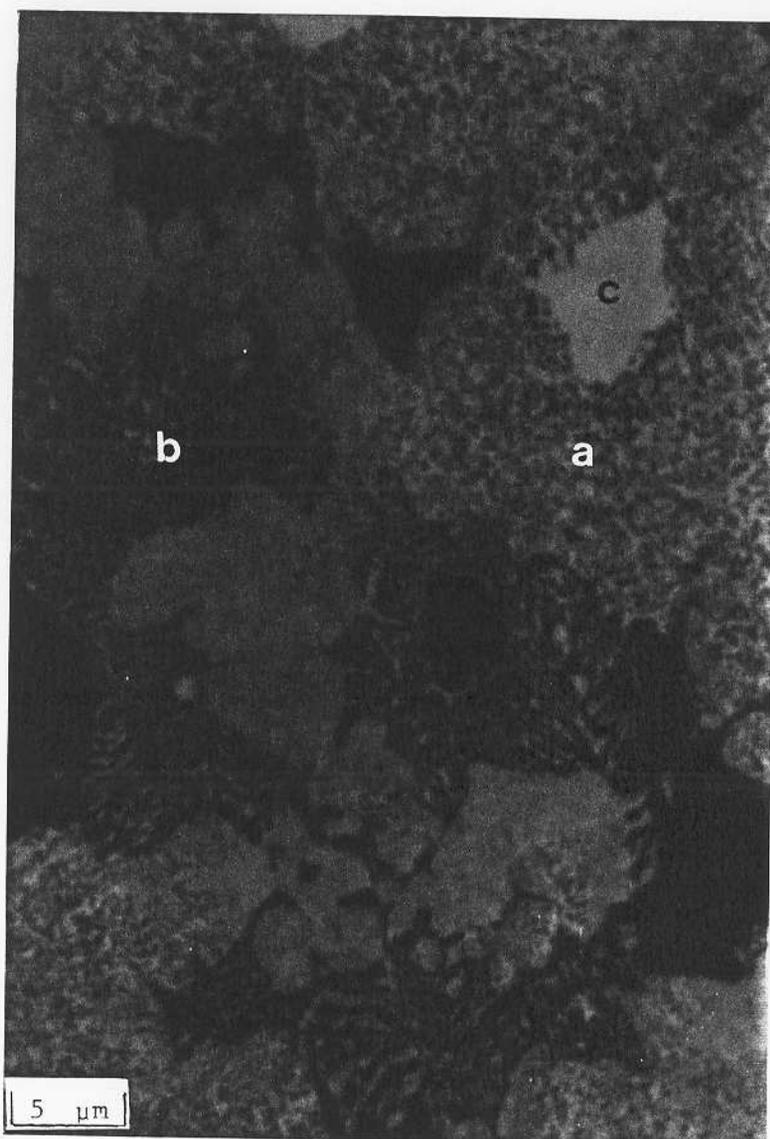


Figura 5.10: Micrografia da liga Fe₈₅Nd₁₅ oxidada à 650°C/8dias/10⁻²mbar O₂. A entrada de oxigênio provoca a precipitação de finos grãos de óxido sobre a matriz formada pela fase Fe₁₇Nd₂ (a). A fase com estrutura reticulada corresponde à Fe₁₇Nd₅ (b). Para longos períodos de oxidação, podemos notar o crescimento dos grãos de Fe (c). A microestrutura apresentada é característica das ligas ricas em Fe.

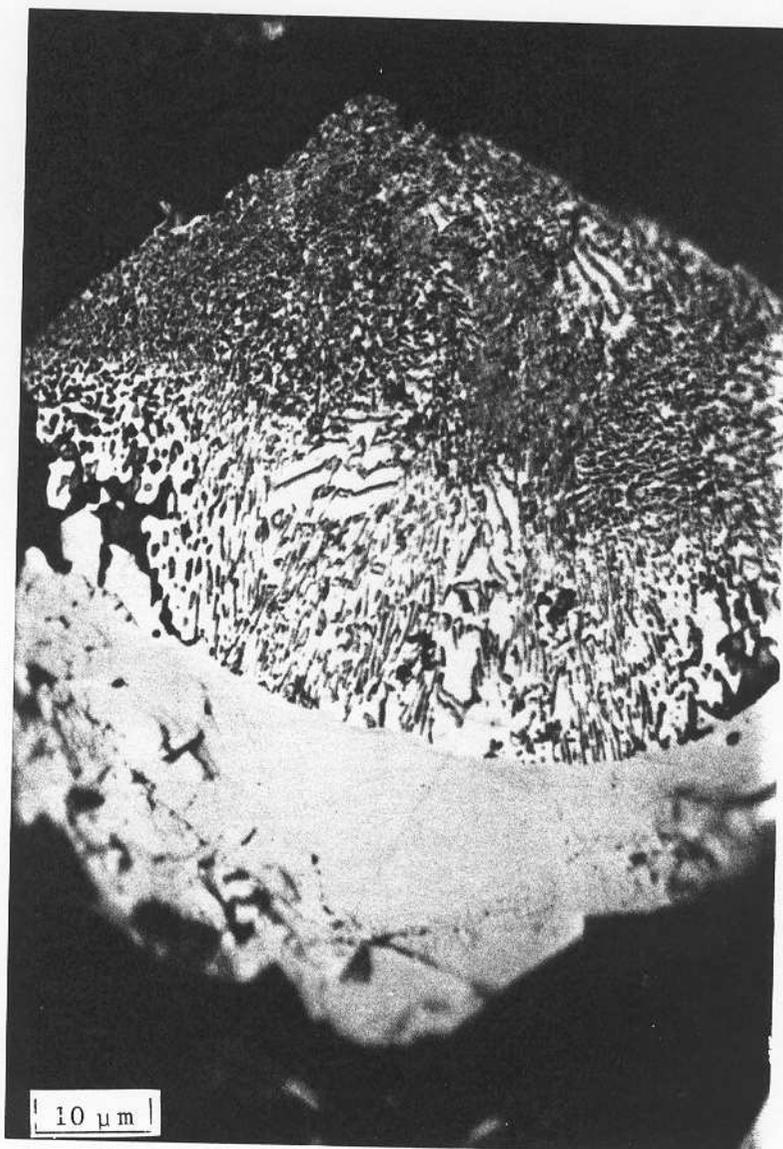


Figura 5.11: Micrografia da liga Fe₁₅Nd₈₅ oxidada à 650°C/8dias/10⁻²mbar O₂. A matriz, formada por Nd, é transformada em Nd₂O₃ e a fase Fe₁₇Nd₅ é decomposta em precipitados de Fe e óxido. Na micrografia acima podemos observar a frente de oxidação penetrando em um grão da fase Fe₁₇Nd₅. A microestrutura apresentada é característica das ligas ricas em Nd.

Absorção de Oxigênio

Após os experimentos de oxidação as amostras eram pesadas para verificarmos a quantidade em massa de oxigênio absorvido (Fig 5.12). Os resultados revelaram a ocorrência de um máximo para a liga de composição 30% atômico de Nd. Para relacionarmos a absorção com as fases do sistema Fe-Nd, fizemos o cálculo das quantidades relativas das fases presentes em cada liga através do diagrama de equilíbrio. Comparando os resultados (tab 5.6) com a curva de absorção da figura 5.12, vemos que quanto maior a proporção da fase $Fe_{17}Nd_5$ maior é a absorção da liga. Um outro fator a ser notado é que ligas contendo praticamente a mesma proporção dessa fase, uma situada no lado rico em Fe ($Fe_{85}Nd_{15}$) e a outra no lado rico em Nd ($Fe_{25}Nd_{75}$), absorvem aproximadamente a mesma quantidade.

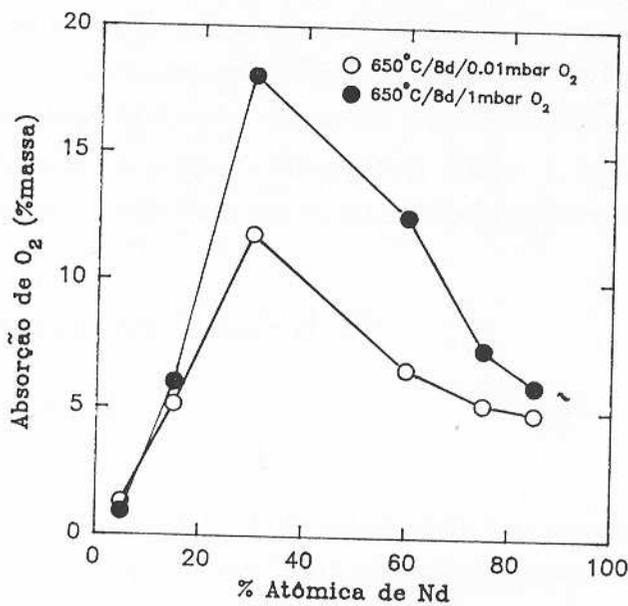


Figura 5.12: Curva de absorção de oxigênio com a composição da liga. As curvas apresentam um mesmo comportamento para diferentes pressões de oxigênio, com a formação de um máximo de absorção para a liga com composição 30% atômico de Nd.

FASES	COMPOSICÃO DA AMOSTRA					
	Fe ₉₅ Nd ₅	Fe ₈₅ Nd ₁₅	Fe ₇₀ Nd ₃₀	Fe ₄₀ Nd ₆₀	Fe ₂₅ Nd ₇₅	Fe ₁₅ Nd ₈₅
Fe	52.5%					
Fe ₁₇ Nd ₂	47.5%	63.4%				
Fe ₁₇ Nd ₅		36.6%	90.6%	51.8%	32.4%	19.4%
Nd			9.4%	48.2%	67.6%	80.6

Tabela 5.6: Porcentagem das fases contidas em cada liga segundo o diagrama de equilíbrio.

Esses fatores indicam que a fase Fe₁₇Nd₅ é a grande responsável pela absorção de oxigênio nessas ligas e, portanto, a que possui maior coeficiente de difusão para esse gás. Embora essa afirmação pareça contraditória quando observamos que a fronteira de difusão é praticamente homogênea em toda a amostra, devemos lembrar que essas são policristalinas e que os grãos também estão distribuídos de maneira homogênea. Assim, o coeficiente de difusão da amostra como um todo deve ser controlado pela etapa mais lenta do processo.

5.2 Sistema Fe-Nd-O

Ligas ricas em Fe

Durante a fusão de ligas ternárias com composições ricas em Fe, observamos a formação de um "gap" de miscibilidade no estado líquido, fazendo com que as amostras como fundidas apresentassem uma separação clara entre uma parte rica em óxidos e outra contendo essencialmente fases metálicas (Fig 5.13). Na literatura encontramos que o produto da cristalização da parte rica em óxidos é basicamente a perovisquita FeNdO₃ [39] e que a parte metálica cristaliza formando fases binárias e ternárias. A análise

metalográfica da porção rica em óxidos revela ainda a presença do óxido de ferro Fe_2O_3 , caracterizada pela coloração tipicamente avermelhada desse composto.

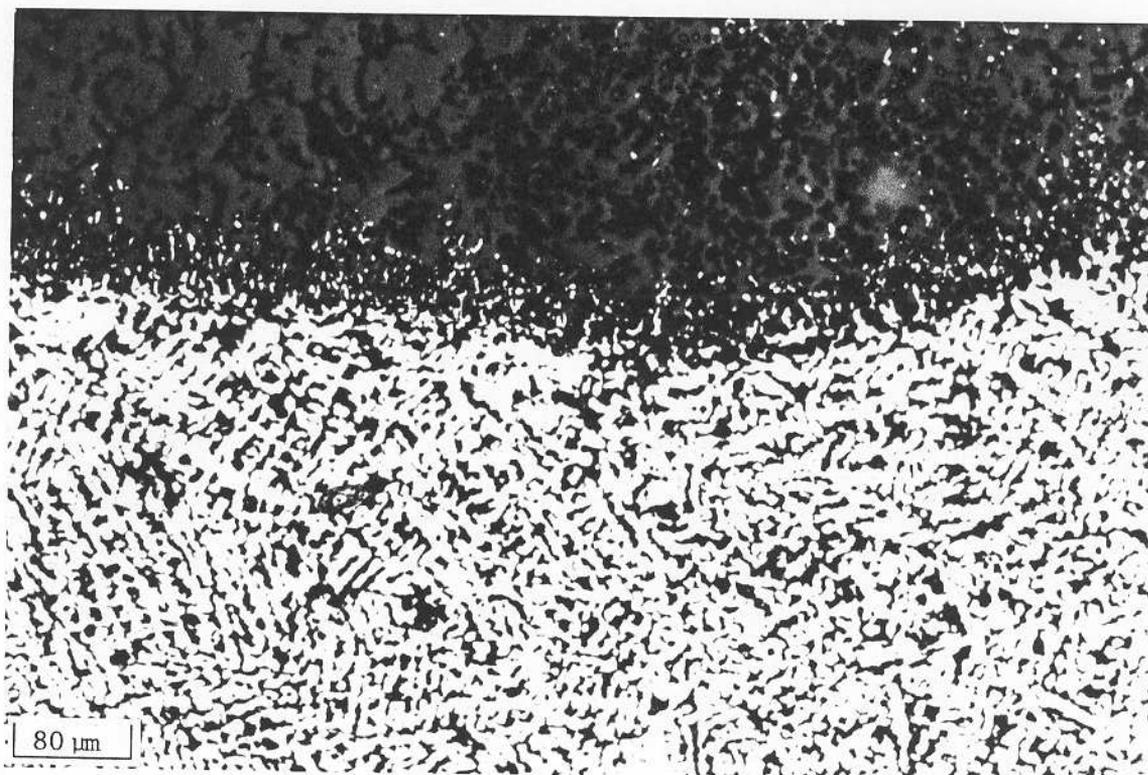


Figura 5.13: Micrografia da liga $\text{Fe}_{69}\text{Nd}_{29}\text{O}_2$, destacando a presença do "gap" de miscibilidade. A faixa escura é rica em óxido, constituída basicamente por FeNdO_3 e um pouco de Fe_2O_3 . A faixa clara é rica em fases metálicas.

Para melhor definirmos a posição desse "gap" de miscibilidade, que tem sua origem no sistema binário Fe-O (Fig 3.2), várias amostras foram preparadas. Os resultados obtidos, representados na figura 5.14, revelam que ele penetra profundamente no sistema ternário, impedindo a fusão homogênea de ligas com composições que estejam no seu interior. Essas ligas sofrem grande perda de massa durante a fusão. Assim, impondo um limite máximo para a perda em 2%, selecionamos 4 delas para uma análise mais detalhada.

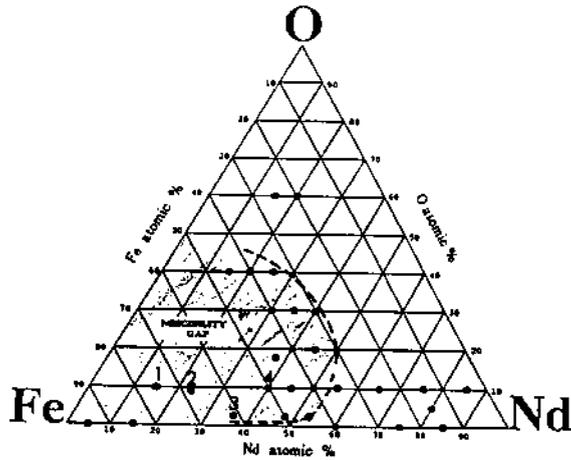


Figura 5.14: Esquema do diagrama Fe-Nd-O mostrando as ligas que foram fundidas e os limites do "gap" de miscibilidade representados pela linha tracejada. As ligas no interior de "gap", selecionadas para a análise são as numeradas de 1 a 4.

Resultados de ATM para as ligas como-fundidas mostram a presença da fase binária $Fe_{17}Nd_2$ em todas as amostras, e do evento térmico em $T \approx 160^\circ C$ nas amostras $Fe_{69}Nd_{29}O_2$ e $Fe_{50}Nd_{40}O_{10}$ (tab 5.7). Um tratamento térmico a $600^\circ C$ durante 30 dias dissolve o evento em $T \approx 160^\circ C$, precipitando a fase $Fe_{17}Nd_5$ e, na liga $Fe_{50}Nd_{40}O_{10}$, a fase com $T_c \approx 200^\circ C$.

T.T.	AMOSTRA			
	$Fe_{75}Nd_{15}O_{10}$	$Fe_{68}Nd_{23}O_9$	$Fe_{69}Nd_{29}O_2$	$Fe_{50}Nd_{40}O_{10}$
como fundida	$62^\circ C$	$63^\circ C$	$62^\circ C$ $160^\circ C$	$63^\circ C$ $155^\circ C$
$600^\circ C$ 30d	$62^\circ C$	—	$65^\circ C$ $232^\circ C$	$60^\circ C$ $205^\circ C$ $235^\circ C$

Tabela 5.7: Resultados de ATM para ligas de Fe-Nd-O situadas no interior de "gap" de miscibilidade. A ATM da liga $Fe_{69}Nd_{29}O_2$ como-tratada não foi realizada devido à insuficiência de peso.

A análise microestrutural das ligas $\text{Fe}_{69}\text{Nd}_{29}\text{O}_2$ e $\text{Fe}_{50}\text{Nd}_{40}\text{O}_{10}$ como-fundidas, revelou grãos da $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ e uma região intergranular rica em Nd com a presença de finas estruturas lamelares (Fig 5.15).

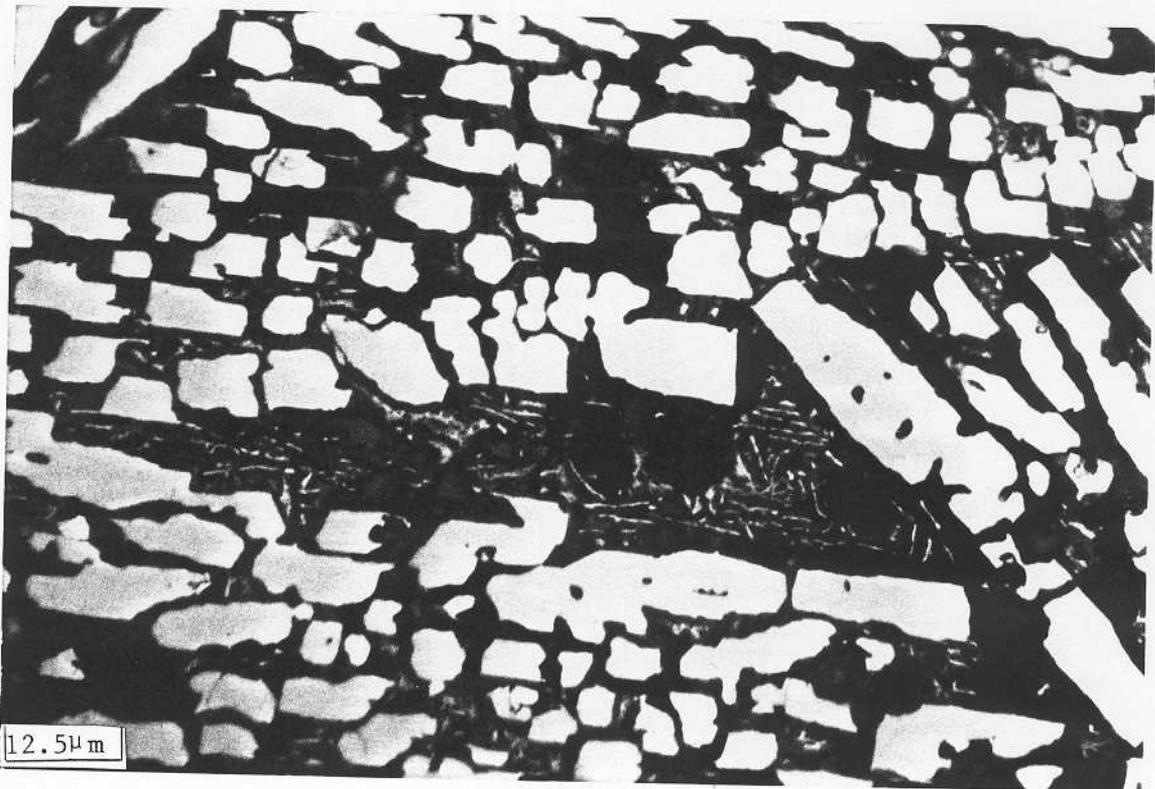


Figura 5.15: Micrografia da liga $\text{Fe}_{50}\text{Nd}_{40}\text{O}_{10}$ como-fundida.

Após o tratamento térmico de 30 dias, as alterações na microestrutura são marcadas pela nucleação e crescimento da fase $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$, às custas de um consumo da fase $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$, que aparece com estrutura globular. As lamelas antes presentes na região intergranular, não são mais notadas na microestrutura (Fig 5.16).

Quanto aos eventos térmicos em 160°C e 205°C, os métodos de análise utilizados não foram suficientes para que pudéssemos identificar na microestrutura as fases correspondentes aos mesmos.

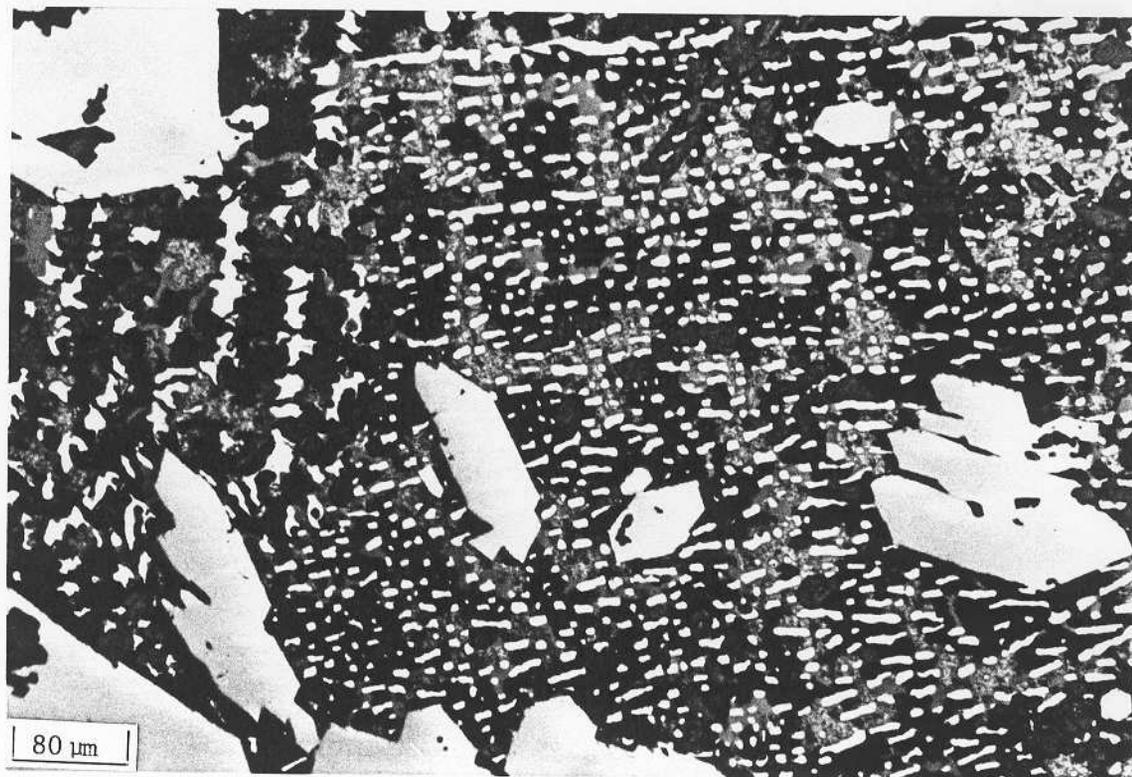


Figura 5.16: Micrografia da liga Fe₅₀Nd₄₀O₁₀ tratada à 600°C/30d.

A análise metalográfica da liga Fe₇₅Nd₁₅O₁₀ como-tratada, revela uma microestrutura trifásica constituída de Fe primário, Fe₁₇Nd₂ e uma terceira fase na região intergranular. Com o tratamento térmico, a parte metálica e a rica em óxidos funcionam como um par de difusão revelando um comportamento semelhante ao da liga Fe₉₅Nd₅ frente à oxidação (Fig 5.17). Isso é uma indicação de que a fase na região intergranular corresponde ao composto

Fe_yNd_x com $x \approx 1.2y$, encontrado nas ligas binárias ricas em Fe.

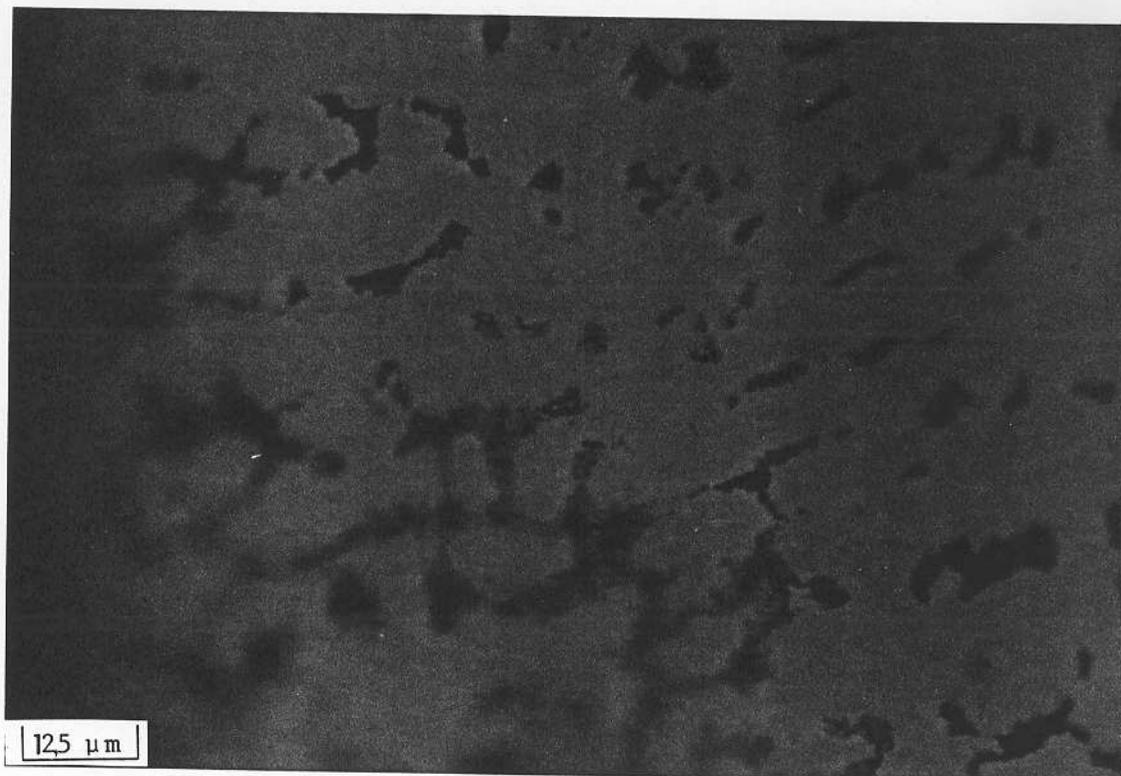


Figura 5.17: Micrografia da liga $\text{Fe}_{75}\text{Nd}_{15}\text{O}_{10}$ $650^\circ\text{C}/30\text{d}$. A microestrutura desenvolvida é semelhante à da liga $\text{Fe}_{95}\text{Nd}_5$ frente à oxidação.

Na amostra $\text{Fe}_{68}\text{Nd}_{23}\text{O}_9$ como tratada-observamos a presença de uma fase com microestrutura reticulada muito semelhante à encontrada para a fase $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$ na camada de oxidação da liga $\text{Fe}_{85}\text{Nd}_{15}$ (Fig 5.18). No entanto a confirmação das fases presentes através de ATM não pode ser feita devido à pequena quantidade de amostra disponível.

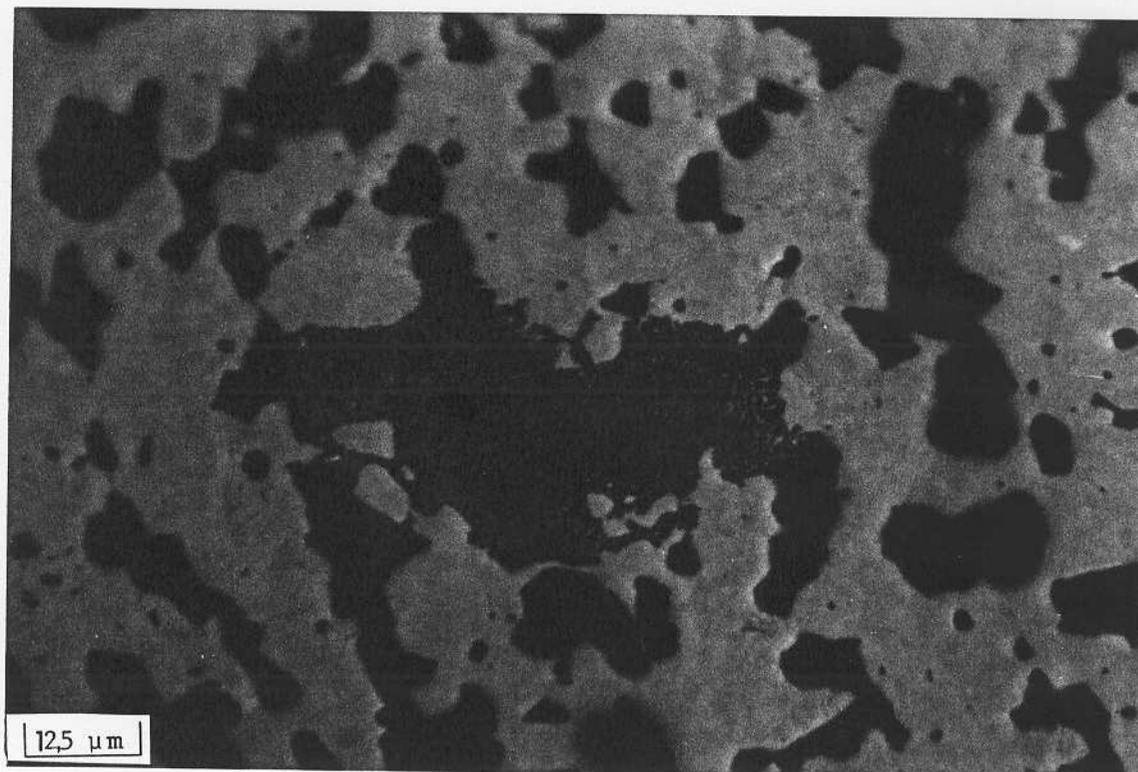


Figura 5.18: Micrografia da liga $\text{Fe}_{68}\text{Nd}_{23}\text{O}_9$ $650^\circ\text{C}/30\text{d}$. A fase com estrutura reticulada é semelhante à desenvolvida pela fase $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$ na camada de oxidação da liga $\text{Fe}_{85}\text{Nd}_{15}$.

Nas amostras como-tratadas notamos que a fase $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ continua existindo em grande quantidade mesmo naquelas mais ricas em Nd. Essa é uma indicação de que a presença de oxigênio desloca o equilíbrio de fases, com relação ao sistema binário, para o lado rico em Fe. Para reforçar essa hipótese, observamos que na amostra $\text{Fe}_{75}\text{Nd}_{15}\text{O}_{10}$ a fase $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$ não se forma após o tratamento térmico de 30 dias, contrastando com os resultados obtidos para a liga binária com a mesma porcentagem atômica de Nd, $\text{Fe}_{85}\text{Nd}_{15}$ (tab 5.1).

Ligas próximas ao eutético binário

As amostras ternárias com composições próximas à do eutético binário apresentaram uma microestrutura de fusão composta por precipitados primários e o eutético com diferentes morfologias, algumas ocorrendo simultaneamente na mesma amostra.

Para a liga $\text{Fe}_{25}\text{Nd}_{65}\text{O}_{10}$ os precipitados primários correspondem às fases $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ e Nd_2O_3 e o eutético mostra claramente três diferentes morfologias (Fig 5.20.a). Resultados de ATM apontam a presença de uma pequena quantidade da fase P_1 , metaestável para o sistema binário Fe-Nd, com $T_c = 246^\circ\text{C}$ e composição desconhecida. Dois outros eventos em 110°C e 158°C são também registrados (tab 5.8).

AMOSTRA	TRATAMENTO TÉRMICO					
	CF	0.5 h	1 h	2 h	24 h	30 d
$\text{Fe}_{25}\text{Nd}_{65}\text{O}_{10}$	59°C	55°C	55°C	54°C	55°C	
	110°C	93°C	105°C	110°C	110°C	
	158°C	108°C				225°C
	248°C					232°C
$\text{Fe}_{15}\text{Nd}_{75}\text{O}_{10}$		57°C	57°C	58°C	56°C	
		177°C	172°C			223°C
	247°C	265°C	248°C		232°C	233°C
$\text{Fe}_5\text{Nd}_{85}\text{O}_{10}$		58°C	57°C	54°C		
		169°C	170°C	166°C		221°C
	245°C	247°C	251°C		231°C	233°C

Tabela 5.8: Resultados de ATM para ligas de Fe-Nd-O com composições próximas à do eutético binário.

A coercividade dessa liga é bastante baixa (Fig 5.19), da mesma forma que nas ligas binárias hipoeutéticas [31] [7]. Nas ligas binárias, a baixa coercividade está relacionada com a presença da fase $Fe_{17}Nd_2$ e das diferentes morfologias apresentadas pela fase P_1 . Nas ligas ternárias, temos ainda a formação de duas fases magneticamente ordenadas com temperaturas de Curie em $110^\circ C$ e $158^\circ C$.

Tratamentos térmicos de curta duração provocaram sensíveis modificações na microestrutura dessa liga (Fig 5.20). Após 0.5h de tratamento a $600^\circ C$, a fase P_1 não é mais observada por ATM, permanecendo somente as fases $Fe_{17}Nd_2$ e as duas fases com temperaturas de Curie em $110^\circ C$ e $158^\circ C$. Essas fases são metaestáveis, pois sob tratamentos de longa duração são dissolvidas, estabilizando a fase $Fe_{17}Nd_5$ e uma outra com $T_c \approx 220^\circ C$ (tab 5.8). A coercividade acompanha as alterações na microestrutura, diminuindo com o tempo de tratamento (Fig 5.19).

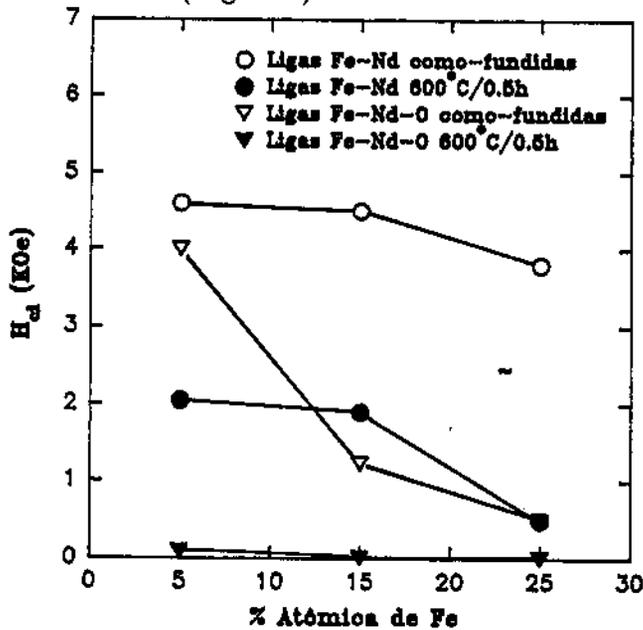


Figura 5.19: Medidas de coercividade para ligas de Fe-Nd e Fe-Nd-O com composições próximas à do eutético binário. Todas as ligas ternárias possuem 10% atômico de oxigênio. Os dados relativos ao sistema binário foram obtidos da referência [8].

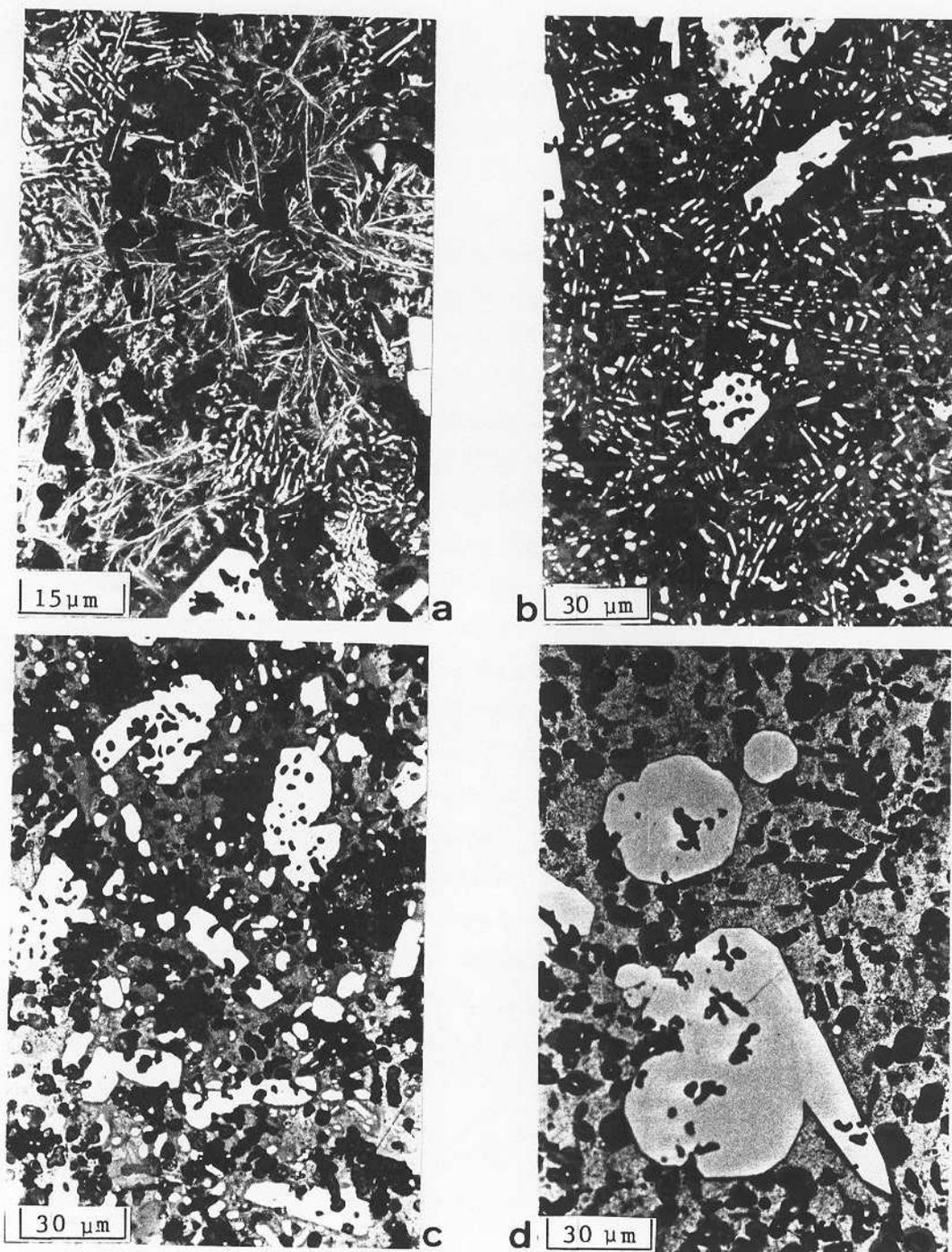


Figura 5.20: Micrografias da liga Fe₂₅Nd₆₅O₁₀ : a) como- fundida, b) 600°C/0.5h, c) 600°C/24h, d) 600°C/30d.

Para as ligas $\text{Fe}_{15}\text{Nd}_{75}\text{O}_{10}$ e $\text{Fe}_5\text{Nd}_{85}\text{O}_{10}$ os precipitados primários são Nd e Nd_2O_3 , e o eutético apresenta somente uma morfologia (Fig 5.21.a). Na ATM o evento correspondente à fase P_1 é caracterizado por um pico Hopkinson. A coercividade dessas ligas, assim como em ligas binárias hipereutéticas, é bastante alta, e está associada à presença de pequenos grãos de P_1 .

Tratamentos térmicos de curta duração provocam alterações na microestrutura. A ATM mostra a precipitação da fase $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ e da fase com $T_c \approx 170^\circ\text{C}$. Na microestrutura observamos que a fase P_1 passa de uma morfologia globular no estado como-fundida, para uma morfologia de "agulhas" após 0.5h de tratamento (Fig 5.21.a e 5.21.b). Essas alterações são acompanhadas por uma queda acentuada na coercividade (Fig 5.19). Para tratamentos térmicos de 24h, essas fases são totalmente consumidas, estabilizando a fase $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$. Após 30 dias de tratamento a fase com $T_c \approx 220^\circ\text{C}$ também é estabilizada. Esse comportamento é similar ao observado para amostras binárias na vizinhança do ponto eutético, submetidas à tratamentos térmicos sob as mesmas condições [31] [7].

Na figura 5.19, quando comparamos os valores da coercividade em ligas ternárias e binárias com a mesma porcentagem atômica de Nd, notamos que o decréscimo desse valor com o tempo de tratamento térmico é mais acentuado para o caso das amostras ternárias. Esse fato está associado ao surgimento das fases metaestáveis com temperaturas de Curie em torno de 100°C e 160°C para pequenos tempos de tratamento, e também à estabilização da fase com $T_c \approx 220^\circ\text{C}$ para longos períodos de tratamento. Isso mostra que as fases encontradas são magneticamente moles, o que facilita a nucleação de domínios reversos.

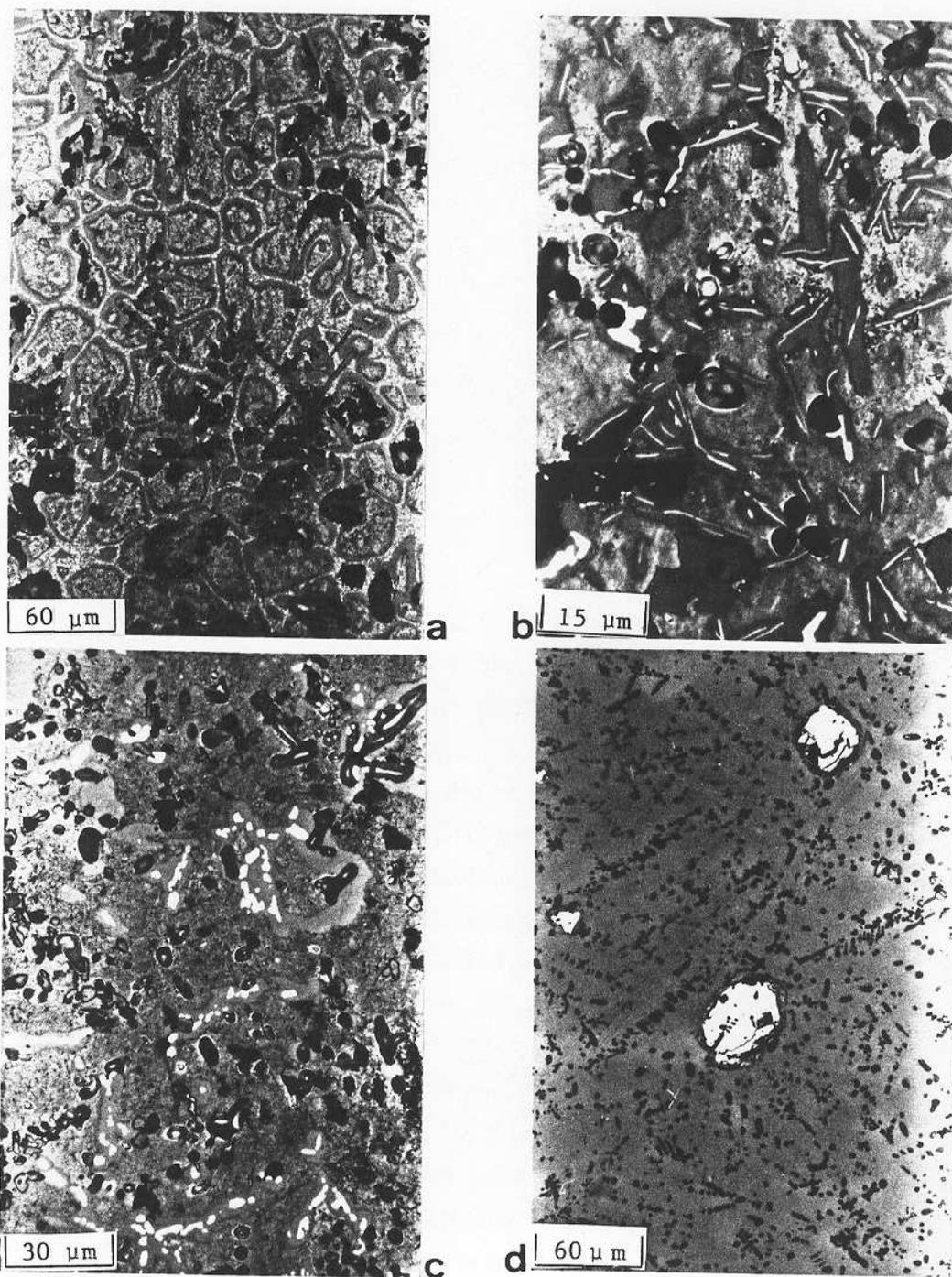


Figura 5.21: Micrografias da liga Fe₅Nd₈₅O₁₀ : a) como-fundida, b) 600°C/0.5h, c) 600°C/24h, d) 600°C/30d.

Capítulo 6

Conclusões

Sistemas Fe-Nd

As amostras submetidas à oxidação controlada apresentaram um comportamento típico observado em pares de difusão [40]. Em todos os casos ocorre a formação de uma camada de material oxidado a partir da superfície da amostra e penetrando para seu interior.

A difusão de oxigênio à 650°C nas condições de pressão utilizadas, não ocorre preferencialmente por contornos de grãos, mas sim no volume da amostra de forma substitucional, deslocando os átomos da rede.

Para tratamentos térmicos em atmosfera oxidante com duração de até 48 horas, a ATM das amostras $\text{Fe}_{85}\text{Nd}_{15}$ e $\text{Fe}_{70}\text{Nd}_{30}$ mostrou a ocorrência de eventos em torno de 100°C e 200°C. A análise metalográfica já apresenta indícios do mecanismo de decomposição das fases. Para a amostra $\text{Fe}_{70}\text{Nd}_{30}$ a região intergranular rica em Nd é transformada em Nd_2O_3 com a entrada do gás. Na amostra $\text{Fe}_{85}\text{Nd}_{15}$ os grãos correspondentes à fase $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$ apresentam uma microestrutura reticulada caracterizando a decomposição. Em ambas as amostras observamos a presença de pequenas estrias de Fe. As fases relacionadas aos eventos térmicos em 100°C e 200°C registradas através de ATM não foram identificadas na microestrutura.

Para os tratamentos térmicos com duração de 8 dias, a ATM revela a decomposição da fase $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$ em $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ e Nd_2O_3 , como observado por metalografia. Nas amostras ricas em Fe a fase $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ também se decompõe precipitando Fe, Nd_2O_3 e uma fase com $T_c \approx 150^\circ\text{C}$.

Através dos métodos de análise utilizados, não foi possível relacionar os eventos térmicos observados por ATM em 100°C , 160°C e 200°C , às fases presentes na microestrutura das ligas.

A análise da absorção de oxigênio com a composição das amostras indica que as maiores absorções estão relacionadas à presença da fase $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$.

Sistema Fe-Nd-O

Nas ligas ricas em Fe, a existência de um gap de miscibilidade no estado líquido provoca a separação entre uma porção da amostra rica em óxidos e outra contendo fases metálicas. Nesse caso, o equilíbrio de fases com relação ao sistema binário, é deslocado para o lado do diagrama rico em Fe.

Duas fases estabilizadas por oxigênio são encontradas nessas amostras, sendo uma metaestável com temperatura de Curie em torno de 160°C e outra estável com $T_c \approx 200^\circ\text{C}$.

As amostras com composições próximas à do eutético binário apresentaram uma microestrutura de fusão composta por fases metálicas entremeadas por óxido de neodímio.

A ATM indica a formação de fases metaestáveis com temperaturas de Curie em torno de 100°C e 160°C , que sob tratamentos térmicos são dissolvidas precipitando a fase estável com $T_c \approx 220^\circ\text{C}$. Tais tratamentos alteram drasticamente a microestrutura dessas ligas.

A mudança na microestrutura é acompanhada por alterações na coercividade de forma análoga ao que acontece em ligas binárias hipo e hiper-eutéticas. Nas ligas ternárias, no entanto, a queda na coercividade é mais sensível, indicando que as fases encontradas são magneticamente moles.

Lista de Figuras

2.1	Curva de Histerese	6
2.2	Dependência da Magnetização com a Temperatura para Materiais Ferromagnéticos.	7
3.1	Diagrama de Fase Fe-Nd	10
3.2	Diagrama de Fase Fe-O	12
3.3	Diagrama de Fase Nd-O	13
3.4	Diagrama de Fase Fe-Nd-O	15
4.1	Forno a Arco.	18
4.2	Perfil de Temperatura na Câmara de Oxidação.	21
4.3	Estação de Oxidação.	22
4.4	Transformador.	24
4.5	Bobina com Núcleo Magnético.	24
4.6	Diagrama de Blocos do Sistema de ATM.	26
4.7	Porta-Amostra do Equipamento de ATM.	27
4.8	Equipamento de Análise Termomagnética AC.	29
5.1	Micrografias das Ligas de Fe-Nd Como-Tratadas.	34
5.2	Regra de Ostwald.	35
5.3	Diagramas de Fases Co-Nd e Ni-Nd.	36
5.4	Oxidação da Liga Fe ₇₀ Nd ₃₀	38
5.5	Camada de Oxidação da Amostra Fe ₈₅ Nd ₁₅	39
5.6	Oxidação da Liga Fe ₈₅ Nd ₁₅	40

5.7	Micrografia da Amostra Fe ₇₀ Nd ₃₀ Utilizada na MAE.	42
5.8	Micrografia da Amostra Fe ₈₅ Nd ₁₅ Utilizada na MAE.	44
5.9	Micrografia da Liga Fe ₄₀ Nd ₆₀ Oxidada.	46
5.10	Micrografia da Liga Fe ₈₅ Nd ₁₅ Oxidada.	47
5.11	Micrografia da Liga Fe ₁₅ Nd ₈₅ Oxidada.	48
5.12	Curva de Absorção de Oxigênio.	49
5.13	"Gap" de Miscibilidade	51
5.14	Esquema do Diagrama Fe-Nd-O	52
5.15	Micrografia da Liga Fe ₅₀ Nd ₄₀ O ₁₀ Como-Fundida.	53
5.16	Micrografia da Liga Fe ₅₀ Nd ₄₀ O ₁₀ Como-Tratada.	54
5.17	Micrografia da Liga Fe ₇₅ Nd ₁₅ O ₁₀ Como-Tratada.	55
5.18	Micrografia da Liga Fe ₆₈ Nd ₂₃ O ₉ Como-Tratada	56
5.19	Medidas de Coercividade para Ligas de Fe-Nd e Fe-Nd-O.	58
5.20	Micrografias da Liga Fe ₂₅ Nd ₆₅ O ₁₀	59
5.21	Micrografias da Liga Fe ₅ Nd ₈₅ O ₁₀	61

Bibliografia

- [1] G.Y.Chin, S.Sibler, J.C.Belts, T.D.Schabath, F.E.Werner, and D.L.Martin. *IEEE Trans. Magn.* **MAG-15**,1685 (1979).
- [2] M.Sagawa, S.Fujimura, N.Togawa, H.Yamamoto, and Y.Matsuura. *J. Appl. Phys.* **55** (6),2083 (1984).
- [3] J.J.Croat, J.F.Herbst, R.W.Lee, and F.E.Pinkerton. *J. Appl. Phys.* **55** (6),2078 (1984).
- [4] F.J.G.Landgraf, G.Schneider, V.Villas-Boas, and F.P.Missel. *J. Less-Common Met.* **163**,209 (1990).
- [5] H.H.Stadeimaier, G.Schneider, and E-Th.Henig. *Proc. Hard and Soft Magn. Mat. Symp - ASM* (1987).
- [6] E-Th.Henig, G.Schneider, and H.H.Stadelmaier. *Z. Metallkde* **78** (11),818 (1987).
- [7] F.A.O.Cabral and S.Gama. *J. Less-Common Met.* **167**,31 (1990).
- [8] F.A.O.Cabral. Tese de Doutorado, *Relações de Fase e Propriedades Magnéticas nos Sistemas Fe-R e Fe-R-B (R = Nd,Pr)*, UNICAMP (1991).
- [9] J.L.Sanches Llamazares, F.Lecabue, F.Bolzoni, R.Panizzieri, and X.R.Hua. *J. Magn. Magn. Mat.* **84**, 1&2,79 (1990).

- [10] W.Tang, S.Zhou, and R.Wang. *J. Appl. Phys.* **64** (10),5516 (1988).
- [11] R.Ramesh, J.K.Chen, and G.Thomas. *J. Appl. Phys.* **61** (8),2993 (1987).
- [12] J.Fidler. *IEEE Trans. on Mag.* **MAG-21**,1955 (1985).
- [13] K.Hiraga, M.Hirabayashi, M.Sagawa, and Y.Matsuura. *Jap. J. Appl. Phys.* **24** (6),699 (1985).
- [14] S.Liu, K.J.Strnat, and H.F.Mildrum. *Proc. 6th Int.Workshop on Rare Earth-Cobalt Permanent Magnets* (1982).
- [15] Hu Bo-Ping, J.M.D.Coe, C.J.Cardem, and E.J.Devlin I.R.Harris. *J. Less-Com. Met.* **144**,L-29 (1988).
- [16] J.Fiedler. *Proc. 5th Symp. on Magn. Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys* (1987).
- [17] J.Jacobson and A.Kim. *J. Appl. Phys.* **61** (8),3763 (1987).
- [18] A.S.Kim. *J. Appl. Phys.* **64** (10),5571 (1988).
- [19] C.N.Christodoulou, J.Schlup, and G.C.Hadjipanayis. *J. Appl. Phys.* **61** (8),3760 (1987).
- [20] B.Grieb, K.G.Knoch, E-Th.Henig, and G.Petzow. *Rare Earth Permanent Magnets*. Elsevier Science Publisher (1989).
- [21] K.Kumar. *J. Appl. Phys.* **63** (6),R13 (1988).
- [22] V.F.Terekhova, E.V.Maslova, and Ye.M.Savitsky. *Russ. Metall* **6**,50 (1965).
- [23] O.Kubaschewski. *Iron Binary Phase Diagram*. Springer-Verlag (1982).
- [24] O.Johnson, D.H.Hood, G.S.Smith, and A.E.Ray. *Acta Cryst.* **B24**,274 (1968).

- [25] H.H.Stadelmaier, N.A.Elmasry, N.C.Liu, and S.F.Cheng. *Mat.Letters* **2**,411 (1984).
- [26] K.H.Buschow, D.B.De Mooij, and H.M.Van Noort. *Phil. J. Res.* **40**,227 (1985).
- [27] Y.Matsuura, S.Hirosawa, S.Fujimura, M.Sagawa, and K.Osamura. *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**,625 (1985).
- [28] G.Schneider, E-Th.Henig, G.Petzow, and H.H.Stadelmaier. *Z. Metallkunde* **78**,694 (1987).
- [29] J.F.Cannon, D.L.Robertson, and H.T.Hall. *Mat. Res. Bull.* **7**,5 (1972).
- [30] H.H.Stadelmaier, G.Schneider, and M.Ellmer. *J. Less-Com. Met.* **115**,L-11 (1986).
- [31] G.Schneider, G.Martinek, H.H.Stadelmaier, and G.Petzow. *Mat. Letter* **7**,215 (1988).
- [32] A.Tsoukatos, J.Strzeszewski, and G.C.Hadjipanayis. *J. Appl. Phys.* **64**,5971 (1988).
- [33] G.Schneider, F.J.G.Landgraf, V.Villas-Boas, G.H.Bezerra, and F.P.Missel. *Mat. Letter* **8**,472 (1989).
- [34] J.M.Moreau, L.Paccard, J.P.Nozieres, F.P.Missel, G.Schneider, and V.Villas-Boas. *J.Less-Com. Met.* **163**,245 (1990).
- [35] T.B.Massalski. *Binary Phase Alloys Diagrams.* ASM Metals Park (1987).
- [36] M.Marezio, J.P.Remeika, and P.D.Dernier. *Acta Cryst.* **B26**,2008 (1979).
- [37] G.P.Espinosa. *J. Chem. Phys.* **37**,2344 (1962).
- [38] M.P.Dariel and M.R.Pickus. *J. Less-Com. Met.* **50**,125 (1976).

- [39] G.Schneider, E-Th.Henig, Petzow G, and H.H.Stadelmaier. *Proc. 5th Symp. on Magn. Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys*, Bad Soden, FRG (1987).
- [40] F.N.Rhines. *Phase Diagrams in Metallurgy*. Mc Graw-Hill (1956).
- [41] S.Chikazumi. *Physics of Magnetism*. John Wiley & Sons (1964).
- [42] A.F.Padilha and F.Ambrozio Fq. *Técnicas de Análise Microestrutural*. Hemus (1985).
- [43] L.S.Darken and R.W.Gurry. *Physical Chemistry of Metals*. McGraw-Hill Book Company (1953).
- [44] F.A.O.Cabral and S.Gama. *IEEE Trans. Magn. Magn.* **26** (5),1930 (1990).